

ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»

**HIGH RESOLUTION
NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY**

Vol. 1

Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H.

PERGAMON PRESS, OXFORD, 1965

Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф

СПЕКТРОСКОПИЯ
ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА
ВЫСОКОГО
РАЗРЕШЕНИЯ

Том 1

Перевод с английского

Б. А. КВАСОВА, канд. физ.-мат. наук Ю. С. КОНСТАНТИНОВА,
канд. хим. наук Ю. А. УСТЫНЮКА, канд. физ.-мат. наук Э. И. ФЕДИНА

Под редакцией

канд. физ.-мат. наук В. Ф. БЫСТРОВА
и доктора хим. наук проф. Ю. Н. ШЕЙНКЕРА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» • МОСКВА • 1968

Двухтомная монография посвящена стремительно развивающемуся физическому методу исследования строения молекул и химических процессов. Благодаря непрерывному росту числа ЯМР-спектрометров в лабораториях институтов и химических факультетов быстро увеличивается круг научных работников, активно использующих спектры магнитного резонанса. Книга может служить исчерпывающим пособием по ЯМР-спектроскопии. В данном томе изложены физические основы метода, описана аппаратура, даны методики эксперимента, рассмотрены методы анализа спектров и применение ЯМР для изучения равновесных реакций и конформационных переходов.

Книга предназначена для физиков, химиков-органиков и физико-химиков — научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов химических вузов.

Редакция литературы по химии

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемую вниманию читателей книгу без преувеличения можно назвать энциклопедией по спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, поскольку она охватывает весь накопленный к 1964—1965 гг. экспериментальный и теоретический материал в этой области.

Широко известна эффективность метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для изучения химических, физико-химических и ряда смежных проблем. Именно этим обусловлено исключительно быстрое развитие метода, превратившегося за последние годы в самостоятельную область науки, тесно связанную с достижениями современной физики, радиоэлектроники и теоретической химии.

По тематике и построению книга Эмсли, Финей и Сатклифа напоминает книгу Попла, Шнейдера и Бернстейна [1], вышедшую в 1959 г. (в переводе на русский язык — в 1962 г.), но превышает последнюю по объему примерно в три раза, несмотря на значительно большую конспективность изложения. Это наглядно характеризует бурное развитие метода ЯМР высокого разрешения за период 1960—1965 гг. Особенно важные успехи были достигнуты за это время в области методов анализа спектров, создания спектральной аппаратуры, теории и практики двойного резонанса, изучения резонанса на разных ядрах. Эти достижения в свою очередь позволили расширить применение ЯМР для изучения электронного строения молекул, конформационного анализа, исследования парамагнитных комплексов и т. д.

Все эти и другие вопросы нашли отражение в данной монографии, представляющей собой широкий обзор теоретических и экспериментальных работ в области спектроскопии ЯМР и ее применения в химии. Вместе с тем сжатость изложения многих вопросов не позволяет рассматривать эту книгу как учебник.

Первый том, в который вошли первые девять глав книги, посвящен общим теоретическим основам метода ЯМР высокого разрешения. В нем изложены физические основы метода, техника и методика эксперимента, теория химических сдвигов, спин-спинового взаимодействия и анализа спектров, а также результаты исследования химических равновесий и конформационных переходов. Особый интерес здесь представляет большая глава, посвященная анализу спектров (гл. 8).

Второй том (гл. 10—12) освещает результаты исследований различных классов химических соединений методом ЯМР. Здесь подробно изложены работы не только по протонному и фторному резонансу, но и резонансу на других магнитных ядрах (B^{11} , C^{13} , N^{14} , O^{17} , Si^{29} , P^{31} , Co^{59} , Sn^{119} , Tl^{205} и др.).

Книга содержит многочисленные полезные сводки и таблицы экспериментальных данных, а также обширную библиографию (в т. 1 — до 1964 г. и в т. 2 — до 1965 г.).

Широта охвата материала является важным достоинством книги, но вместе с тем предопределяет и ее неизбежные слабости, поскольку в разумном объеме невозможно с достаточной глубиной осветить все вопросы спектро-

скопии ЯМР высокого разрешения. Конспективность изложения материала несколько затрудняет чтение многих глав, особенно посвященных теоретическим вопросам и описанию аппаратуры ЯМР. К недостаткам книги можно также отнести некоторую непоследовательность в изложении ряда вопросов: результаты отдельных работ часто приводятся в отрыве друг от друга и рассматриваются без должного обобщения.

Следует отметить, что в обширной библиографии, приведенной авторами, почти не содержится работ советских авторов. Сделанные при редактировании примечания в тексте и дополнения к библиографии в значительной степени восполняют этот пробел. При переводе и редактировании устранен также ряд опечаток.

За время, прошедшее после выхода в свет этой монографии на английском языке, появились новые книги и большое число статей в научных журналах, посвященные спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Некоторые из этих книг и обзорных статей [2—9] можно рекомендовать как дополнительный материал к данной монографии.

В заключение можно с уверенностью сказать, что книга Эмсли, Финей и Сатклифа будет весьма ценной и интересной не только для специалистов, работающих в области ЯМР, но и для физико-химиков, химиков-органиков и других исследователей, применяющих в своей работе методы ЯМР в настоящее время или собирающихся использовать их в дальнейшем.

Перевод книги выполнен Б. А. Квасовым (гл. 1—4), Э. И. Фединым (гл. 8), Ю. С. Константиновым (гл. 5—7, 11), Ю. А. Устынюком (гл. 9, 12) и В. С. Петросяном (гл. 10).

Редактирование глав 1, 2, 5, 7, 9, 10 и разд. 8.19 выполнено Ю. Н. Шейнкером, глав 3, 4, 6, 8, 11 и 12 — В. Ф. Быстровым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поппл Д., Шнейдер В., Бернстейн Г., Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
2. *Advances in Magnetic Resonance*, ed. J. S. Waugh, vol. I, Academic Press, New York, 1965.
3. M a v e l G., *Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire. Applications à la chimie structurale*. Dunod, Paris, 1966.
4. S u h r H., *Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, 1965.
5. *Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry*, ed. B. Pesce, Academic Press, New York, 1965.
6. С л о н и м И. Я., Л ю б и м о в А. Н., *Ядерный магнитный резонанс в полимерах*, Москва, Химия, 1966.
7. Listig E., Moniz W. B., *Analyt. Chem.*, 38, № 5, 331 (1966).
8. Бхакка Н., Уильямс Д., *Применение ЯМР в органической химии*, изд. «Мир», М., 1966.
9. Сликтер Ч., *Основы теории магнитного резонанса*, изд. «Мир», М., 1967.

В. Ф. Быстров
Ю. Н. Шейнкер

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Около 20 лет прошло с того момента, когда впервые наблюдали ядерный магнитный резонанс (ЯМР) в конденсированном веществе. Новый вид спектроскопии быстро нашел широкое применение в физике и химии, а после открытия в 1949 г. «химического сдвига» стало ясно, что он должен приобрести для химиков весьма важное значение. По мере того как совершенствовались конструкции магнитов, выявлялись все более и более тонкие эффекты, и в наши дни ядерный магнитный резонанс применяется при решении весьма широкого круга химических и физических задач. Поскольку наиболее обширное применение в химии находят методы так называемой «спектроскопии высокого разрешения», этому важному разделу уделяется в книге самое большое внимание.

Хотя весьма полезную информацию можно извлечь и из чисто эмпирических приложений ЯМР, наиболее ценные данные обычно получают только в результате детального и глубокого анализа спектра. В книге подробно рассматриваются теория и методы анализа спектров высокого разрешения, что может оказаться весьма полезным для всех, кто занимается спектроскопией магнитного резонанса. Приводится также подробное обсуждение дополнительных факторов, которые могут влиять на спектры; разбираемые вопросы иллюстрируются примерами, взятыми из литературы.

Кроме описания теории, эта книга содержит большое количество справочных данных. Значительная часть работ по ЯМР, опубликованных к настоящему времени, изложена авторами в сжатой форме, что придает книге исключительную ценность в качестве справочного материала. Число публикаций по ядерному резонансу в настоящее время стремительно возрастает; оно уже достигло примерно 2000 статей в год, и следует отметить, что авторам удалось осветить в этой книге все выполненные до сих пор работы по ЯМР.

Р. Ричардс

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ

При написании этой монографии мы взяли на себя смелость подробно рассмотреть теорию, лежащую в основе спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения, и в то же время представить обзор главных применений ЯМР к проблемам физики и химии. Наша цель — дать как можно более исчерпывающее изложение, с тем чтобы почти все содержание книги было интересно для всех активно работающих в области спектроскопии ЯМР. Вследствие обширности темы мы не можем быть одинаково компетентны во всех затронутых нами вопросах, чтобы во всех разделах книги достаточно критически подходить к освещаемому материалу. Феноменальный рост числа публикуемых работ по ЯМР скоро сделает практически неосуществимой задачу полного рассмотрения всех сторон этого предмета в одной книге. Уже сейчас некоторые вопросы настолько хорошо разработаны, что заслуживают быть темой отдельных монографий, написанных специалистами по этим разделам.

Нам пришлось разделить нашу монографию на два тома; первый из них посвящен главным образом основам теории и анализу спектров (гл. 1—9), а второй охватывает большинство опубликованных работ по структурным применениям спектроскопии ЯМР высокого разрешения (гл. 10—12). По часто встречающимся перекрестным ссылкам читатель может судить, что книга написана как единое целое.

Условием успешного применения спектроскопии ЯМР является умение проанализировать спектр, с тем чтобы получить из него значения химических сдвигов и констант спинового взаимодействия. Поэтому мы постарались рассмотреть этот вопрос как можно полнее в гл. 8, которая целиком посвящена анализу спектров и является наиболее важной частью книги. Изложение в ней рассчитано на читателя, не имеющего предварительной глубокой подготовки в области квантовой механики, и поэтому приводится довольно подробное рассмотрение теории, лежащей в основе анализа спектров. В этой главе описаны почти все системы, которые были до настоящего времени проанализированы; для иллюстрации общего метода проводится очень подробный анализ некоторых типов спектров. Гл. 8 является введением в анализ спектров ЯМР, а также служит источником справочных данных для спектроскописта-практика.

Основы теории ЯМР излагаются в гл. 2, 3 и 9; причем изложение дано не в плане строгого математического рассмотрения вопроса, а как освещение основ всех главных применений ЯМР. В гл. 4 и 5 дается обзор достижений, накопленных при сопоставлении химических сдвигов и констант спинового взаимодействия с электронной структурой молекул; в гл. 9 рассматривается применение ЯМР для исследования кинетики процессов. В гл. 10—12 содержится обзор применений ЯМР для определения структуры молекул: гл. 10 посвящена протонному резонансу, гл. 11 — резонансу на фторе и гл. 12 — резонансу на остальных магнитных ядрах. Во всех трех главах содержится много репродукций спектров, а также данных о химических сдвигах и константах спинового взаимодействия. Тому, кто уже знаком с основами спек-

троскопии ЯМР, гл. 10—12 могут оказать большую помощь в применении этого метода для решения аналитических проблем.

Практические вопросы спектроскопии ЯМР рассматриваются в гл. 6 и 7. Гл. 6 посвящена теории аппаратуры для снятия спектров ЯМР высокого разрешения; кроме того, в ней описан ряд серийных спектрометров. В гл. 7 обсуждаются все практические особенности, которые необходимо учитывать при снятии спектров ЯМР. Гл. 7 предназначена в основном для тех, кто впервые сталкивается с проведением эксперимента в этой области; в ней уделяется внимание таким вопросам, как приготовление образцов, настройка спектрометра и снятие спектра. Материал для этой главы был взят не только из нашего собственного опыта, но также и из многочисленных обсуждений с другими специалистами, работающими в области ЯМР. В частности, много ценной информации было получено из заметок в ежемесячном сборнике статей по ЯМР «MELLONMR», издаваемом под редакцией доктора А. А. Ботнер-Бай и доктора Б. А. Шапиро (Питтсбург, США).

Мы будем благодарны читателям, если они обратят наше внимание на ошибки, которые могут встретиться в тексте.

*Дж. Эмсли
Дж. Финей
Л. Сатклиф*

Введение

Из истории спектроскопии ЯМР

До самого недавнего времени основным источником наших представлений о структуре атомов и молекул служили исследования методами оптической спектроскопии. В связи с усовершенствованием экспериментальных методов, продвинувших область спектроскопических измерений в диапазон сверхвысоких частот (примерно 10^5 — 10^8 МГц; микрорадиоволны) и высоких частот (примерно 10^2 — 10^{-2} МГц; радиоволны), появились новые источники информации о структуре вещества. При поглощении и испускании излучения в этой области частот происходит тот же основной процесс, что и в других диапазонах электромагнитного спектра, а именно при переходе с одного энергетического уровня на другой система поглощает или испускает квант энергии; энергия кванта равна расстоянию между энергетическими уровнями. Разность энергий уровней и соответственно энергия квантов, участвующих в этих процессах, составляют около 10^{-7} эв для области радиочастот и около 10^{-4} эв для сверхвысоких частот. В двух видах радиоспектроскопии, а именно в спектроскопии ядерного магнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, разница энергий уровней связана с различной ориентацией соответственно магнитных дипольных моментов ядер в приложенном магнитном поле и электрических квадрупольных моментов ядер в молекулярных электрических полях, если последние не являются сферически симметричными. Существование ядерных моментов впервые было обнаружено при изучении сверхтонкой структуры электронных спектров некоторых атомов с помощью оптических спектрометров с очень высокой разрешающей способностью [1]. Сверхтонкая структура атомных спектров навела Паули [2] в 1924 г. на мысль о том, что некоторые ядра обладают моментом количества движения (угловым моментом), а следовательно, и магнитным моментом, взаимодействующим с атомными орбитальными электронами. Впоследствии эта гипотеза была подтверждена спектроскопическими измерениями, которые позволили определить значения угловых и магнитных моментов для многих ядер. Под влиянием внешнего магнитного поля магнитные моменты ядер ориентируются определенным образом и появляется возможность наблюдать переходы между ядерными энергетическими уровнями, связанными с этими разными ориентациями,— переходы, происходящие под действием излучения определенной частоты. Квантование энергетических уровней ядра является прямым следствием квантовой природы углового момента ядра, принимающего $2I + 1$ значений. Спиновое квантовое число (спин) I может принимать любое значение, кратное $\frac{1}{2}$; наиболее высоким из известных значений I (≥ 7) обладает ${}_{71}\text{Lu}^{176}$ (см. приложение I). Наибольшее измеримое значение углового момента (наибольшее значение проекции момента на выделенное направление) равно $I\hbar$, где $\hbar = h/2\pi$, а h — постоянная Планка. Значения I для конкретных ядер предсказать нельзя (см. приложение I), однако было замечено, что изотопы, у которых и массовое число, и атомный номер четные, имеют $I = 0$,

а изотопы с нечетными массовыми числами имеют полуцелые значения спина. Такое положение, когда числа протонов и нейтронов в ядре четны и равны ($I = 0$), можно рассматривать как состояние с «полным спариванием», аналогичным полному спариванию электронов в диамагнитной молекуле.

В 1921 г. Штерн и Герлах [3] методом атомного пучка показали, что измеримые значения магнитного момента атома дискретны соответственно пространственному квантованию атома в неоднородном магнитном поле. В последующих экспериментах, пропуская через постоянное магнитное поле пучок молекул водорода, удалось измерить небольшой по величине магнитный момент ядер водорода. Дальнейшее развитие метода состояло в том, что на пучок воздействовали дополнительным магнитным полем, осциллирующим с частотой, при которой индуцируются переходы между ядерными энергетическими уровнями, соответствующими квантованным значениям ядерного магнитного момента [4]. Если ядерное спиновое число равно I , то ядро имеет $2I + 1$ равноотстоящих энергетических уровней; в постоянном магнитном поле с напряженностью H расстояние между наивысшим и наинизшим из этих уровней равно $2\mu H$, где μ — максимальное измеримое значение магнитного момента ядра. Отсюда расстояние между соседними уровнями равно $\mu H/I$, а частота осциллирующего магнитного поля, которое может вызывать переходы между этими уровнями, равна $\mu H/Ih$. В эксперименте с молекулярным пучком до детектора доходят только те молекулы, энергия которых не меняется. Частота, при которой происходят резонансные переходы между уровнями, определяется путем последовательного изменения (развертки) частоты в некотором диапазоне. На определенной частоте происходит внезапное уменьшение числа молекул, достигающих детектора. Первые успешные наблюдения ядерного магнитного резонанса такого рода были выполнены с основными магнитными полями порядка нескольких килоэрстед, что соответствует частотам осциллирующего магнитного поля в диапазоне 10^5 — 10^8 гц. Резонансный обмен энергией может происходить не только в молекулярных пучках; его можно наблюдать во всех агрегатных состояниях вещества. В 1936 г. Гортер [5] пытался обнаружить резонанс ядер Li^7 во фтористом литии и ядер H^1 в алюминиевокалиевых квасцах. Другая безуспешная попытка была предпринята Гортером и Бруром [6] в 1942 г. Регистрацию поглощения высокочастотной энергии при резонансе в этих экспериментах предполагалось производить соответственно калориметрическим методом и по аномальной дисперсии. Основной причиной неудач этих опытов был выбор неподходящих объектов.

Лишь в конце 1945 г. впервые были получены настоящие сигналы ядерного магнитного резонанса. Блох [7] в Станфордском университете наблюдал резонансное поглощение на протонах в воде, а Пурселл ¹⁾ [8], работая в Гарвардском университете, добился успеха в обнаружении ядерного резонансного поглощения на протонах в парафине. За это открытие они в 1952 г. были удостоены Нобелевской премии.

Интересно выяснить, почему ядерная парамагнитная восприимчивость настолько мала, что не может быть оценена при измерениях статической восприимчивости. Приведенное ниже рассмотрение показывает, что это обусловлено незначительным вкладом ядер в парамагнитную восприимчивость вещества по сравнению с вкладом электронов.

Магнитный момент совокупности электронов, входящих в атом или молекулу, определяется выражением

$$\mu_e = g_e \beta [J(J+1)]^{1/2}, \quad (1.1)$$

где g_e — множитель Ланде, или фактор спектроскопического расщепления, являющийся мерой относительного вклада спина и орбитального движения

¹⁾ В отечественной и переводной литературе встречается неверное написание этой фамилии, а именно Парселл или Перселл. — *Прим. ред.*

электрона в его полный орбитальный угловой момент (для свободного электрона с учетом спина множитель Ланде равен 2,0023); J — квантовое число, характеризующее полный угловой момент; β — магнетон Бора, определяемый следующим образом:

$$\beta = eh/4\pi Mc \quad (1.2)$$

(e — заряд электрона, M — его масса и c — скорость света).

Аналогично этому магнитный момент ядра определяется выражением

$$\mu_N = g_N \frac{M_H}{M_N} \beta_N [I(I+1)]^{1/2}, \quad (1.3)$$

где β_N — ядерный магнетон, который выражается через массу протона M_H в виде

$$\beta_N = eh/4\pi M_H c. \quad (1.4)$$

Распределение ориентаций в совокупности парамагнитных ядер, помещенных в постоянное магнитное поле, будет происходить в соответствии с больцмановским распределением энергий; получающаяся при этом объемная восприимчивость χ_N дается классическим соотношением Ланжевена — Бриллюэна

$$\chi_N = N\mu_N^2/3kT, \quad (1.5)$$

где N — число магнитных ядер в 1 см^3 . Поскольку g_e и g_N приблизительно равны, а $\beta_N/\beta = 1/1838$, то макроскопическая ядерная восприимчивость χ_N примерно в $(1838)^2$ раз меньше парамагнитной восприимчивости вещества, обусловленной неспаренными электронами. Кроме того, χ_N маскируется электронной диамагнитной восприимчивостью даже при температуре, близкой к абсолютному нулю. Отсюда становится ясным, насколько важно исключить влияние электронного диамагнетизма, используя резонансную методику с осциллирующим магнитным полем. Однако, несмотря на существенные трудности, Лазарев и Шубников [9] в 1937 г. сумели нерезонансным методом измерить статическую ядерную восприимчивость твердого водорода в диапазоне температур $1,76$ — $4,22^\circ \text{ К}$. Им удалось разделить электронный диамагнетизм и ядерный парамагнетизм, используя зависимость последнего от температуры. Эти эксперименты позволили определить магнитный момент протона с точностью порядка 10%. Поглощение при ядерном магнитном резонансе пропорционально ядерной статической парамагнитной восприимчивости, однако оно обнаруживается гораздо легче.

Из приведенных выше рассуждений ясно, что аналогичные резонансные эффекты будут происходить и с атомами или молекулами, содержащими один или несколько неспаренных электронов. Поскольку спин электрона равен $\frac{1}{2}$, то будут наблюдаться два основных энергетических уровня; однако расстояние между ними (при заданной величине приложенного магнитного поля) будет гораздо больше, чем, скажем, в случае протона, поскольку магнитные моменты электрона и протона равны соответственно $9270 \cdot 10^{-24}$ и $14,1 \cdot 10^{-24} \text{ эрг/эрсед}$. Это значит, что в постоянных магнитных полях порядка килоэрсед частота осциллирующего магнитного поля при наблюдении электронного резонанса должна лежать в диапазоне сверхвысоких частот. Поэтому нет ничего удивительного в том, что электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) известен так же недавно, как и ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Первое успешное наблюдение ЭПР было проведено Завойским [10] на дигидрате хлорной меди; первый спектр свободного радикала получили Козырев и Салихов [11] в ходе исследований пентафенилциклопентаденила. Сверхтонкое расщепление, которое можно видеть в ЭПР-спектрах некоторых свободных радикалов, обусловлено тем, что некоторые ядра, входящие в молекулу, обладают магнитным моментом. ЭПР-спектроскопия [12—17] в настоящее время является одним из основных разделов радиоспектроскопии.

Исследования методом ядерного магнитного резонанса можно разделить на три основных типа: ЯМР высокого разрешения, ЯМР низкого разрешения¹⁾ и методы спинного эха. Это разделение обусловлено главным образом большим различием используемых экспериментальных установок. Область применения методов высокого разрешения ограничена жидкостями и в некоторых случаях газами, причем ширина спектров составляет менее 0,1% приложенного постоянного магнитного поля. Методы низкого разрешения применяются при исследовании твердых тел и иногда жидкостей; ширина спектров составляет 1—10% величины приложенного постоянного магнитного поля. Эта книга посвящена исключительно ЯМР спектроскопии высокого разрешения, хотя в нее включено общее описание методов спинного эха. Значительное количество информации можно получить также с помощью метода ЯМР низкого разрешения [18], который является полезным дополнением к рентгеновской кристаллографии, позволяя определять положения атомов водорода в кристаллах [19]. Кроме того, он дает возможность обнаруживать возникновение различных типов молекулярных движений при прохождении через точки фазовых переходов в твердых телах, а это позволяет разбираться в молекулярной и кристаллической структуре как веществ, построенных из небольших молекул, так и полимеров [20]²⁾.

ЯМР-спектроскопия высокого разрешения

Возможности метода ЯМР высокого разрешения связаны с тем фактом, что ядра одного вида в различном химическом окружении при заданном приложенном постоянном поле поглощают энергию высокочастотного поля при разных частотах, что обусловлено разной степенью экранирования ядер от приложенного магнитного поля. Такое открытие было сделано в 1949 г., когда было обнаружено, что резонансные сигналы ядер фосфора, азота и фтора проявляются при разных частотах в зависимости от того, в какие химические соединения входят эти ядра. Расстояния между различными резонансными частотами называются *химическими сдвигами*: с помощью величин этих сдвигов можно получить информацию об электронном окружении данного ядра в рассматриваемой молекуле. Например, если исследуется ядерный магнитный резонанс на протонах (протонный магнитный резонанс — ПМР, или ЯМР-Н¹), то оказывается, что молекула, содержащая только один протон или несколько протонов, находящихся в одном и том же окружении (например, протоны воды, бензола или циклогексана), дает одиночную линию поглощения. Положение этой линии является характеристикой молекулы. Поскольку химические сдвиги нельзя измерять в абсолютной шкале, т. е. относительно ядра, лишенного всех его электронов, то в качестве условного нуля используется сигнал эталонного соединения (в спектроскопии ЯМР-Н¹ часто удобным эталонным соединением служит тетраметилсилан). Обычно значения химического сдвига для любых ядер приводятся в виде безразмерного параметра δ , определяемого следующим образом:

$$\delta = \left(\frac{H - H_{\text{эт}}}{H_{\text{эт}}} \right) \cdot 10^6,$$

где $H - H_{\text{эт}}$ — разность химических сдвигов для исследуемого образца и эталона, $H_{\text{эт}}$ — абсолютное положение сигнала эталона при приложенном основном магнитном поле. Вследствие невозможности выполнить измерения поля с необходимой точностью удобнее находить δ из выражения

$$\delta = \left(\frac{\nu - \nu_{\text{эт}}}{\nu_0} \right) \cdot 10^6,$$

¹⁾ Этот метод часто называют ЯМР-спектроскопией широких линий. — *Прим. перев.*

²⁾ Обзор, посвященный ядерному магнитному резонансу в полимерах, см. в статье: С л о н и м И. Я., Усп. хим., 31, 609 (1962). — *Прим. ред.*

где $\nu - \nu_{\text{эт}}$ — разность химических сдвигов для образца и эталона, выраженная в единицах частоты (герцы); это единицы, в которых производится калибровка спектра. Строго говоря, следовало бы пользоваться не частотой ν_0 — рабочей частотой спектрометра (обычно фиксированной), — а частотой $\nu_{\text{эт}}$, т. е. абсолютной частотой, на которой наблюдается резонансный сигнал эталона. Однако вносимая при такой замене ошибка очень мала, так как ν_0 и $\nu_{\text{эт}}$ почти равны. Поскольку разные ЯМР-спектрометры работают на самых различных частотах ν_0 , легко можно понять необходимость выражения δ в безразмерных единицах¹⁾. На рис. 1.1 показаны положения резонансных сигналов бензола, воды и циклогексана, измеренные относительно тетраметилсилана. Теоретическое рассмотрение природы химических сдвигов проводится в гл. 3.

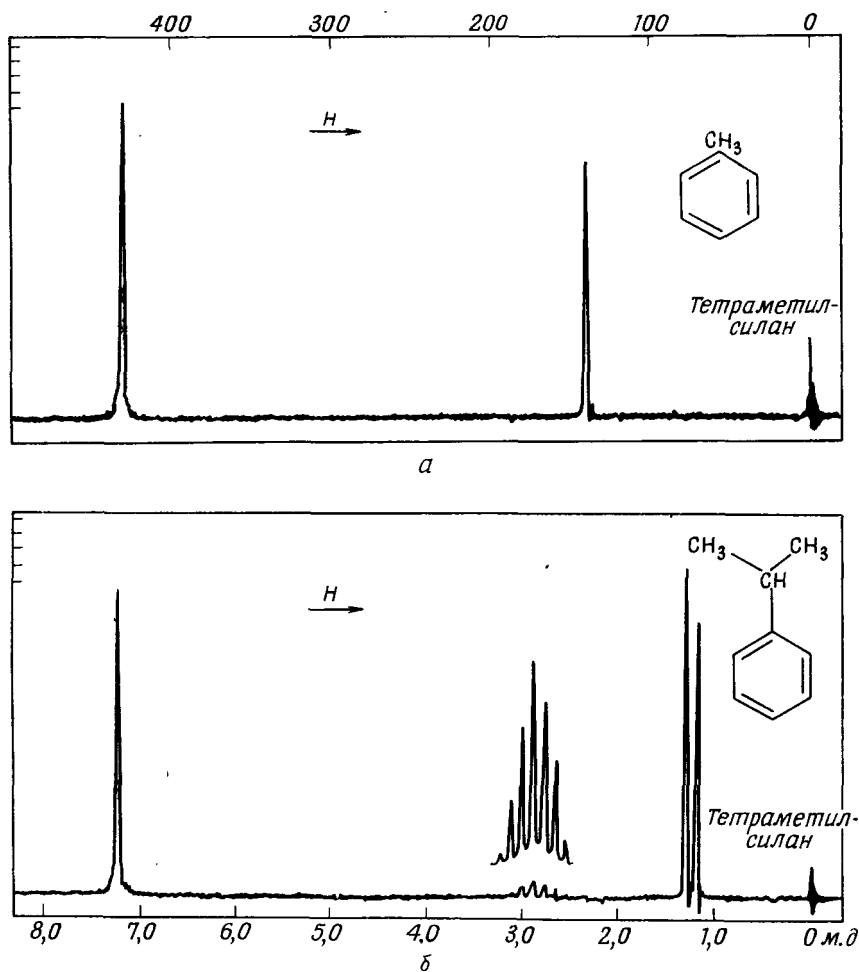
Некоторые молекулы могут давать не одну, а несколько линий поглощения; каждая из этих линий характеризует электронное окружение исследуемых магнитных ядер. Например, спектр ЯМР толуола состоит из двух линий поглощения, отстоящих на 4,85 м. д. На рис. 1.2, а показан спектр толуола, полученный на частоте 60 Мгц; видна также слабая линия от небольшого количества тетраметилсилана, добавленного в качестве эталона. Линия в более слабом поле соответствует протонам бензольного кольца, а вторая линия обусловлена протонами, входящими в метильную группу. Отношение площадей линий (интенсивностей) равно 5 : 3 и соответствует отношению чисел протонов, находящихся в каждом типе окружения. Это свойство можно использовать в аналитических целях.

Если магнитные ядра в соединении различаются по своему химическому окружению, то в спектре может наблюдаться тонкая структура линий поглощения (см. рис. 1.2, б). Эта структура, известная как мультиплетное расщепление (мультиплетность), возникает в результате взаимодействия между магнитными ядрами, осуществляемого при помощи электронов связей (теоретическое рассмотрение см. в гл. 3). Величину взаимодействия можно определить, измеряя расстояния между компонентами мультиплета; при этом предполагается, что разность химических сдвигов взаимодействующих ядер значительно больше, чем величина мультиплетного расщепления. Расстояния между компонентами мультиплетов не зависят от напряженности внешнего магнитного поля, поэтому нет необходимости выражать расщепление в безразмерных единицах: обычно для этого используются единицы частоты (герцы). Простейшим примером мультиплетного расщепления, с которым можно встретиться, является резонансный спектр молекулы, содержащей два сорта магнитных ядер А и Х. На рис. 1.3 показано, как выглядит спектр ЯМР, если оба ядра, А и Х, имеют спин I , равный $\frac{1}{2}$. Расстояние между компонентами в каждом дублете называют *константой спин-спинового взаимодействия* $J_{\text{АХ}}$. Возникновение дублетов обусловлено тем, что каждое ядро расщепляет резонансную линию соседнего ядра на $2I + 1$ компонент. Разности энергий между различными спиновыми состояниями так малы, что при тепловом равновесии вероятности этих состояний в соответствии с больцмановским распределением оказываются почти равными. Следовательно, интенсивности всех линий мультиплета, получающегося от взаимодействия с одним ядром, будут равны. В случае когда имеется n магнитно эквивалентных ядер, резонансный сигнал соседнего ядра расщепляется на $2nI + 1$ линий. Для ядер с $I = \frac{1}{2}$ интенсивности

¹⁾ За единицу химического сдвига принимается одна миллионная доля напряженности поля или резонансной частоты (м. д.). В иностранной литературе этому сокращению соответствует ppm (parts per million). — *Прим. ред.*



Р и с. 1.1. Химические сдвиги бензола, воды и циклогексана, измеренные относительно тетраметилсилана.

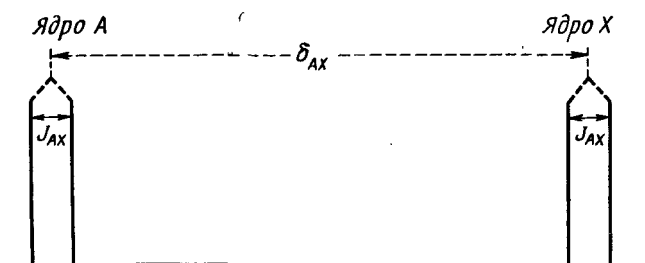


Р и с. 1.2. Спектр протонного резонанса при частоте 60 Мгц
a — спектр толуола; *б* — изопропилбензола; интенсивность септета линий увеличена, чтобы полностью выявить его структуру. В обоих спектрах виден небольшой сигнал тетраметилсилана, используемого в качестве эталона.

линий мультиплета соответствуют биномиальным коэффициентам, приведенным в следующей таблице:

n	Относительные интенсивности компонент мультиплета								
1	1	1							
2	1	2	1						
3	1	3	3	1					
4	1	4	6	4	1				
5	1	5	10	10	5	1			
6	1	6	15	20	15	6	1		
7	1	7	21	35	35	21	7	1	
8	1	8	28	56	70	56	28	8	1

На рис. 1.2, б показан спектр изопропилбензола. Одиночная линия, расположенная на расстоянии $\delta = 7,25$ м. д. от сигнала тетраметилсилана (принятого за 0 м. д.), отвечает протонам кольца; как и в случае соответствующей линии в спектре толуола, здесь мультиплетное расщепление не наблюдается.



Р и с. 1.3. Вид спектра ЯМР системы, состоящей из магнитных ядер А и Х со спином $I = \frac{1}{2}$ при выполнении условия $\delta_{AX} \gg J_{AX}$.

Наиболее интенсивная группа линий (дублет) имеет центр при $\delta = 1,25$ м. д. и может быть отнесена к двум метильным группам. Остальные линии образуют септет с центром при $\delta = 2,90$ м. д., обусловленный группой СН. Эта группа вызывает дублетное расщепление сигналов метильных групп, поскольку число линий сверхтонкой структуры равно $2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$. Септет возникает вследствие взаимодействия группы СН с двумя метильными группами. Для последних $n = 6$, поэтому они расщепляют линию от СН-группы на семь компонент с относительными интенсивностями 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1. Величина расщепления (7 гц) одинакова и для дублета и для септета.

Из изложенного ясно, что величины и характер расщепления линий можно использовать для определения относительных положений функциональных групп в молекуле. Дополнительные данные получают с помощью изотопного замещения. Например, если водород замещен дейтерием ($I = 1$), то число линий в спиновом мультиплете изменится в соответствии с изменением I . Кроме того, вследствие почти семикратного уменьшения гиромагнитного отношения (γ) уменьшится расстояние между линиями в данном мультиплете.

Приведенное рассмотрение применимо только к молекулам, для которых $\delta \gg J$; к сожалению, это условие довольно редко выполняется на практике. Спектры, для которых оно выполняется, называют спектрами *первого порядка*. Обычно спектры более сложны, так что определение значений δ и J может

занимать много времени. Описанию различных известных методов такого анализа полностью посвящена гл. 8.

Исследуя зависимость изменения ширины и положения линий от концентрации реагирующих веществ и температуры, можно получить данные по кинетике и термодинамическим характеристикам системы. Типичные применения этого направления — изучение водородной связи и конформационный анализ. Еще одной полезной особенностью спектров ЯМР является то, что относительные интенсивности линий поглощения позволяют определять в данной молекуле относительные количества магнитных ядер, экранированных в разной степени. Однако для количественного анализа спектроскопия ЯМР пока еще не используется.

Из этого краткого сообщения видно, что ядерный магнитный резонанс представляет значительный интерес для физической, органической и неорганической химии. Два вида ядер, H^1 и F^{19} , обладают идеальными для ЯМР свойствами: высоким содержанием в естественной смеси изотопов, большим магнитным моментом и спином $\frac{1}{2}$. Поэтому большинство исследований выполнено с этими ядрами. Значительное количество работ посвящено также резонансу на ядрах P^{31} , B^{11} и C^{13} . Дальнейшие усовершенствования методики эксперимента приведут, видимо, к более широкому применению метода ЯМР на различных ядрах и особенно на ядрах C^{13} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Tolansky S., High Resolution Spectroscopy, Methuen, London, 1947.
2. Pauli W., Naturwissenschaften, **12**, 741 (1924).
3. Stern O., Z. Phys., **7**, 249 (1921); Gerlach W., Stern O., Ann. Phys. Leipzig, **74**, 673 (1924).
4. Рамзей Н., Молекулярные пучки, ИЛ, М., 1960.
5. Gorter C. J., Physica, **3**, 995 (1936).
6. Gorter C. J., Broer L. F. J., Physica, **9**, 591 (1942).
7. Bloch F., Hansen W. W., Paskard M., Phys. Rev., **69**, 127 (1946).
8. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., Phys. Rev., **69**, 37 (1946).
9. Лазарев Б. Г., Шубников Л. В., Phys. Z. Sowjetunion, **11**, 445 (1937).
10. Завойский Е., J. Phys. (СССР), **9**, 245, 447 (1945).
11. Козырев Б. М., Салихов С. Г., ДАН СССР, **58**, 1023 (1947).
12. Инграм Д. Дж., Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961.
13. Whiffen D. H., Quart. Rev., **12**, 250 (1958).
14. Ingram D. J. E., Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies, Butterworths, London, 1955.
15. Bleaney B., Stevens K. W. H., Rep. Prog. Phys., **16**, 108 (1953).
16. Carrington A., Longuet-Higgins H. C., Quart. Rev., **14**, 427 (1960).
17. Пейк Дж. Э. Парамагнитный резонанс, изд. «Мир», М., 1965.
18. Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1957.
19. Richards R. E., Quart. Rev., **10**, 480 (1956).
20. Powles J. G., Polymer, **1**, 219 (1960).

БИБЛИОГРАФИЯ

- Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
- ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, изд. «Мир», 1964.
- Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.
- Робертс Дж. Д., Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии, ИЛ, М., 1961.
- Робертс Дж. Д., Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения (спин-спиновое взаимодействие), ИЛ, М., 1963.
- Jackman L. M., Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, London, 1959.
- Bhacca N. S., Johnson L. F., Shoolery J. N., NMR Spectra Catalog National Press, New York, 1962.
- Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 2, Ed. by F. C. Nachod and W. D. Phillips, Academic Press, New York, 1962.
- Wiberg K. B., Nist B. J., Interpretation of NMR Spectra, Benjamin, N.Y., 1962.

Общая теория ядерного магнитного резонанса

Два первых раздела этой главы посвящены классическому и квантовомеханическому описаниям условия резонанса. Оба подхода приведены потому, что первый из них полезен при рассмотрении нестационарных явлений, а вторым лучше пользоваться при исследовании стационарных процессов ¹⁾).

2.1. Классическое описание условий магнитного резонанса

Вращающийся заряд можно рассматривать как кольцевой ток; поэтому он ведет себя как магнитный диполь, момент μ которого равен

$$\mu = iA, \quad (2.1)$$

где i — сила эквивалентного тока, а A — площадь, охватываемая кольцевым током. Заряд q , делающий $v/2\pi r$ оборотов в 1 сек, эквивалентен току

$$i = qv/2\pi r. \quad (2.2)$$

Выразим заряд в электромагнитных единицах; для этого разделим его на скорость света c . Тогда

$$\mu = qvr/2c. \quad (2.3)$$

Вращающаяся частица с массой M обладает угловым моментом (или моментом количества движения) p , представляющим собой вектор, направленный вдоль оси вращения и имеющий величину Mvr (см. рис. 2.1). И заряд, и масса участвуют в одном и том же вращательном движении, поэтому вектор магнитного момента коллинеарен и прямо пропорционален вектору углового момента, с которым он связан соотношением

$$\mu = (q/2Mc) p. \quad (2.4)$$

Направление векторов определяется знаком заряда частицы. Такая модель, естественно, не может объяснить ни наличия магнитного момента у нейтральной частицы (например, у нейтрона), ни отрицательных магнитных моментов некоторых ядер. Недостатки модели указывают на сложность структуры ядра: полный угловой момент ядра получается в результате сложения в различных комбинациях орбитальных и спиновых движений частиц, входящих в состав ядра. Это сложение аналогично связи спиновых и орбитальных моментов электронов в атомах и молекулах. Обсуждение природы ядерного спина не входит в задачу авторов этой книги; читатель, интересующийся этим вопросом, отсылается к соответствующей литературе [1].

Частное μ/p называется гиромагнитным отношением γ ²⁾ и является индивидуальной характеристикой частицы. Как известно, под действием вращаю-

¹⁾ Общая теория ядерного магнитного резонанса последовательно изложена в монографии И. В. Александрова [93]. — *Прим. ред.*

²⁾ Этот термин, строго говоря, соответствует обратной величине ($1/\gamma$), однако в русской научной литературе он употребляется для обозначения величины γ . — *Прим. ред.*

щего момента, создаваемого земным полем тяготения, гироскоп прецессирует вокруг вертикальной оси. Точно так же если вращающаяся заряженная частица находится в магнитном поле напряженностью $\mathbf{H}_0$, причем ее магнитный момент составляет с направлением поля угол θ , то на частицу действует вращающий момент $\mathbf{L}$, стремящийся установить частицу параллельно полю. Из закона Ньютона для вращения следует, что скорость изменения углового момента $\mathbf{p}$ равна вращающему моменту, т. е.

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{L}. \quad (2.5)$$

Из теории магнетизма известно, что

$$\mathbf{L} = \mu \times \mathbf{H}_0. \quad (2.6)$$

Подставляя выражения (2.4) и (2.6) в (2.5), получаем

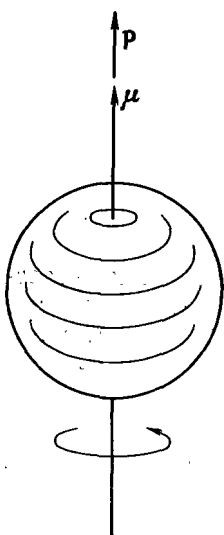
$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{q}{2Mc} \mathbf{p} \times \mathbf{H}_0 = \quad (2.7)$$

$$= \gamma \mathbf{p} \times \mathbf{H}_0. \quad (2.8)$$

Это уравнение движения описывает прецессию вектора $\mathbf{p}$ относительно $\mathbf{H}_0$ с угловой частотой ω_0 , определяемой соотношением

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{p}\omega_0, \quad \text{откуда} \quad \omega_0 = \gamma H_0. \quad (2.9)$$

Р и с. 2.1. Классическая модель вращающейся заряженной частицы.



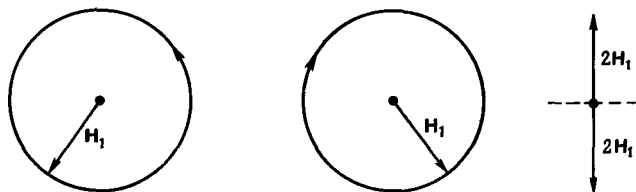
Мы получили формулу Лармора, которая позволяет найти частоту прецессии (ларморову частоту) ν_0 (см. рис. 2.2):

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}. \quad (2.10)$$

Рассматривая это выражение, можно сделать важный вывод, что частота прецессии не зависит от угла между осью вращения частицы и направлением поля.

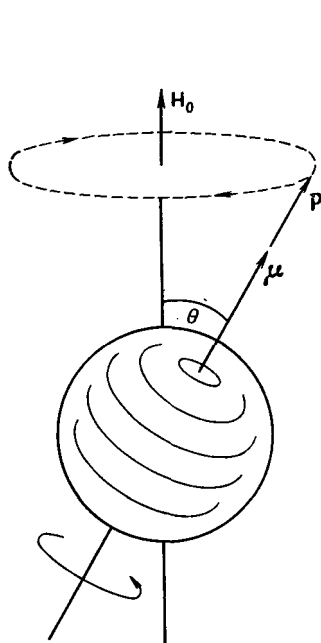
Если под прямым углом к основному магнитному полю $\mathbf{H}_0$ приложено небольшое магнитное поле $\mathbf{H}_1$ (рис. 2.3), то в некоторой точке прецессионного движения на частицу (ядерный диполь) будет действовать комбинация полей $\mathbf{H}_0$ и $\mathbf{H}_1$, стремящаяся изменить угол θ на величину $\delta\theta$. Когда частица пройдет в прецессионном движении угол 180° , комбинация полей $\mathbf{H}_0$ и $\mathbf{H}_1$ будет стремиться изменить угол θ на величину $-\delta\theta$. Поэтому общее изменение θ будет равно нулю. Для того чтобы изменить ориентацию, а следовательно, и магнитную энергию частицы, дополнительное поле $\mathbf{H}_1$ должно вращаться синхронно с прецессией магнитного момента относительно $\mathbf{H}_0$. Иными словами, вращение поля $\mathbf{H}_1$ должно быть в резонансе с ларморовой прецессией относительно поля $\mathbf{H}_0$. Вращающееся магнитное поле такого типа связано с циркулярно поляризованным излучением частоты ν_0 . Направление ларморовой прецессии зависит от знака магнитного момента; например, при положительном моменте $\mathbf{H}_1$ должно быть левополяризованным. В большинстве случаев вместо циркулярно поляризованного излучения (или поля) можно использовать излучение с линейной поляризацией, поскольку линейно поляризованное колебание поля можно рассматривать как суперпозицию двух циркулярно поляризованных полей, вращающихся в противоположных направлениях. При этом только компонента с правильным направлением вращения будет синхронизироваться с прецессирующим магнитным моментом; другая компонента не будет оказывать влияния на магнитный момент. На практике для создания магнитного поля, осциллирующего вдоль определенного направления, например вдоль оси x , по катушке, ось которой перпендикулярна $\mathbf{H}_0$ и направлена вдоль оси x , пропускают переменный ток. Напряжение с частотой

той ω , приложенное к катушке, создает поле, эквивалентное двум вращающимся в противоположных направлениях полям величиной $H_1 \cos \omega t + H_1 \sin \omega t$ и $H_1 \cos \omega t - H_1 \sin \omega t$. Если ω соответствует частоте резонанса,

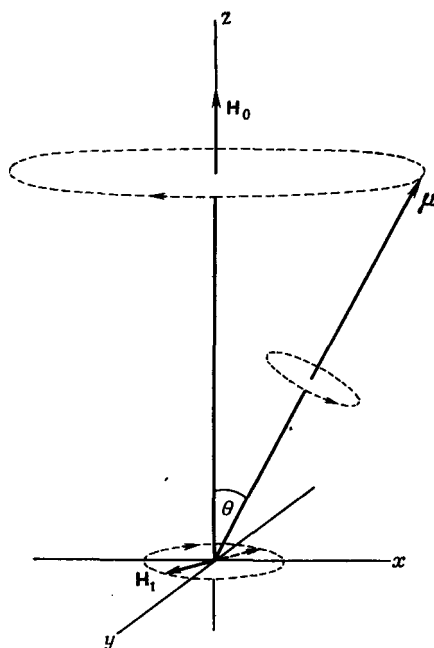


магнитный диполь поглощает энергию поля, создаваемого катушкой, вследствие чего вектор магнитного момента отклоняется в направлении к плоскости xu , и во второй (приемной) катушке, расположенной вдоль оси y , наводится э. д. с. Представленная здесь чисто классическая модель явления не может предсказать более, чем это непрерывное поглощение энергии.

Рассмотрев сущность условий резонанса, следует уделить некоторое внимание порядкам величин, с которыми приходится иметь дело при наблюдении



Р и с. 2.2. Ларморова прецессия оси ядерного спина вокруг направления постоянного внешнего магнитного поля H_0 .



Р и с. 2.3. Векторное представление классической картины ларморовой прецессии.

резонанса на электронах и магнитных ядрах. Спиновый (механический) момент квантован и для ядер принимает значения $\hbar[I(I+1)]^{1/2}$; проекция его на направление основного магнитного поля равна $m\hbar$. Магнитное квантовое число m может иметь значения $I, I-1, \dots, -I$; переходы между соответствующими им уровнями подчиняются правилу отбора $\Delta m = \pm 1$. Заменяя q в выражении (2.4) зарядом электрона e , получаем классическое соотношение

$$\mu = \frac{pe}{2Mc}. \quad (2.11)$$

Если заменить p на $m\hbar$ и ввести множитель g , то это соотношение можно применять и для атомных частиц. Множитель Ланде, или фактор спектроскопии-

ческого расщепления, g является мерой вклада спинowego и орбитального движений частицы в ее полный момент. Для свободного электрона $g = 2,0023$, а для протона (ядра водорода) $g = 5,58490$. Магнитные моменты электрона и ядра определяются формулами

$$\mu_e = \frac{g_e}{2} \left(\frac{he}{4\pi M_e c} \right) = \frac{g_e \beta}{2}, \quad (2.12)$$

$$\mu_N = g_N I \left(\frac{he}{4\pi M_N c} \right) = g_N I \beta_N, \quad (2.13)$$

где β и β_N — боровский и ядерный магнетоны, равные соответственно $9,2712 \times 10^{-21}$ и $5,0493 \cdot 10^{-24}$ эрг/э. Для вычисления ядерного магнетона использованы данные для протона. Теперь гиромагнитное отношение γ для субатомных частиц определяется следующим образом:

$$\gamma = \frac{\mu}{I\hbar}; \quad (2.14)$$

и из выражений (2.10), (2.12) — (2.14) можно найти условия резонанса для электрона и магнитного ядра

$$h\nu_0 = g_e \beta H_0, \quad (2.15)$$

$$h\nu_0 = g_N \beta_N H_0. \quad (2.16)$$

При постоянном поле $H_0 = 10\,000$ э переменный ток, создающий осциллирующее поле H_1 , для наблюдения электронного резонанса должен иметь частоту $28\,000$ Мгц, а для наблюдения ядерного резонанса на протонах — 42 Мгц. На практике для электронного парамагнитного резонанса обычно применяют поля меньшей напряженности, чтобы иметь возможность использовать стандартные СВЧ-элементы 3-сантиметрового диапазона (9000 Мгц). При исследованиях с ядерным магнитным резонансом желательно иметь возможность изменять частоту в некотором диапазоне, чтобы для каждого исследуемого магнитного ядра работать при максимальном значении напряженности, при котором еще выполняются требования к однородности магнитного поля. Приведем значения частот (Мгц) для ряда ядер в поле $10\,000$ э.

H ¹	42,578
H ²	6,536
B ¹¹	13,660
C ¹³	10,705
N ¹⁴	3,077
F ¹⁹	40,055

2.2. Квантовомеханическое описание ядерного магнитного резонанса

Если ядро с магнитным моментом μ помещено в магнитное поле, то гамильтониан такой системы имеет вид

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot \mathbf{H}, \quad (2.17)$$

а поскольку $\mu = \gamma \hbar \mathbf{I}$, то

$$\mathcal{H} = -\gamma \hbar \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{I}. \quad (2.18)$$

Собственные значения оператора $\mathbf{I}$ равны m , поэтому собственные значения $\mathcal{H}$, т. е. энергии уровней системы, равны

$$E = \gamma \hbar m H. \quad (2.19)$$

Чтобы произошли переходы между энергетическими уровнями, в системе необходимо вызвать некоторое возмущение. Это достигается, например, путем воздействия осциллирующим магнитным полем, необходимое направление

которого можно установить, исходя из свойств операторов спина и собственных функций ядра со спином I .

Для ядра со спином I можно ввести набор операторов углового спинового момента I_x, I_y, I_z, I^2 , аналогичный более привычному набору операторов спина электрона S_x, S_y, S_z и S^2 . Собственные значения оператора I^2 равны $I(I+1)\hbar$, а I_z имеют собственные значения, равные $m\hbar$. Ограничиваясь для простоты ядрами со спином $I = 1/2$, получаем, что собственные значения I_z равны просто $\pm 1/2\hbar$. Тогда два возможных значения энергии (энергетические уровни) равны $\pm 1/2\gamma\hbar H$, и если обозначить спиновые собственные функции буквами α и β , то

$$I_z\alpha = +\frac{1}{2}\hbar\alpha; \quad I_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta. \quad (2.20)$$

Функции α и β ортонормированы, так что

$$\left. \begin{aligned} \alpha^2 &= \beta^2 = 1 \\ \alpha\beta &= \beta\alpha = 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.21)$$

Операторы I_x и I_y обладают следующими свойствами:

$$\left. \begin{aligned} I_x\alpha &= \frac{1}{2}\hbar\beta; & I_x\beta &= \frac{1}{2}\hbar\alpha; \\ I_y\alpha &= \frac{1}{2}i\hbar\beta; & I_y\beta &= -\frac{1}{2}i\hbar\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (2.22)$$

Если осциллирующее поле направлено вдоль оси z , то вероятность перехода между двумя уровнями W^1 равна нулю:

$$W^1 = |(\alpha | I_z | \beta)|^2 = 0; \quad (2.23)$$

следовательно, при таком сочетании направлений постоянного и осциллирующего полей переходы между уровнями не происходят.

Если осциллирующее поле направлено вдоль оси x , то

$$W^1 = |(\alpha | I_x | \beta)|^2 = \frac{1}{2}\hbar. \quad (2.24)$$

Такая же ненулевая вероятность перехода получается, если осциллирующее поле направлено вдоль оси y . Изменение энергии при переходе определяется как

$$\Delta E = \gamma\hbar H; \quad (2.25)$$

следовательно, частота осциллирующего магнитного поля записывается следующим выражением:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma H}{2\pi}, \quad (2.26)$$

что и является условием резонанса.

В общем случае ядра со спином I вероятность перехода между энергетическими уровнями m и m^1 дается выражением

$$W^1 = |(\psi_m | I_x | \psi_{m^1})|^2, \quad (2.27)$$

которое отлично от нуля только при $m = m^1 \pm 1$; иначе говоря, переходы между ядерными энергетическими уровнями подчиняются правилу отбора $\Delta m = \pm 1$. Вероятности переходов для общего случая ядра со спином I были вычислены также и методом теории возмущений [2]. Однако применение такого приближенного метода не является необходимым: как стационарный случай, так и нестационарные явления в ядерном магнитном резонансе были строго рассмотрены Швингером [3], а также Блохом и Раби [4].

2.3. Заселенность спиновых состояний

В оптической спектроскопии коэффициенты поглощения не зависят от интенсивности источника излучения. Это обусловлено тем, что поглощающая система обычно быстро возвращается из возбужденного состояния в основное, а освобожденная при этом энергия рассеивается в виде тепла. В отличие от этого в спектроскопии ядерного магнитного резонанса при большой интенсивности облучения (т. е. при большой амплитуде радиочастотного поля) может наблюдаться ослабление или даже полное исчезновение сигнала поглощения. Это явление — следствие изоляции ядер от окружающей их решетки¹⁾. В жидкости ядро может оставаться изолированным в течение нескольких секунд, а в твердых телах при низких температурах это время может достигать до нескольких часов. Однако флуктуирующие (хаотические) магнитные поля, связанные с межмолекулярными или внутримолекулярными движениями в образце, содержат компоненты с частотой, равной частоте резонанса, которые будут вызывать переходы в основное состояние. Для большей части электромагнитного спектра вероятность вынужденного излучения (или поглощения), индуцированного облучением, пренебрежимо мала, тогда как для ядерного магнитного резонанса эта вероятность велика [5]. В то же время вероятность спонтанного излучения по сравнению с вынужденным пренебрежимо мала [6] (так, время жизни возбужденного состояния для протона будет составлять около 10^{18} лет [7]). Вследствие этого облучение образца интенсивным радиочастотным полем будет быстро уравнивать заселенности энергетических уровней. Между уровнями установится динамическое равновесие, и никакого поглощения наблюдаться не будет.

Если распределение ядер по спиновым состояниям следует закону Больцмана, то при использовании малоинтенсивного излучения, имеющего резонансную частоту, можно наблюдать результирующее поглощение энергии. В случае совокупности слабо связанных одинаковых ядер со спином $\frac{1}{2}$ энергетические уровни, полученные для изолированного ядра, можно отнести ко всей совокупности в целом. При этом следует предположить, что ядра не взаимодействуют с другими частями системы. Если вся совокупность ядер находится в тепловом равновесии, то относительные заселенности двух энергетических уровней подчиняются соотношению

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right), \quad (2.28)$$

где N_2 и N_1 — числа ядер соответственно на верхнем и нижнем энергетических уровнях, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Расстояние между энергетическими уровнями равно

$$\Delta E = 2\mu H, \quad (2.29)$$

следовательно,

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{-2\mu H}{kT}\right) \approx 1 - \frac{2\mu H}{kT}. \quad (2.30)$$

Отсюда для протонов в поле 10 000 э избыток заселенности нижнего состояния равен

$$\frac{2\mu H}{kT} = 7 \cdot 10^{-6}.$$

¹⁾ Решеткой в ЯМР называют совокупность всех степеней свободы образца, кроме рассматриваемых спинов. — *Прим. перев.*

При рассмотрении выражения (2.30) становится очевидной целесообразность повышения напряженности основного магнитного поля до максимально достижимого значения: при этом не только увеличиваются расстояния между энергетическими уровнями, но одновременно вследствие увеличения избыточной заселенности нижнего уровня повышается чувствительность метода. Возможность наблюдения поглощения при ядерном магнитном резонансе определяется результирующим поглощением энергии благодаря этому небольшому избытку заселенности. При непрерывном поглощении относительный избыток уменьшается. Отношение заселенностей по-прежнему можно описывать с помощью больцмановского множителя, однако входящую в него температуру необходимо соответственно увеличить [8]. Это значение T называют *спиновой температурой*, а повышение ее при облучении можно рассматривать как высокочастотный нагрев спиновой системы. (Поскольку было принято, что ядра не взаимодействуют ни с какими другими частями системы, температура решетки при этом не меняется. Природа спин-решеточного взаимодействия будет рассмотрена в следующем разделе.) Следует обратить внимание на особенность понятия спиновой температуры, так как если происходит высокочастотное охлаждение и имеется избыток ядер на высшем энергетическом уровне, то спиновая температура может принимать отрицательные значения. В работе [9] обсуждается, каким образом можно сформулировать первый и второй законы термодинамики, чтобы они были применимы и к системам с отрицательной температурой. Линия раздела областей положительных и отрицательных температур соответствует равной заселенности всех энергетических уровней; статистически такое состояние соответствует бесконечно большой температуре. Поэтому при переходе от положительных температур к отрицательным системы не проходят через абсолютный нуль. Поскольку отрицательный абсолютный нуль температуры можно определить как состояние с полной заселенностью верхнего энергетического уровня, он так же недостижим, как и обычный положительный абсолютный нуль.

Вероятности нахождения данного ядра на верхнем или нижнем уровнях равны соответственно $\frac{1}{2}(1 - \mu H/kT)$ и $\frac{1}{2}(1 + \mu H/kT)$. Следствием неравномерного распределения ядер по уровням будет появление результирующего макроскопического магнитного момента в направлении внешнего магнитного поля. Средний ядерный магнитный момент в этом направлении дается выражением

$$\bar{\mu} = \mu \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\mu H}{kT} \right) \right] = \frac{\mu^2 H}{kT}. \quad (2.31)$$

Если в единице объема имеется N ядер, то объемная парамагнитная восприимчивость записывается следующим образом:

$$\chi_0 = \frac{N\bar{\mu}}{H} = \frac{N\mu^2}{kT}. \quad (2.32)$$

При комнатной температуре χ_0 имеет величину всего около $3 \cdot 10^{-10}$, так что ядерные эффекты пренебрежимо малы по сравнению с электронной диамагнитной восприимчивостью, величина которой около 10^{-6} . В общем случае для ядра со спином I

$$\chi_0 = \frac{(I+1) N\mu^2}{3IkT}. \quad (2.33)$$

2.4. Спин-решеточная релаксация

Ядерные спины всегда взаимодействуют со своим окружением, но вследствие того, что это взаимодействие обычно мало, допустимо различать спиновую температуру и температуру решетки. Однако благодаря имеющемуся слабому взаимодействию между двумя системами устанавливается тепловое

равновесие. Поскольку теплоемкость спиновой системы пренебрежимо мала по сравнению с теплоемкостью решетки (если не рассматривать случай очень низких температур), то конечная результирующая температура будет близка к температуре решетки. Поглощение энергии радиочастотных колебаний вызывает уменьшение избытка заселенности в нижнем состоянии, а передача тепла от ядер к решетке влияет на изменение заселенности в противоположном направлении. Поскольку в рассматриваемых явлениях спонтанным излучением можно пренебречь, то единственным путем ядерной магнитной релаксации являются индуцированные переходы на низший уровень, стимулированные магнитным полем, осциллирующим с ларморовой частотой. Важной характеристикой процесса является, естественно, скорость восстановления теплового равновесия.

Рассмотрим такой эксперимент [10]. Протоны обычного льда при -180° были подвергнуты воздействию радиочастотного поля высокой интенсивности. Затем поле было уменьшено до величины, достаточно малой, чтобы можно было наблюдать резонансное поглощение. При этом наблюдался экспоненциальный рост сигнала поглощения. Было найдено, что постоянная времени для спин-решеточной релаксации протонов в этих условиях, или просто *время спин-решеточной релаксации* T_1 , составляет 10 мин. Иначе говоря, это «период полураспада» (время жизни) возбужденного состояния. Было найдено, что в твердых телах T_1 меняется от 10^{-4} до 10^4 сек, а в чистых жидкостях от 10^{-3} до 10 сек; однако присутствие парамагнитных соединений (см. разд. 2.5.1) может уменьшить нижний предел этого диапазона до 10^{-5} сек.

В предыдущем разделе было принято, что вероятности переходов с поглощением и испусканием одинаковы; при наличии спин-решеточного взаимодействия это равенство нарушается. Если вероятности перехода вверх и вниз обозначить соответственно W_1 и W_2 , то при равновесии

$$W_2 N_2 = W_1 N_1. \quad (2.34)$$

Отсюда

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{-2\mu H_0}{kT}\right). \quad (2.35)$$

Если энергия взаимодействия мала по сравнению с полной энергией системы, т. е. температура стационарна, то W_2/W_1 не зависит ни от N_2 , ни от N_1 . Пусть

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= W \exp\left(\frac{-\mu H_0}{kT}\right), \\ W_2 &= W \exp\left(\frac{\mu H_0}{kT}\right), \end{aligned} \right\} \quad (2.36)$$

где $\bar{W}$ — среднее значение W_1 и W_2 . Скорости изменения заселенностей удовлетворяют уравнению

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} = N_2 W_2 - N_1 W_1. \quad (2.37)$$

Разлагая в ряд экспоненты, входящие в уравнение (2.37), и учитывая при этом, что $\mu H_0/kT \ll 1$, получаем

$$\frac{d(N_1 - N_2)}{dt} = -2W \left[(N_1 - N_2) - (N_1 + N_2) \frac{\mu H_0}{kT} \right]. \quad (2.38)$$

Умножая обе части этого выражения на μ и используя соотношения

$$(N_1 + N_2) \mu^2 \frac{H_0}{kT} = \chi_0 H_0 = M_0 \quad \text{и} \quad \mu (N_1 - N_2) = M_z,$$

получаем основное уравнение парамагнитной релаксации

$$\frac{dM_z}{dt} = -2W (M_z - M_0), \quad (2.39)$$

где χ_0 — статическая объемная ядерная парамагнитная восприимчивость, M_0 — макроскопический ядерный магнитный момент на единицу объема, M_z — компонента магнитного момента на единицу объема, параллельная постоянному полю H_0 . Наблюдаемый в экспериментах экспоненциальный релаксационный процесс описывается уравнением (2.39) и характеризуется постоянной времени T_1 , равной $(2W)^{-1}$. Блох [11] назвал T_1 *временем продольной релаксации*, поскольку оно описывает приближение к равновесию компоненты $\mathbf{M}$, параллельной $\mathbf{H}_0$.

2.5. Механизмы спин-решеточной релаксации

Рассмотрим факторы, влияющие на T_1 . Молекулы совершают хаотические трансляционные и вращательные движения, и если в них входят ядра, обладающие магнитным моментом, то эти ядра подвергаются воздействию быстро флуктуирующего магнитного поля, создаваемого магнитным моментом соседних ядер (и магнитными моментами электронов, если они также присутствуют). Фурье-компонента этого переменного во времени поля с частотой, равной частоте резонанса ν_0 , вызывает переходы между уровнями совершенно так же, как внешнее высокочастотное поле. Бломберген, Пурселл и Паунд [12] вычислили вероятность индуцированных таким образом переходов. Они рассуждали следующим образом.

Энергия взаимодействия ядра с каждым соседним магнитным ядром описывается тремя функциями расстояния r_{ij} (между ядром i и соседним ядром j), угла θ_{ij} (между $\mathbf{r}_{ij}$ и $\mathbf{H}_0$) и азимутального угла φ_{ij} (между $\mathbf{r}_{ij}$ и некоторым фиксированным направлением). Эти три функции имеют вид

$$Y_{0j} = (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) r_{ij}^{-3}, \quad (2.40)$$

$$Y_{1j} = \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} \exp(i\varphi_{ij}) r_{ij}^{-3}, \quad (2.41)$$

$$Y_{2j} = \sin^2 \theta_{ij} \exp(2i\varphi_{ij}) r_{ij}^{-3}. \quad (2.42)$$

Интенсивности Фурье-компонент этих трех функций координат точки на частоте ν обозначим $J_{0j}(\nu)$, $J_{1j}(\nu)$ и $J_{2j}(\nu)$. Общие интенсивности обозначим соответственно $J_0(\nu)$, $J_1(\nu)$ и $J_2(\nu)$. Движение соседнего ядра j с резонансной частотой ν_0 создает в месте, где находится ядро i , магнитное поле, осциллирующее с этой частотой и поэтому способное индуцировать переходы. Далее флуктуации Y_{2j} с частотой $2\nu_0$ также могут вызвать переходы. В общем случае, когда ядра i и j неодинаковы, частота равна не $2\nu_0$, а сумме частот прецессии ядер i и j . Флуктуации последней функции Y_{0j} переходов не вызывают. Обычные способы расчета случайных процессов типа рассматриваемых здесь приведены в книге [2]. В работе [13] приведен расчет полной вероятности W переходов, индуцированных молекулярными флуктуациями. Окончательное выражение для времени спин-решеточной релаксации T_1 имеет вид

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[J_1(\nu_0) + \frac{1}{2} J_2(2\nu_0) \right]. \quad (2.43)$$

Если присутствуют неспаренные электроны или другие магнитные ядра, то $1/T_1$ получается суммированием по всем типам магнитных моментов, причем дополнительные члены для других ядер могут быть представлены выражением

$$\frac{3}{4} \gamma_i^2 \hbar^2 \sum_k \gamma_k^2 I_k(I_k+1) \left[J_{1k}(\nu_{0i}) + \frac{1}{2} J_{2k}(\nu_{0i} + \nu_{0k}) \right], \quad (2.44)$$

а для парамагнитных ионов с магнитным моментом μ_a — выражением

$$\frac{3}{4} \gamma_i^2 \mu_a^2 \left[J_{1a}(\nu_{0i}) + \frac{1}{2} J_{2a}(\nu_{0i} + \nu_{0a}) \right]. \quad (2.45)$$

При этом предполагается, что пространственное квантование ионов не изменяется за время порядка времени корреляции τ_c ; однако такое предположение не всегда верно, так как времена релаксации для парамагнитных ионов могут быть очень малы, достигая значения 10^{-9} сек.

Соотношение (2.43) выполняется при $I > \frac{1}{2}$, если заселенности последовательных уровней изменяются в одинаковое число раз, что позволяет и в этом случае использовать понятие спиновой температуры. Кроме того, следует отметить, что ядра с $I > \frac{1}{2}$ обладают электрическим квадрупольным моментом, который может взаимодействовать с флуктуирующим градиентом локального электрического поля, давая еще один механизм спин-решеточной релаксации в жидкостях.

Для того чтобы оценить T_1 , необходимо найти функции спектральной плотности $J(\nu)$, которые можно вычислить следующим образом:

$$J_0(\nu) = \sum_j J_{0j}(\nu) = \sum_j \overline{|Y_{0j}|^2} 2\tau_{cj} (1 + 4\pi^2 \nu^2 \tau_{cj}^2)^{-1}. \quad (2.46)$$

Здесь τ_c — время корреляции, по порядку величины равное времени, за которое молекула повернется на один радиан или сместится на расстояние, сравнимое с ее размерами; $\overline{|Y_{0j}|^2}$ — среднее по времени от $|Y_{0j}|^2$. Если в качестве примера взять воду, то можно рассмотреть два вида взаимодействий: 1) взаимодействия между ближайшими соседними протонами, т. е. между протонами, входящими в одну молекулу, и 2) взаимодействия с протонами других молекул воды. Поэтому $T_1^{-1} = T_{1(\text{внутр})}^{-1} + T_{1(\text{межмол})}^{-1}$. Внутримолекулярное взаимодействие (1) возникает благодаря случайному (хаотическому) вращательному движению; при его вычислении молекулу можно считать жесткой. Вектор, соединяющий два протона, не имеет преимущественной ориентации, так что угловые координаты меняются во времени. Поэтому

$$Y_1 = \cos \theta \sin \theta \exp(i\varphi) r_0^{-3}, \quad (2.47)$$

$$Y_2 = \sin^2 \theta \exp(2i\varphi) r_0^{-3}, \quad (2.48)$$

где r_0 — расстояние между протонами. Средние по времени значения $|Y|^2$ находятся путем интегрирования; они соответственно равны

$$\overline{|Y_1|^2} = \frac{2}{15} r_0^{-6}, \quad (2.49)$$

$$\overline{|Y_2|^2} = \frac{8}{15} r_0^{-6}. \quad (2.50)$$

Из уравнений (2.46) и (2.43) с учетом выражений (2.49) и (2.50) получаем

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{внутр}} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{10r_0^6} \left[\frac{\tau_c}{1 + 4\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 16\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2} \right]. \quad (2.51)$$

Время корреляции τ_c связано с величиной τ_D , которая используется в теории Дебая [14] о диэлектрической дисперсии в полярных жидкостях. В этой теории τ_D — время, за которое диэлектрик теряет возникший в направлении поля заряд после снятия электрического поля. Соотношение между τ_c и τ_D имеет вид

$$\tau_c = \frac{\tau_D}{3} = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}, \quad (2.52)$$

где a — радиус молекулы, рассматриваемой как сфера, погруженная в жидкость с вязкостью η ; величину a можно вычислить, зная молярный объем. Для воды при 20° $\tau_c = 2,7 \cdot 10^{-12}$ сек, поэтому при обычно используемых радиочастотах член в квадратных скобках в соотношении (2.51) сводится к $3\tau_c$. Поскольку r_0 для воды приблизительно равно $1,5 \text{ \AA}$, то $(1/T_1)_{\text{внутр}} = 0,12 \text{ сек}^{-1}$. Если рас-

считаемое ядро стерически экранировано от других магнитных ядер, входящих в ту же молекулу, то время, необходимое для полной релаксации, может быть очень большим. Примером может быть резонанс на ядрах C^{13} (при их естественном содержании около 1%) в неопентане; в большинстве молекул центральный атом углерода будет связан с немагнитными ядрами C^{12} и поэтому будет экранирован от других магнитных ядер — протонов, входящих в метильные группы.

Межмолекулярное взаимодействие (2) обусловлено флуктуациями локального поля, причиной которых являются хаотические трансляционные движения соседних молекул. При рассмотрении этого взаимодействия ядро i можно считать неподвижным, а ядро j — диффундирующим в жидкости с коэффициентом диффузии D . Время, необходимое, чтобы ядро j прошло расстояние r в любом направлении от ядра i , обозначим τ_{cj} . Вычислить его можно на основании теории броуновского движения [15]:

$$\tau_{cj} = \frac{r^2}{12D} = \frac{\pi \eta a r^2}{2kT}. \quad (2.53)$$

Вклад в $(1/T_1)$ от межмолекулярного взаимодействия с ядром j равен

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{межмол}} = \frac{3\gamma^4 \hbar^2}{10r^6} \left[\frac{\tau_{cj}}{1 + 4\pi^2 \nu_0^2 \tau_{cj}^2} + \frac{2\tau_{cj}}{1 + 16\pi^2 \nu_0^2 \tau_{cj}^2} \right]. \quad (2.54)$$

Из-за наличия множителя r^{-6} существенное влияние оказывают только близкие соседи, так что член в квадратных скобках сводится к $3\tau_{cj}$. Полагая, что движения всех соседних молекул независимы, и суммируя их вклады в $(1/T_1)$ путем интегрирования от бесконечности до радиуса наибольшего сближения ($r = 2a$), получаем¹⁾

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{межмол}} = \int_0^{2a} \frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 r^{-6} \frac{r^2}{4D} 4\pi r^2 N dr = 9\pi^2 \gamma^4 \hbar^2 \eta \frac{N}{10kT}, \quad (2.55)$$

где N — число молекул в 1 см^3 . Величина $(1/T_1)_{\text{межмол}}$ для воды при 20° , вычисленная по этому выражению, равна $0,08 \text{ сек}^{-1}$. Таким образом, общее теоретическое значение $1/T_1$ равно $0,20 \text{ сек}^{-1}$. Экспериментальное значение $1/T_1$ для воды, освобожденной от кислорода, равно $0,27 \text{ сек}^{-1}$ [16].

В рассмотренной выше теории Бломбергена, Пурселла и Паунда предполагалось, что основным механизмом релаксации для воды является дипольное взаимодействие ядер. Андерсон и Арнольд [17] проверили справедливость этого предположения путем измерения T_1 для протонов в смесях H_2O и D_2O . Общее выражение для такого случая имеет вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{межмол}} = & \frac{2}{5} \gamma^2 (\gamma')^2 \hbar^2 I' (I' + 1) \left[r^{-6} \left\{ \frac{\tau_c}{1 + 4\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 16\pi^2 \nu_0^2 \tau_c^2} \right\} + \right. \\ & \left. + n' N \int_0^\infty 4\pi r^{-4} dr \left\{ \frac{\tau'_c}{1 + 4\pi^2 \nu_0^2 (\tau'_c)^2} + \frac{2\tau'_c}{1 + 16\pi^2 \nu_0^2 (\tau'_c)^2} \right\} \right], \quad (2.56) \end{aligned}$$

где штрихами отмечены величины, относящиеся к неидентичным ядрам, взаимодействующим с ядрами, резонанс которых исследуется (величины, относящиеся к последним, — без штрихов). Здесь n' — число ядер в молекуле. Вследствие меньшего магнитного момента (который входит в квадрате в выражение для скорости релаксации) ядра дейтерия по сравнению с протонами должны быть примерно в десять раз менее эффективны в обеспечении релаксации соседних протонов. Предположение о характере взаимодействия подтвердится, если по мере добавления тяжелой воды T_1 будет возрастать в соответствии с выражением (2.56). Эксперимент показал, что это выполняется; зависимость T_1

¹⁾ Более точный расчет межмолекулярного вклада проведен Г. В. Скромным и А. А. Кокиным [84]. — *Прим. ред.*

от x — объемной концентрации H_2O в смеси — имеет вид

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = \eta' \left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{H}_2\text{O}} [x + (1-x)R]. \quad (2.57)$$

Здесь η' — отношение вязкости смеси к вязкости H_2O , а R дается выражением

$$R = \frac{2\mu_D^2}{3\mu_H^2} \frac{I_D + 1}{I_D} \cdot \frac{I_H}{I_H + 1} = 0,042, \quad (2.58)$$

где μ_H и μ_D — магнитные моменты, а I_H и I_D — спины протона и дейтрона. Было найдено, что $1/\eta' T_1$ линейно зависит от x .

Бови [18] выразил сомнение в том, что в случае неассоциированных жидкостей межмолекулярные взаимодействия вносят существенный вклад в T_1 . Вследствие того что в выражение для взаимодействия двух диполей входит множитель r^{-6} , межмолекулярная релаксация в таких жидкостях должна быть пренебрежимо малой. Бови измерял время спин-решеточной релаксации в растворах мезитилена, тетраметилсилана, циклогексана и бензола при различных концентрациях в сероуглероде. Из соотношения (2.55) можно видеть, что если межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия незначительны, то ηT_1 должно быть постоянным. Эксперимент подтвердил (в пределах экспериментальных ошибок), что это действительно так.

Изложенную выше теорию Бломбергена, Пурселла и Паунда [12] пересмотрели Кубо и Томита [19], которые дали более строгую теорию, основанную на использовании матрицы плотности ¹⁾. Гутовский и Вёсснер [20] обобщили результаты теории таким образом, чтобы они были применимы к системам, состоящим из многих ядер.

Время релаксации для ядра i -го сорта можно записать в виде

$$\left(\frac{1}{T_{1i}}\right)_{\text{внутр}} = \hbar^2 \gamma_i^2 \left[3\gamma_i^2 2 \sum_j r_{ij}^{-6} + 4\gamma_j^2 (I_j + 1) \frac{I_j}{3} \sum_f^* r_{if}^{-6} \right] \tau_{\text{вращ}}, \quad (2.59)$$

$$\left(\frac{1}{T_{1i}}\right)_{\text{межмол}} = \pi \hbar^2 \gamma_i^2 \frac{N}{a^2} \left[6\gamma_i^2 \sum_j \frac{1}{r_{ij}^0} + \frac{16}{3} \gamma_j^2 (I_j + 1) I_j \sum_f^* \frac{1}{r_{if}^0} \right] \tau_{\text{трансл}}, \quad (2.60)$$

где Σ означает суммирование по ядрам того же сорта, что и i -тое, а Σ^* — суммирование по всем другим магнитным ядрам. В выражении (2.59) суммирование ведется по ядрам одной молекулы, тогда как в выражении (2.60) — по ядрам соседней молекулы; $1/r_{ij}^0$ — среднее значение $1/r_{ij}$ для двух молекул, находящихся в контакте. При выводе этого соотношения Гутовский и Вёсснер предположили, что идентичные ядра в молекуле различимы: в работе [21] было показано, что в трех- и четырехспиновых системах учет неразличимости ядер дает малый эффект.

Митчелл и Эйсер [22] измерили T_1 для протонов в растворах C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и C_6H_{12} в CS_2 и CCl_4 . Полученные данные позволили им выбрать наилучшую модель, дающую выражения для времен корреляции растворов $\tau_{\text{вращ}}$ и $\tau_{\text{трансл}}$. Превосходную модель дает теория Норы Хилл [23], которая показала, что вязкость η_m двухкомпонентного раствора выражается через вязкости компонентов η_A и η_B и «взаимную вязкость» η_{AB} в виде

$$\eta_m = \left(f_A^2 \eta_A \frac{\sigma_A}{\sigma_m}\right) + \left(f_B^2 \eta_B \frac{\sigma_B}{\sigma_m}\right) + \left(2f_A f_B \eta_{AB} \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_m}\right), \quad (2.61)$$

где f_A и f_B — мольные доли компонентов A и B , σ_A и σ_B — средние расстояния между молекулами A и B соответственно, σ_m — среднее расстояние между молекулами в смеси. Было найдено, что «вращательное» время корреляции равно

$$\tau_{\text{вращ}} = K_A^2 \sigma_{AB} \eta_{AB} (kT)^{-1}. \quad (2.62)$$

¹⁾ См. также работы И. В. Александрова [85, 93], Г. В. Скроцкого [86], Н. Н. Корста [87, 99] и К. А. Валиева [96]. — *Прим. ред.*

Здесь

$$K_A^2 = \frac{I_{AB} \cdot I_B}{(I_{AB} + I_B)} \cdot \frac{(m_A + m_B)}{m_A \cdot m_B}, \quad (2.63)$$

где I_A и I_B — моменты инерции молекул А и В относительно их центров, I_{AB} — момент инерции А относительно центра В во время соударения, m_A и m_B — массы молекул. Теория Хилл дает следующее выражение для $\tau_{\text{трансл}}$:

$$\tau_{\text{трансл}} = a^2 (\eta_{AB} \sigma_{AB} f_B + \eta_A \sigma_A f_A) (2kT)^{-1}. \quad (2.64)$$

Митчелл и Эйсер отметили, что важным элементом теории Хилл является член K_A^2 . Он имеет вид «приведенного момента инерции», деленного на приведенную массу системы растворитель — растворенное вещество. Поэтому приближенное выражение для времени корреляции по теории Хилл имеет вид

$$\tau_c = \frac{2I\eta a}{\mu kT},$$

где I — среднее значение главных моментов инерции рассматриваемой молекулы, a — средняя длина полуоси этой молекулы, η — вязкость растворителя, μ — приведенная масса системы растворитель — растворенное вещество. Результаты, полученные Митчеллом и Эйсером, показывают, что для C_6H_6 и C_6H_5Cl преобладает трансляционный механизм релаксации, а в случае C_6H_{12} вращательный и трансляционный механизмы играют примерно одинаковую роль. Однако следует отметить, что различные виды движений не являются независимыми, как это было показано в работах [24, 25].

2.5.1. Влияние парамагнитных веществ

Электронный парамагнетизм настолько велик по сравнению с ядерным, что ядерный резонанс в парамагнитных образцах часто невозможно наблюдать. Если атом содержит магнитное ядро и неспаренный электрон, то локальное магнитное поле, создаваемое электроном в месте нахождения ядра, характеризуется величиной 10^3 — 10^5 э. Расщепление магнитных уровней ядра этими локальными полями сопровождается весьма эффективной спин-решеточной релаксацией; однако флуктуации локальных полей достаточно велики, чтобы расщепить и уширить (или просто уширить) линию поглощения настолько, что ее регистрация станет невозможной. Таким образом, наблюдение ядерного магнитного резонанса возможно только в диамагнитных или слабо парамагнитных системах.

Для того чтобы уменьшить время спин-решеточной релаксации и получить в результате более сильные сигналы, некоторые исследователи прежде применяли разбавленные ($\sim 10^{-3}$ M) растворы солей трехвалентного железа или двухвалентного марганца [26, 27]. Бломберген, Пурселл и Паунд [12] вычислили зависимость T_1 от числа парамагнитных ионов N с эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{эфф}}$ в 1 см³ раствора с вязкостью η :

$$\frac{1}{T_1} = 12\pi^2 \gamma^2 \eta N \mu_{\text{эфф}}^2 / 5kT. \quad (2.65)$$

Попл, Шнейдер и Бернштейн [28] заменили в этом соотношении множитель 12/5 на 4. Более подробное рассмотрение влияния парамагнитных веществ на T_1 можно найти в работе [29] и в приведенной в ней библиографии ¹⁾.

Если ион образует в растворе комплексы, то наблюдаемое значение $\mu_{\text{эфф}}$ оказывается зависящим от концентрации и может быть использовано для изучения равновесий в растворе. Для той же цели можно использовать еще

¹⁾ См. работы Б. М. Козырева [88] и А. И. Ривкинды [89], а также [107]. — Прим. ред.

один эффект — зависящий от концентрации сдвиг сигнала ядерного резонанса, вызванный присутствием парамагнитных ионов [30, 31]. Следует отметить, что диамагнитные ионы уменьшают время спин-решеточной релаксации протонов воды, причем это уменьшение может иногда происходить в четыре раза [32] ¹⁾.

2.5.2. Квадрупольные эффекты

Ядра со спином, превышающим $1/2$, обычно имеют распределение ядерного заряда, не обладающее сферической симметрией. В результате такие ядра имеют квадрупольный момент Q . Положительный или отрицательный знак Q означает, что заряд распределен относительно оси, совпадающей с направлением спина, в форме вытянутого или сплюснутого эллипсоида вращения. Ядра не обладают электрическим дипольным моментом, и поэтому энергия ядра не зависит от его ориентации в однородном электрическом поле. Однако при наличии градиента электрического поля квадрупольные моменты прецессируют, что вызывает сдвиг магнитных уровней ядер. Энергия квадрупольного взаимодействия может иметь значения от пренебрежимо малых до значительно превышающих ядерные дипольные магнитные взаимодействия. Энергетические уровни изолированного ядра с $I > 1/2$, находящегося в сильном магнитном поле, даются выражением [33]:

$$E = \frac{-m\mu H_0}{I} + \frac{eQ[3m^2 - I(I+1)]}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}. \quad (2.66)$$

Магнитное квантовое число m принимает значения от $-I$ до $+I$, а V — электростатический потенциал в месте нахождения ядра, обусловленный внешними зарядами. Градиент электрического поля $\partial V/\partial z$ может создаваться как самой молекулой (вдоль связи), так и ее окружением в кристалле. Градиенты межмолекулярного электрического поля в жидкостях и газах под действием броуновского движения приближаются к нулю, однако это не относится к внутримолекулярным градиентам, существующим в ковалентных связях. Усредненное по времени такое взаимодействие, вообще говоря, превышает магнитные взаимодействия; таким образом, флуктуации градиентов электрического поля создают эффективный механизм магнитной релаксации [34]. Времена спин-решеточной релаксации для твердых тел при незначительных квадрупольных эффектах могут быть порядка нескольких часов; при сильном квадрупольном взаимодействии было найдено, что T_1 может снижаться до 10^{-4} сек. Флуктуации градиентов обусловлены в основном колебаниями решетки. Выражение для времени релаксации T_1 должно, по-видимому, быть похожим на формулу (2.51), т. е. иметь вид

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{10} \cdot \frac{e^4 q^2 Q^2 \tau_c}{\hbar^2 I^2 (2I-1)^2} \left[\frac{1}{1+4\pi^2 v_0^2 \tau_c^2} + \frac{1}{1+16\pi^2 v_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (2.67)$$

где $q = \partial^2 V/\partial z^2$.

Наиболее примечательные результаты для жидкостей были получены при наблюдении ядерного резонанса протонов и дейтронов в смесях H_2O и D_2O . В 50%-ном растворе тяжелой воды значения T_1 для протонов и дейтронов равны соответственно 3,0 и 0,5 сек. Магнитные моменты ядер водорода и дейтерия равны 2,79 и 0,857 ядерного магнетона, следовательно, в отсутствие квадрупольных эффектов время релаксации для дейтронов было бы больше, чем для протонов. Бломберген, Пурселл и Паунд [12] нашли, что наблюдаемую величину T_1 для ядерного резонанса на дейтронах можно было бы объяснить, введя разумное значение $\partial^2 V/\partial z^2$, эквивалентное единичному заряду, расположенному на расстоянии 1 Å от ядра дейтерия. Квадрупольный

¹⁾ Теорию спин-решеточной квадрупольной релаксации ядер в растворах диамагнитных солей см. в [90]. — *Прим. ред.*

момент этого ядра мал ($2,77 \cdot 10^{-3} e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$), однако для ядер, имеющих большие значения моментов, времена релаксации могут оказаться слишком короткими, что ведет к уширению резонансных линий. Так, Паунд [35] нашел для Br^{79} и Br^{81} (квадрупольные моменты $0,33 e \cdot 10^{-24}$ и $0,28 e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$) в водных растворах бромидов лития и натрия линии поглощения шириной 10 э. Такая ширина линии указывает на то, что время релаксации равно $3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$.

Если ядро, обладающее квадрупольным моментом, находится в достаточно симметричном окружении, то градиент электрического поля в месте нахождения ядра должен быть равен нулю, и, таким образом, эффекты квадрупольного взаимодействия исключаются. Это дает возможность наблюдать спектры магнитного резонанса ядер, имеющих значительные квадрупольные моменты (Na, Rb, Cs, Br, I), в кристаллах кубической системы и в ионных растворах. Сольватация может искажать сферическую симметрию ионов и вести к уширению линий вследствие появления квадрупольного вклада в T_1 . Квадрупольная релаксация является причиной наблюдения широких резонансных линий протонов и ядер азота в NH_3 и в несимметричных солях аммония, тогда как в ионах NH_4^+ и $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, обладающих тетраэдрической симметрией, наблюдаются узкие линии [36] (см. разд. 12.3.2). В ковалентных соединениях типа CCl_4 постоянная квадрупольного взаимодействия ядер хлора с градиентами поля, создаваемыми связями C — Cl, составляет около 35 Мгц, что препятствует наблюдению ядерного магнитного резонанса на хлоре.

2.5.3. Эффект анизотропии электронного экранирования

Хотя обсуждение электронного экранирования магнитных ядер проводится в гл. 3, здесь уместно рассмотреть механизм релаксации в тех случаях, когда электронное экранирование не является изотропным. В отличие от других механизмов спин-решеточной релаксации, рассмотренных выше, эффект анизотропии электронного экранирования проявляется только в присутствии приложенного магнитного поля, от величины которого зависит время релаксации. Вторичное магнитное поле, созданное электронными токами, не параллельно, вообще говоря, направлению внешнего поля. Поэтому при вращении молекулы перпендикулярная к внешнему полю компонента будет осциллировать и вызывать переходы между ядерными уровнями энергии. Мак-Коннел и Холм [37] вывели соотношение

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{2}{15}\right) \gamma^2 H^2 (\Delta\sigma)^2 \tau_c, \quad (2.68)$$

где $\Delta\sigma$ — разность констант экранирования в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси симметрии. Некоторое подтверждение существования такого релаксационного процесса они получили, измеряя T_1 для C^{13} в естественной смеси изотопов в сероуглероде и в четыреххлористом углероде. В данном случае дипольное взаимодействие не играет никакой роли и поэтому большее время релаксации в C^{13}Cl_4 по сравнению с C^{13}S_2 можно приписать более низкой симметрии молекулы CS_2 .

Гутовский и Вёсснер [20] показали существование зависимости T_1 от поля, предсказываемой выражением (2.68); далее они оценили значение $\Delta\sigma$ для 1,3,5-трифторбензола и установили согласие с теоретической величиной. Кроме того, они показали, что T_1 для H^1 больше, чем для F^{19} , как и должно быть при анизотропном экранировании. Позднее Гутовский, Лоуренсон и Шимомура [38] подтвердили эти выводы, и было сделано предположение о том, что T_1 для ядер F^{19} при комнатной температуре определяется тремя составляющими, а именно вкладами от диполь-дипольных взаимодействий, $\Delta\sigma$ и спин-вращательных взаимодействий.

2.5.4. Влияние давления

При исследованиях протонного резонанса в нескольких жидких насыщенных органических соединениях было найдено [39, 40], что T_1 убывает с ростом давления (до 1000 кг/см^2) гораздо медленнее, чем следовало бы ожидать по изменениям вязкости. Аналогичный результат получали и для жидких ароматических соединений (до тех пор, пока они не были обезгажены), для которых T_1 меняется примерно обратно пропорционально вязкости. Существующие теории жидкого состояния не позволяют провести подробное теоретическое рассмотрение влияния давления на T_1 .

Уо и Джонсон [41] нашли, что для газов T_1 пропорционально давлению (фактически — плотности); этим подтверждается, что межмолекулярные магнитные возмущения при столкновениях не играют существенной роли.

2.6. Спин-спиновая релаксация

Кроме взаимодействия с решеткой, магнитные ядра могут также взаимодействовать между собой. На каждый магнитный момент ядра действует не только постоянное магнитное поле H_0 , но и слабое локальное магнитное поле $H_{\text{лок}}$, создаваемое соседними магнитными ядрами. Магнитный диполь на расстоянии r создает поле μ/r^3 , для протона это поле равно $\sim 14 \text{ э}$ на расстоянии $1 \text{ \AA}$. С ростом r напряженность поля $H_{\text{лок}}$ быстро падает, так что существенное влияние могут оказывать только ближайшие соседние ядра.

По этой причине разные ядра оказываются в разных постоянных магнитных полях, результатом чего должно быть уширение энергетических уровней совокупности диполей, а следовательно, и уширение линий поглощения. Изменение ориентации и диффузия молекул в жидкостях, газах и некоторых твердых телах происходят обычно настолько быстро, что локальное магнитное поле усредняется до очень малой величины. В соответствии с таким усреднением наблюдаются узкие резонансные линии. По величине разброса локального поля $H_{\text{лок}}$ с помощью уравнения резонанса можно найти разброс частот ларморовой прецессии:

$$\Delta\nu = \frac{\mu H_{\text{лок}}}{h} \quad (2.69)$$

Если в какой-то момент времени ядерные диполи прецессируют в фазе, то время, необходимое, чтобы фазы прецессии разошлись, равно $(\Delta\nu)^{-1}$, или около 10^{-4} сек . Это время можно рассматривать как часть времени спин-спинового взаимодействия T_2 . Кроме того, локальные поля от соседних магнитных ядер могут содержать осциллирующую $H_{\text{осц}}$ и статическую $H_{\text{стат}}$ компоненты. Поэтому ядро j , создающее магнитное поле, осциллирующее с ларморовой частотой (см. рис. 2.4), может вызывать переход у ядра k . Энергия для этого процесса берется от ядра j , и происходит одновременная переориентация (переброс) обоих ядер, т. е. обмен энергией при сохранении общей энергии пары ядер. Поскольку относительные фазы ядер изменяются за время $(\Delta\nu)^{-1}$, то для спинового обмена требуется интервал времени такого же порядка. Этот процесс вызывает дальнейшее уширение резонансной линии (наблюдаемой при фиксированной частоте) на величину порядка $H_{\text{лок}}$. Спиновый обмен может происходить только между одинаковыми ядрами, тогда как вклад в $H_{\text{лок}}$ дают и другие магнитные ядра. В совокупности, содержащей ядра двух типов, А и В, локальное поле А можно ослабить, подвергая ядра В быстрой переориентации [42]. Причиной уширения линий может быть также неоднородность внешнего поля, поскольку его градиенты будут создавать свои $H_{\text{лок}}$. *Время спин-спиновой релаксации* T_2 можно приблизительно определить как время жизни или время «фазовой памяти» состояния ядерного спина. Блох [11] предположил, что расстройка фазы прецессии подчиняется экспо-

ненциальному закону, так что

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{и} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}, \quad (2.70)$$

где M_x и M_y — результирующие магнитные моменты единицы объема, направленные под прямыми углами к приложенному постоянному полю H_0 . Иначе говоря, это поперечные компоненты прецессирующего вектора намагниченности M . В отсутствие внешнего радиочастотного магнитного поля когерентность фаз прецессии ядер будет исчезать за время порядка T_2 (называемое также *временем поперечной релаксации*), до тех пор пока M_x и M_y не станут равными нулю. Теории Кубо и Томита [19] и Соломона [43] показывают, что при условии $\tau_c < \omega^{-1}$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{внутр}} = \frac{3}{20} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6} \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right]. \quad (2.71)$$

В этой теории пренебрегают межмолекулярными взаимодействиями, которые, однако, по своему вкладу становятся равными внутримолекулярным, если ядра, входящие в разные молекулы, разделены расстояниями порядка длины связи.

Из приведенной теории следует, что T_1 и T_2 для жидкостей приблизительно равны. Теория Блоха, изложенная в разд. 2.9, предсказывает, что они в точности равны. Равенство T_1 и T_2 проверено экспериментально для чистых жидкостей; кроме того, оно было подтверждено для релаксации протонов в водных растворах большинства парамагнитных ионов (при отсутствии сколько-нибудь заметного комплексообразования). Исключениями из этого правила являются Gd^{3+} и Mn^{2+} , для которых T_1/T_2 равно соответственно 2,5 и 7,1. Бломберген [44] объяснил эту аномалию с помощью спинового обменного взаимодействия $A \cdot I \cdot S$ между парамагнитными ионами и протонами соседних молекул воды. Вклад обмена в T_1 и T_2 равен соответственно

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{обм}} = \frac{1}{3} S(S+1) \hbar^{-2} A^2 \tau_s \rho [1 + (\omega_I - \omega_s)^2 \tau_s^2]^{-1}, \quad (2.72)$$

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{\text{обм}} = \frac{1}{3} S(S+1) \hbar^{-2} A^2 \tau_s \rho. \quad (2.73)$$

Здесь A — константа связи; ρ — вероятность нахождения молекулы воды рядом с парамагнитным ионом, пропорциональная концентрации ионов; τ_s — время спин-решеточной релаксации электронных спинов, ω_s и ω_I — резонансные частоты для электронных и ядерных спинов соответственно.

После того как были разработаны многие из рассмотренных выше идей, Блох [45] предложил обобщенную теорию релаксации (см. [46]).

2.7. Ширина линии в жидкости

Предложен ряд определений ширины линии сигнала резонансного поглощения. Для гауссовой и лоренцевой форм линий поглощения [8] эти определения следующие:

	I	II	III
Гауссова форма	$(\ln 2\pi^{-1})^{1/2} T_2^{-1}$	$(2\pi)^{1/2} T_2^{-1}$	$(8\pi)^{-1/2} T_2^{-1}$
Лоренцева форма	$(\pi T_2)^{-1}$	$(3\pi)^{-1/2} T_2^{-1}$	∞

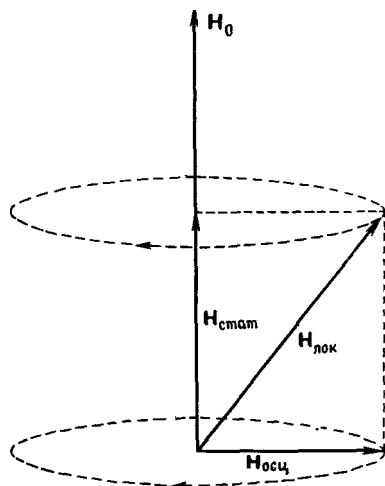


Рис. 2.4. Статическая и осциллирующая компоненты локального поля, созданного ядерными магнитными диполями.

Определение I соответствует случаю, когда ширина измеряется между точками на половине высоты линии; в случае II ширина измеряется между точками наибольшей и наименьшей крутизны; определение III дает среднеквадратичную ширину линии

$$\left[\int_0^\infty (v_0 - v)^2 \cdot g(v) dv \right]^{1/2},$$

где $g(v)$ — функция, описывающая форму линии. В экспериментах с высоким разрешением было найдено, что одиночные линии имеют лоренцеву форму [47]. Тогда T_2 определяется формулой $1/2 g(v)_{\text{макс}}$ (см. разд. 2.9) и определяется только максимальным значением нормированной функции формы линии [11].

Одним из главных источников уширения линии является статическое локальное поле. Компонента локального магнитного поля, созданного ядерным диполем j с магнитным моментом μ , направленным вдоль внешнего поля H_0 , в точке, заданной вектором r_{ij} , равна

$$\mu r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1), \quad (2.74)$$

где θ_{ij} — угол между r_{ij} и H_0 . Поскольку величина μ равна $\gamma \hbar [I(I+1)]^{1/2}$, то локальное поле равно

$$\gamma \hbar [I(I+1)]^{1/2} r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1). \quad (2.75)$$

С помощью функции точки Y_{0j} (см. разд. 2.5) это выражение можно представить в более простом виде

$$\gamma \hbar [I(I+1)]^{1/2} Y_{0j}. \quad (2.76)$$

В случае жидкостей локальное поле флуктуирует, и на ширину линии влияют только частотные компоненты спектральной плотности $J_0(v)$ (которые оказываются близкими к нулю). Эндрю [48] дает строгий вывод, в котором средний квадрат ширины линии равен

$$\frac{3}{4} \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) \int_{-v_1}^{v_1} J_0(v) dv, \quad (2.77)$$

где $\pm v_1$ — пределы частот, которые принимаются близкими к нулю. Эти пределы сами должны быть порядка ширины линии, т. е. $k\Delta v = v_1$, где k — числовой коэффициент, близкий к единице, точное значение которого зависит от используемого определения ширины линии. Квадратный корень из выражения (2.77) дает среднеквадратичную ширину линии в единицах магнитного поля; умножая на $\gamma/2\pi$, получаем ширину линии в единицах частоты. Выражение для ширины линии имеет вид

$$(\Delta v)^2 = \left(\frac{3}{16\pi^2} \right) \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \int_{-k\Delta v}^{k\Delta v} J_0(v) dv. \quad (2.78)$$

Поскольку это выражение применимо только в случае идентичных соседних ядер, то для учета ядер, имеющих другие значения магнитных моментов, необходим дополнительный член. Выражением для $J_0(v)$ является соотношение (2.46), из которого, производя подстановку и интегрирование, получаем

$$(\Delta v)^2 = \frac{3}{8\pi^2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j |\overline{Y_{0j}}|^2 \arctg(2\pi k \Delta v \tau_{cj}). \quad (2.79)$$

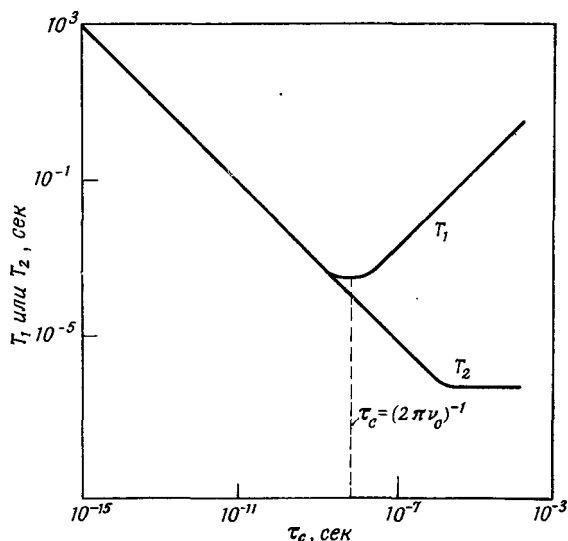
Если все времена корреляции τ_{cj} достаточно велики, то члены $2\pi k \Delta v \tau_{cj}$ стремятся к бесконечности, члены $\arctg(2\pi k \Delta v \tau_{cj})$ имеют постоянное значение $\pi/2$ и $(\Delta v)^2$ приобретает вид

$$(\Delta v)^2 = \frac{3}{16\pi^2} \left[\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j Y_{0j}^2 \right], \quad (2.80)$$

что соответствует среднему квадрату ширины линии для жесткой системы ядер. Если все времена корреляции τ_{cj} малы, так что все величины $2\pi\hbar\Delta\nu\tau_{cj}$ стремятся к нулю, то $\Delta\nu = 0$. Для жидкостей величины τ_{cj} обычно достаточно малы, чтобы $2\pi\hbar\Delta\nu\tau_{cj} \ll 1$, откуда получается явное соотношение

$$\Delta\nu = \frac{3k}{4\pi^2} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_j |\bar{Y}_{0j}|^2 \tau_{cj}. \quad (2.81)$$

В разд. 2.5 было показано, что τ_{cj} пропорционально η/T , а так как вязкость η обычно быстро убывает с ростом температуры T , то ширина линии также должна быстро уменьшаться с ростом температуры.



Р и с. 2.5. Зависимость времен релаксации T_1 и T_2 от времени корреляции τ_c [12].

Другая причина уширения линии связана с ограничением времени жизни ядра в данном состоянии вследствие спин-решеточной релаксации. Это время жизни имеет порядок $2T_1$, и, следовательно, энергетические уровни уширены на величину $\hbar/2T_1$, или, иначе, резонансная частота может меняться в диапазоне $(2\pi T_1)^{-1}$. Для жидкостей, имеющих очень малые величины T_1 , такой вид уширения часто приблизительно равен рассмотренному выше магнитному дипольному уширению. Это приблизительное равенство обусловлено тем, что при $2\pi\nu_0\tau_c \ll 1$ интенсивность локального поля, описываемая выражениями типа (2.46), в диапазоне частот от ν_0 и почти до нуля остается практически постоянной. Отсюда также следует, что T_1 и T_2 в этой области почти равны (рис. 2.5). Другие области, обычно не затрагиваемые в спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, рассматриваются в работах Саха и Даса [2], Вертца [49] и Пурселла [50]. Причиной уширения линий может быть также неоднородность поля H_0 , при которой по существу получается наложение линий поглощения от молекул, находящихся в разных частях приложенного поля. Влияние химического обмена на форму линии рассматривается в гл. 9.

На форму линии могут влиять насыщение, нестационарные (переходные) процессы и неподходящая форма частотной характеристики усилителя, включенного после детектора. Эти факторы рассматриваются в разд. 2.8, 2.10 и 6.5 соответственно.

2.8. Насыщение

В разд. 2.3 указывалось, что в спектроскопии ядерного магнитного резонанса интенсивность радиочастотного поля, облучающего образец, может влиять на наблюдаемый сигнал резонанса, и в особенности на ширину линии. Ниже проводится количественное рассмотрение этого явления для совокупности ядер с $I = \frac{1}{2}$.

До включения радиочастотного поля скорость изменения избыточного (по отношению к равновесному) числа ядер n на 1 см^3 в основном состоянии дается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1}, \quad (2.82)$$

где n_0 — число ядер на 1 см^3 , когда спиновая система находится в тепловом равновесии со своим окружением. В радиочастотном поле происходит поглощение энергии, в котором участвуют $2nP$ ядер; здесь P — вероятность перехода между двумя энергетическими уровнями в единицу времени под воздействием облучения. Следовательно,

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2nP. \quad (2.83)$$

Стационарное (установившееся) количество избыточных ядер n_s удовлетворяет соотношению

$$\frac{n_s}{n_0} = (1 + 2PT_1)^{-1}. \quad (2.84)$$

Значение P можно найти обычными методами теории излучения [12]; вероятность перехода в единицу времени между двумя состояниями с магнитными квантовыми числами m и m' равна

$$P_{m \rightarrow m'} = \frac{1}{2} \gamma^2 H_1^2 | \langle m | I | m' \rangle |^2 \delta(\nu_{mm'} - \nu). \quad (2.85)$$

Здесь H_1 — амплитуда радиочастотного поля, вращающегося в нужном направлении в плоскости, перпендикулярной основному полю H_0 ; $\langle m | I | m' \rangle$ — матричный элемент оператора ядерного спина; $\delta(\nu_{mm'} - \nu)$ — «дельта»-функция Дирака, в точности равная нулю при всех значениях частоты, кроме $\nu = \nu_{mm'}$; таким образом, она дает бесконечно узкую линию поглощения или испускания. Поскольку это случай нереальный, то она заменяется на функцию формы линии $g(\nu)$, удовлетворяющую требованию

$$\int_0^\infty g(\nu) d\nu = 1. \quad (2.86)$$

Используя правило отбора [51] $\Delta m = \pm 1$, имеем

$$\langle m | I | m' \rangle^2 = \frac{1}{2} (I + m)(I - m + 1). \quad (2.87)$$

Таким образом,

$$P_{m \rightarrow m-1} = \frac{1}{4} \gamma^2 H_1^2 (I + m)(I - m + 1) g(\nu), \quad (2.88)$$

что при $I = 1/2$ сводится к

$$P = 1/4 \gamma^2 H_1^2 g(\nu). \quad (2.89)$$

Отсюда

$$\frac{n_s}{n_0} = [1 + \frac{1}{2} \gamma^2 H_1^2 g(\nu) T_1]^{-1}. \quad (2.90)$$

Правую часть этого выражения обычно обозначают Z и называют *фактором насыщения*. Если амплитуда радиочастотного поля велика, избыток ядер n_s

в нижнем энергетическом состоянии становится очень малым и про спиновую систему говорят, что она находится в насыщении. Спиновая температура T_s в этом состоянии очень высока. Наибольшее насыщение достигается при такой частоте, при которой функция формы линии $g(\nu)$ становится максимальной. В предыдущем разделе было показано, что

$$T_2 = \frac{1}{2} g(\nu)_{\text{макс}}, \quad (2.91)$$

откуда

$$Z_0 = [1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2]^{-1}, \quad (2.92)$$

где Z_0 — фактор насыщения при максимальном значении $g(\nu)$.

В разд. 2.4 было показано, что приближение спиновой системы к равновесию происходит по экспоненте с характеристическим временем T_1 . При значительной интенсивности облучения T_1 необходимо заменить на $T_1 Z$ [найдено решением уравнения (2.83)], а это по существу означает, что скорость достижения равновесия возрастает, что, в свою очередь, сопровождается уширением резонансной линии. При недостаточной интенсивности процесса спин-решеточной релаксации интенсивность сигнала может убывать во времени, а в некоторых случаях сигнал может полностью исчезнуть. В спектре, содержащем несколько линий, для каждой из которых время релаксации имеет свое значение, может наблюдаться неравномерное насыщение.

В работе [52] было проведено теоретическое исследование процессов ядерной релаксации в системах, содержащих два неэквивалентных спина. Было найдено, что в условиях насыщения сигнал не только убывает по амплитуде, поскольку уменьшение $g(\nu)$ наиболее эффективно на частоте, соответствующей центру линии, но и расширяется.

Другим эффектом, связанным с насыщением, является возбуждение многоквантовых переходов [53]. Это явление можно использовать при анализе спектров ЯМР высокого разрешения (см. разд. 8.19.4).

2.9. Радиочастотная магнитная восприимчивость и уравнения Блоха

Вследствие того, что разные спиновые состояния заполнены в различной степени, совокупность магнитных ядер, помещенных во внешнее поле, обладает парамагнитной восприимчивостью. Если M — магнитный момент на единицу объема вещества, помещенного в магнитное поле с напряженностью H_0 , то статическая восприимчивость χ_0 определяется формулой

$$\chi_0 = \frac{M}{H_0}. \quad (2.93)$$

Изменение χ_0 с температурой описывается выражением

$$\chi_0 = \frac{N\mu^2(I+1)}{3kTI}, \quad (2.94)$$

которое можно вывести следующим образом.

В совокупности слабо взаимодействующих ядер, помещенных в постоянное магнитное поле, степень заполнения уровня $-m\mu H_0/I$ ядрами с квантовым числом m будет равна

$$\exp\left(\frac{m\mu H_0}{IkT_s}\right) \approx 1 + \frac{m\mu H_0}{IkT_s}, \quad (2.95)$$

где T_s — спиновая температура, при которой устанавливается равновесие. Заселенность каждого уровня на 1 см^3 дается выражением

$$N(m) = \frac{N}{2I+1} \left(1 + \frac{m\mu H_0}{IkT_s}\right). \quad (2.96)$$

Множитель $N/(2I+1)$ дает общую заселенность всех $2I+1$ уровней, поэтому

$$\sum_{m=-I}^I N(m) = N. \quad (2.97)$$

Тогда M равно

$$M = \sum_{-I}^I \frac{N(m) m \mu}{I} = \frac{N \mu^2 H_0}{I^2 (2I+1) k T_s} \sum_{-I}^I m^2. \quad (2.98)$$

А поскольку

$$\sum_{-I}^I m^2 = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1),$$

то

$$M = \frac{N \mu^2 H_0 (I+1)}{3 k T_s I}. \quad (2.99)$$

Тогда статическая восприимчивость получается равной

$$\chi_0(T_s) = \frac{N \mu^2 (I+1)}{3 k T_s I}. \quad (2.100)$$

Классическая формула Ланжевена получается, если ввести $\mu' = \mu [(I+1)/I]^{1/2}$, где μ' — длина вектора магнитного момента ядра. Для протонов воды при комнатной температуре $\chi_0 = 3,2 \cdot 10^{-10}$ эрг/э². Так как диамагнитные восприимчивости по порядку величины равны 10^{-6} эрг/э², то наблюдать ядерный парамагнетизм при комнатной температуре путем измерений статической восприимчивости невозможно. Даже при 2° К доля парамагнетизма в полной восприимчивости водорода составляет всего 20% [54].

Чтобы описать взаимодействие ядерной намагниченности M с радиочастотным полем, Блох [11, 55] предложил систему уравнений. При рассмотрении процессов на высоких частотах математически удобно использовать комплексные величины, которые мы будем обозначать рукописными буквами. Комплексная магнитная проницаемость записывается в виде

$$\chi = \chi' - i\chi''. \quad (2.101)$$

Осциллирующее магнитное поле, приложенное к образцу, можно рассматривать как действительную часть комплексного поля $2H_1 \exp(i\omega t)$. Поэтому физически наблюдаемые эффекты взаимодействий между радиочастотным полем и ядерной восприимчивостью сопоставляются с действительной частью намагниченности M_x , которая получается из комплексной намагниченности $\mathcal{M}$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} &= (\chi' - i\chi'') 2H_1 \exp(i\omega t) = \\ &= 2H_1 (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t) - 2iH_1 (\chi'' \cos \omega t - \chi' \sin \omega t). \end{aligned} \quad (2.102)$$

Следовательно,

$$M_x = 2H_1 (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t). \quad (2.103)$$

На практике используется линейно осциллирующее радиочастотное магнитное поле $2H_1 \cos \omega t$, поэтому первый член выражения (2.103) представляет собой компоненту намагниченности, совпадающую по фазе с полем, а второй член — компоненту намагниченности, сдвинутую по фазе на 90°. В эти члены входят соответственно χ' и χ'' . Поглощение энергии в единице объема за 1 сек дается действительной величиной

$$A = \nu \int_0^{1/\nu} 2H_1 \cos \omega t \left(\frac{dM_x}{dt} \right) dt. \quad (2.104)$$

Таким образом,

$$A = \nu \int_0^{1/\nu} 2H_1 \cos(2\pi\nu t) 2H_1 2\pi\nu (-\chi' \sin 2\pi\nu t + \chi'' \cos 2\pi\nu t) dt = 8\omega\chi''H_1^2. \quad (2.105)$$

Отсюда видно, что поглощение энергии спиновой системой пропорционально компоненте χ'' ядерной намагниченности, сдвинутой по фазе относительно поля на 90° . Следует также отметить, что чувствительность резонансного метода возрастает с повышением рабочей частоты и при увеличении амплитуды; при этом, естественно, предполагается, что насыщение системы не достигается. Рассмотрим теперь зависимость χ' и χ'' от частоты.

Уравнение движения одиночного ядерного магнитного момента имеет вид

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad \left(\gamma = \frac{\omega_0}{H_0}\right) \quad (2.106)$$

и при постоянном H описывает прецессию вектора $\boldsymbol{\mu}$ относительно вектора $\mathbf{H}$ с угловой частотой γH . Аналогично уравнение движения совокупности слабо взаимодействующих моментов, содержащихся в единице объема, имеет вид

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times \mathbf{H}. \quad (2.107)$$

При обычной постановке эксперимента по магнитному резонансу не все проекции поля $\mathbf{H}$ на оси прямоугольной системы координат остаются постоянными, а именно:

$$H_x = H_1 \cos \omega t, \quad H_y = -H_1 \sin \omega t, \quad H_z = H_0. \quad (2.108)$$

Компоненты H_x и H_y вместе описывают радиочастотное поле с амплитудой H_1 , вращающееся в плоскости, перпендикулярной постоянному полю H_0 . Предполагая, что, кроме указанного выше, других видов взаимодействий с ядрами нет, можно написать

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t), \quad (2.109)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (-M_x H_0 + M_z H_1 \cos \omega t), \quad (2.110)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t). \quad (2.111)$$

Между этими уравнениями для объемной намагниченности $\mathbf{M}$ и уравнениями для одиночного ядерного момента $\boldsymbol{\mu}$ имеется существенная разница. В отсутствие радиочастотного поля только z -компонента вектора $\mathbf{M}$ отлична от нуля, тогда как вектор $\boldsymbol{\mu}$ имеет все три компоненты x , y и z . Отдельные ядра прецессируют относительно оси z в случайных фазах, поэтому при сложении их магнитных моментов $\boldsymbol{\mu}$ и образовании $\mathbf{M}$ x - и y -компоненты вектора $\boldsymbol{\mu}$ усредняются до нуля. Если вращающееся магнитное поле отсутствует, а ядра и решетка находятся в тепловом равновесии, то M_z равно статической намагниченности M_0 . Если теплового равновесия между спиновой системой и решеткой нет, то M_z стремится к M_0 по экспоненте с характеристическим временем T_1 (см. разд. 2.4), так что скорость этого процесса равна

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (2.112)$$

Величина M_z пропорциональна избытку ядер на нижнем энергетическом уровне. Блох назвал T_1 *временем продольной релаксации*, поскольку эта величина определяет скорость приближения к равновесию компоненты M_z , параллельной H_0 . Компоненты M_x и M_y отличаются от нуля только в том случае, если окажется, что за группа ядер движется в фазе, однако такая фазовая когерентность теряется за время порядка времени спин-спиновой релаксации T_2 (если пренебречь осложнениями формы линии, связанными с локальными

полями). Для простоты Блох предположил, что приближение M_x или M_y к равновесию происходит по экспоненте, так что

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad (2.113)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}. \quad (2.114)$$

Для T_2 Блох использовал название *время поперечной релаксации*, поскольку эта величина характеризует зависимость компонент поперечной намагниченности M_x и M_y от времени.

На практике на зависимость намагниченности от времени влияют как внешние приложенные поля, так и взаимодействия в образце. Поэтому истинное поведение системы описывается суммой соответствующих компонент намагниченности

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma (M_y H_z + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}, \quad (2.115)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma (M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_z) - \frac{M_y}{T_2}, \quad (2.116)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma (-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t) + \frac{(M_0 - M_z)}{T_1}. \quad (2.117)$$

Это и есть *уравнения Блоха*. Их вывод основан на рассмотрении макроскопических величин в отличие от уже упоминавшихся выше рассуждений Бломбергена, Пурселла и Паунда [12], когда авторы берут за основу магнитные свойства ядра и получают макроскопические характеристики. Вид решения системы дифференциальных уравнений (2.115)–(2.117) зависит от используемых граничных условий. Ход решения упрощается, если применить вращающуюся систему координат (см. разд. 2.12.3). Рассмотрим решение, которое получается в предположении, что сигнал резонанса наблюдается в стационарных условиях или в условиях медленного прохождения. В этих условиях поглощение высокочастотной энергии уравнивается передачей энергии от ядер к решетке (т. е. $dM_z/dt = 0$); при этом

$$M_x = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{2H_1 \cos \omega t (\omega_0 - \omega) T_2 + 2H_1 \sin \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (2.118)$$

$$M_y = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{2H_1 \cos \omega t - (2H_1 \sin \omega t) (\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (2.119)$$

$$M_z = \chi_0 H_0 \frac{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (2.120)$$

Фактически в экспериментах осциллирующее поле поляризовано линейно (имеет вид $H_x = 2H_1 \cos \omega t$), а не по кругу. Из выражения (2.103) для M_x видно, что χ' и χ'' можно рассматривать как коэффициенты при $2H_1 \cos \omega t$ и $2H_1 \sin \omega t$. Находя эти коэффициенты из выражения (2.118), получаем

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (2.121)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (2.122)$$

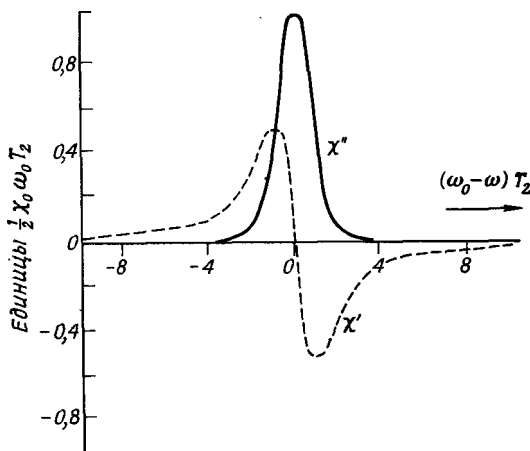
Мы видим, что обе компоненты восприимчивости зависят от частоты и содержат безразмерный параметр $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$, который, как было установлено в предыдущем разделе, определяет степень насыщения. Когда H_1 достаточно мало, чтобы избежать заметного насыщения, т. е. когда $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, восприимчи-

вости по Блоху равны

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}, \quad (2.123)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}. \quad (2.124)$$

Графики зависимости этих восприимчивостей от безразмерного произведения $(\omega_0 - \omega) T_2$ показаны на рис. 2.6. По кривой χ'' виден резонансный характер



Р и с. 2.6. Лоренцевы кривые поглощения (χ'') и дисперсии (χ'), соответствующие компонентам восприимчивости χ'' и χ' .

поглощения. Эта лоренцева форма линии характерна для осциллятора с затуханием, рассматриваемого в теории излучения и уширения спектральных линий за счет столкновений. Кривая для χ' соответствует дисперсии, сопутствующей полосе поглощения. Если спиновая температура равна температуре решетки, то χ'' можно выразить также через форму линии $g(\nu)$ и статическую восприимчивость χ_0

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} \chi_0 \nu_0 g(\nu); \quad (2.125)$$

отсюда

$$g(\nu) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2 (\nu_0 - \nu)^2 T_2^2}. \quad (2.126)$$

Если действительная форма линии поглощения $g(\nu)$ отличается от лоренцевой, то компоненту дисперсии можно вычислить с помощью соотношений Кронига — Крамерса [56], связывающих действительную и мнимую части восприимчивости. Из выражения (2.126) можно видеть, что $g(\nu)_{\text{макс}} = 2T_2$ (это соотношение требовалось нам в разд. 2.7). Отчетливо резонансный характер поглощения можно видеть, если сравнить ширину линии с частотой ν_0 , соответствующей центру линии. Ширина линии поглощения на половине ее высоты равна $2/T_2$; эта величина может составлять всего 10^{-1} сек^{-1} , тогда как ν_0 может лежать в диапазоне $1-100 \text{ Мгц}$ ($10^6-10^8 \text{ сек}^{-1}$). Повышение чувствительности при использовании радиочастотной резонансной методики явно видно при рассмотрении выражения (2.125). Если подставить $g(\nu) = 2T_2$, то получится, что высокочастотная восприимчивость имеет величину порядка $\omega_0 T_2$, т. е. в 10^3-10^7 раз больше, чем статическая восприимчивость. Естественно, что компонента восприимчивости χ'' , сдвинутая на 90° относительно фазы поля, чрезвычайно мала при всех значениях ω , кроме очень близких к ω_0 .

Оптимальную величину радиочастотного поля, необходимого для получения максимального сигнала $\chi''_{\text{макс}}$, можно найти из выражения (2.118),

если принять, что $\omega = \omega_0$, и при

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1 \quad (2.127)$$

приравнять $dM_x(\omega_0)/dH_1$ нулю. Подставляя в полученное выражение типичные значения T_1 и T_2 (считая, что $T_1 = T_2$), составляющие для протонного резонанса в жидкостях 0,1—10 сек, находим, что оптимальные значения H_1 составляют 10^{-3} — 10^{-5} э. Подставляя выражение (2.127) в (2.122), можно видеть, что насыщение вызывает уширение линии поглощения, поскольку величина χ'' будет при этом меньше, чем ее максимальное значение.

2.10. Нестационарные (переходные) явления

В некоторых экспериментах по ядерному резонансу приходится иметь дело не со стационарным состоянием системы, а с переходными явлениями¹⁾. Примерами могут быть эксперименты с быстрым прохождением, описанные Блохом [11] и используемые при исследованиях релаксации, импульсный метод, примененный Торри [57], и методы спинного эха Хана [58]. Однако переходные явления оказывают некоторое влияние и на обычные измерения ЯМР высокого разрешения, поэтому их следует рассмотреть подробнее.

При выводе приведенного выше стационарного решения уравнений Блоха предполагается, что в системе устанавливается равновесие между ВЧ-полем и ядерной намагниченностью. Однако время, необходимое для достижения равновесия, довольно велико, и, таким образом, на скорость прохождения резонанса (при развертке спектра) накладывается существенное ограничение. Если резонанс проходит слишком быстро, то могут возникать несколько видов переходных процессов, которые и будут рассмотрены.

Статическая ядерная намагниченность при тепловом равновесии равна M_0 ; в стационарном режиме это соответствует $M_0/(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)$. Таким образом, если резонансная линия проходит слишком быстро, то сигнал вначале сильный, затем по мере уменьшения намагниченности будет становиться слабее. Иначе говоря, этот эффект будет вызывать искажение формы линии.

Другой переходный процесс, наблюдаемый на узких резонансных линиях жидкостей, находящихся в весьма однородном магнитном поле, проявляется в виде «виглей», или «звона», системы в процессе ее релаксации. Вигли представляют собой затухающие колебания, сопровождающие резонансную линию при быстром прохождении через нее. Причину этого явления следует искать в том, что ядерная намагниченность не успевает следовать за изменениями внешнего поля. После того как резонанс пройден, в плоскости, перпендикулярной постоянному полю, еще сохраняется магнитный момент; это длится до тех пор, пока группа ядер продолжает прецессировать в фазе. Магнитный момент, прецессирующий относительно H_0 , наводит сигнал с частотой прецессии, амплитуда которого уменьшается со скоростью, определяемой временем сохранения фазы T_2 . После прохождения резонансной линии частота прецессии и частота ВЧ-поля несколько различаются, поэтому оба сигнала взаимодействуют между собой и дают низкочастотные биения, которые можно видеть на рис. 2.7. Бломберген [46] показал, что разность фаз между резонансным сигналом и приложенным ВЧ-сигналом после прохождения резонанса в момент времени $t = 0$ дается выражением

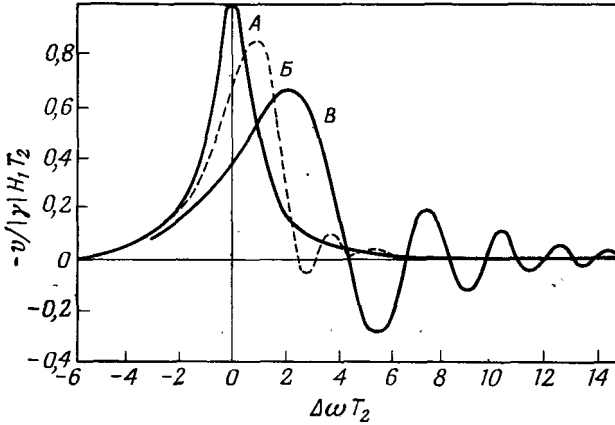
$$\varphi(t) = \int_0^t \gamma [H_0(t) - H_0(0)] dt. \quad (2.128)$$

¹⁾ Одно из первых исследований переходных процессов было проведено К. В. Владимирским [91]. Переходные процессы при наблюдении спектров высокого разрешения исследовали Н. М. Иевская и Р. М. Умарходжаев [92]. — *Прим. ред.*

Для линейной развертки H_0 (или для средней части развертки с помощью синусоидальной модуляции) φ приобретает вид

$$\varphi = \frac{1}{2} \gamma \frac{dH_0}{dt} t^2, \quad (2.129)$$

так что сигнал биений должен иметь форму $\cos(\frac{1}{2} \gamma t^2 dH_0/dt)$. Сигнал биений существует до тех пор, пока в одинаковой фазе движется достаточное количество ядер, чтобы создать значительный магнитный момент. Поскольку



Р и с. 2.7. Формы сигналов 90°-ной компоненты при различных значениях $a^{1/2}T_2$.

A — 0,0; B — 1,0; B — 2,0. Развертка поля — линейная, радиочастотное поле поддерживается постоянным [59].

сигнал биений уменьшается по экспоненте, он должен описываться выражением

$$\exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \cos\left(\frac{1}{2} \gamma \left[\frac{dH_0}{dt}\right] t^2\right). \quad (2.130)$$

В тех случаях, когда вигли затухают относительно медленно, расстояние между двумя последовательными виглями (при условии достаточного удаления от их начала) приблизительно равно

$$\delta(v_0 - v) = \gamma \frac{dH_0/dt}{2\pi v}. \quad (2.131)$$

Можно видеть, что это расстояние обратно пропорционально удалению от резонанса.

Джекобсон и Вангснесс [59] более строго вывели из уравнений Блоха следующее выражение для компоненты v магнитного момента, сдвинутой по фазе на 90°:

$$v = \frac{|\gamma| H_1}{a^{1/2}} (2\pi)^{1/2} \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \cos\left(\frac{x^2 - A^2}{2} - \frac{\pi}{4}\right) - \frac{|\gamma| H_1 T_2}{1 + (\Delta\omega T_2)^2} + \frac{|\gamma| H_1}{a^{1/2}} \left\{ \frac{\cos 3\theta}{(A^2 + x^2)^{3/2}} + \dots \right\}, \quad (2.132)$$

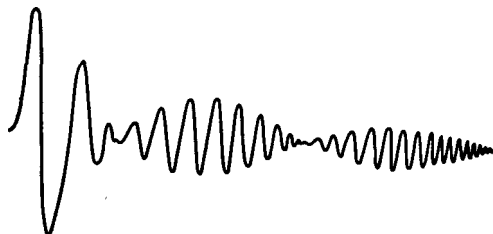
θ — отклонение от угловой резонансной частоты, причем $0 \leq \theta = \arctg\left(\frac{A}{x}\right) \leq \pi$; $\Delta\omega = at$; $a = |\gamma| (dH_0/dt)$; $x = a^{1/2}t$; $A = 1/(a^{1/2}T_2)$. Выражение (2.132) имеет вид, подобный выражению (2.130). Если время релаксации T_2 меньше, чем примерно одна десятая периода развертки, то периодичностью и вариациями $d\Delta\omega/dt$ можно пренебречь и считать скорость развертки постоянной. На рис. 2.7 показана зависимость $-v/|\gamma| H_1 T_2$ от $\Delta\omega T_2 (= x/A)$ при различ-

ных значениях $a^{1/2}T_2$. При $a^{1/2}T_2 \leq 1/2$ свободные колебания полностью подавлены. При $a^{1/2}T_2 \sim 1$ отношение первого максимума ν к первому минимуму является довольно чувствительной мерой T_2 . При значениях $a^{1/2}T_2 \sim 2$ свободные колебания продолжают достаточно долго, что дает возможность определить время релаксации T_2 по скорости затухания этих колебаний. Аналогичные результаты были получены для компоненты u , совпадающей по фазе с полем и связанной с сигналом дисперсии. Истинная форма линии наблюдается только при соблюдении условия

$$\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma (\delta H_0)^2, \quad (2.133)$$

где δH_0 — ширина линии, выраженная в единицах напряженности магнитного поля.

Из условия резонанса $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$ видно, что методику эксперимента, рассмотренную выше, можно видоизменить, осуществляя развертку частоты



Р и с. 2.8. Биеия виглей, наблюдающиеся при неоднородном магнитном поле.

при неизменном поле. Независимо от принятой методики постоянство фиксированного параметра должно поддерживаться с точностью, зависящей от желательной точности измерений. При измерениях с высоким разрешением на жидкостях это требование может стать почти невыполнимым. Если необходимо измерить расстояние 5 мэ между двумя линиями протонов с точностью 1% при скорости развертки 5 мэ/сек и $H_0 = 5000$ э, то и частота ν_0 и напряженность H_0 должны иметь стабильность $1 \cdot 10^{-8}$ сек⁻¹; линейная развертка также должна быть достаточно стабильной. Отсюда становятся очевидными экспериментальные трудности измерений при высоком разрешении. Если определяющим фактором является неоднородность основного поля, то огибающая затухания виглей не обязательно будет экспонентой. Рассмотрим образец как состоящий из двух элементов малого объема, находящихся на заметном расстоянии и помещенных в неоднородное поле; при этом каждый элемент должен давать свою последовательность виглей. Накладываясь, вигли образуют биеия биений (или «биеия виглей»), показанные на рис. 2.8. Габийяр [60—62] показал, что огибающая биений дается преобразованием Фурье от функции распределения неоднородности магнитного поля в объеме образца. Для длинного образца в магнитном поле с постоянным градиентом функция распределения будет приблизительно прямоугольной: она отлична от нуля и постоянна при напряжениях поля между величинами, соответствующими концам образца, и равна нулю при остальных значениях поля. Такое положение может быть осуществлено на практике при наблюдении биений виглей (см. рис. 2.8). Это явление было применено для измерения малых градиентов магнитных полей¹⁾.

В области ядерного магнитного резонанса высокого разрешения такой случай имеет место, когда ядра одного сорта располагаются в разных частях

¹⁾ Теория переходных процессов («биений») и ее применение к измерению T_2 в присутствии неоднородного поля разработаны С. Д. Гвоздовером и Н. М. Померанцевым [98]. — Прим. ред.

молекулы и разница магнитных полей обусловлена небольшим различием в химическом окружении; резонансные частоты вследствие этого также оказываются лишь немного различающимися. Чтобы иметь возможность наблюдать такое явление, постоянное магнитное поле должно быть очень однородным. Этот эффект, естественно, можно использовать для проверки степени однородности. Кроме того, биения виглей можно применить для измерения расстояния между близкими компонентами мультиплета, обусловленного спин-спиновым взаимодействием. Указанные два способа практического использования рассмотренного явления подробно обсуждаются в гл. 7. Здесь же разберем случай двух сигналов равной интенсивности, различающихся по частоте на $\Delta\nu$. Эти сигналы можно представить в виде [см. выражение (2.130)]:

$$\left. \begin{aligned} V_1(t) &= V_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \cos \frac{1}{2} at^2, \\ V_2(t) &= V_0 \exp\left(-\frac{(t-t_0)}{T_2}\right) \cos \frac{1}{2} a(t-t_0)^2. \end{aligned} \right\} \quad (2.134)$$

Время t_0 между моментами прохождения двух резонансных частот равно

$$t_0 = \frac{2\pi\Delta\nu}{a}. \quad (2.135)$$

Если время t_0 мало по сравнению с T_2 , то суммарный сигнал можно записать в виде

$$\begin{aligned} V(t) &= V_1(t) + V_2(t) = 2V_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \times \\ &\times \cos\left(\frac{1}{2} at^2 - \frac{1}{2} att_0 + \frac{1}{4} at_0^2\right) \cos\left(\frac{1}{2} att_0 - \frac{1}{4} at_0^2\right). \end{aligned} \quad (2.136)$$

Первый множитель с косинусом дает обычные вигли, а второй член с косинусом дает модуляцию этих виглей. Промежуток времени между максимумами биений равен

$$\frac{2\pi}{at_0} = (\Delta\nu)^{-1}. \quad (2.137)$$

Общий случай мультиплета, состоящего из n равноотстоящих компонент, был рассмотрен Рейлли [63]. Поскольку интенсивности компонент мультиплета пропорциональны соответствующим биномиальным коэффициентам (см. гл. 1), то при достаточно малом t_0 суммарный сигнал можно представить в виде

$$V(t) = 2^{n-1} V_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \cos\left[\frac{1}{2} at^2 - (n-1)\pi\Delta\nu t\right] \cos^{n-1}\pi\Delta\nu t. \quad (2.138)$$

Как и прежде, интервал времени между максимумами биений равен $(\Delta\nu)^{-1}$.

2.11. Ядерная индукция

Из соотношений (2.118) и (2.119) можно видеть, что компоненты намагниченности M_x и M_y образуют магнитный момент постоянной величины, вращающийся в плоскости xy с угловой частотой ω . Поэтому при наступлении резонанса компонента магнитного момента осциллирует с частотой ω . Если в поле помещена катушка с образцом, для которой произведение числа витков на охватываемую витками площадь равно A , а ось катушки лежит в плоскости xy , то осциллирующий магнитный поток будет наводить в катушке э. д. с. Ориентация оси катушки не влияет на величину э. д. с., а влияет только на ее фазу. Если расположить ось катушки вдоль оси y , то она будет перпендикулярна как постоянному магнитному полю H_0 (ось z), так и ВЧ-полю (ось x). Тогда магнитная индукция B_y будет равна

$$B_y = 4\pi M_y = 8\pi H_1 (\chi' \sin \omega t - \chi'' \cos \omega t). \quad (2.139)$$

Поэтому магнитный поток в катушке определяется выражением

$$\Phi_y = \xi AB_y, \quad (2.140)$$

где ξ — коэффициент заполнения, равный доле эффективного объема катушки, занятого образцом. Наведенную в катушке резонирующими ядрами э. д. с. V можно вычислить с помощью закона электромагнитной индукции Фарадея. Применяв его к соотношению (2.139), получаем

$$V = -\frac{d\Phi_y}{dt} = -\xi A \cdot 8\pi H_1 \omega (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t). \quad (2.141)$$

Амплитуды компонент, совпадающей по фазе и сдвинутой на 90° , пропорциональны соответственно χ' и χ'' . Чтобы иметь возможность наблюдать сигнал, эти компоненты необходимо усилить. Блох назвал такое явление *ядерной индукцией*, поскольку э. д. с. получается путем непосредственной электромагнитной индукции от прецессирующего ядерного магнитного момента. В экспериментальной установке вокруг образца необходимо разместить две катушки. По одной из них, ось которой направлена вдоль оси x , пропускается высокочастотный ток и она служит для создания ВЧ-поля. Вторая катушка располагается вдоль оси y и является приемной. Если плоскости катушек взаимно перпендикулярны, то прямой индукции с передающей катушки на приемную не будет. Выше уже отмечалось, что для оси приемной катушки допускается произвольное направление в плоскости xy . Поэтому передающую и приемную катушки можно объединить в одну. Такая схема называется устройством для наблюдения *ядерного магнитного резонансного поглощения*. Намечается тенденция ограничивать область применения термина «ядерная индукция» экспериментами, проводимыми со скрещенными катушками, в которых наблюдаются нестационарные ядерные сигналы после снятия внешнего ВЧ-поля. Было найдено, что преимущества системы со скрещенными катушками проявляются только при исследованиях с высоким разрешением, тогда как система с одной катушкой используется как при низком разрешении (измерения на твердых телах), так и при высоком разрешении. Систему со скрещенными катушками необходимо использовать в тех случаях, когда нужно определять относительные знаки ядерных магнитных моментов.

Вычисление напряжения на одиночной катушке (создающей ВЧ-поле и воспринимающей сигнал) показывает идентичность такой системы и двухкатушечной. Если катушка слабо связана с источником высокочастотной энергии, то из него в катушку поступает соответственно меньшая мощность. Тогда источник можно рассматривать как генератор тока неменяющейся величины. (Для простоты не будем учитывать конденсатор настройки, включенный параллельно катушке; хотя на практике такой конденсатор есть, это не окажет влияния на выводы.) Поскольку индуктивность катушки пропорциональна магнитному потоку, пронизывающему ее, изменение индуктивности катушки вблизи резонанса равно

$$\Delta L = 4\pi (\chi' - i\chi'') \xi L. \quad (2.142)$$

Соответственно изменение импеданса равно $i\omega \Delta L$, и в результате происходит изменение напряжения на катушке, равное

$$\Delta V = 4\pi \omega \xi L I_0 (-\chi' \sin \omega t + \chi'' \cos \omega t), \quad (2.143)$$

где $I_0 \cos \omega t$ — ток высокой частоты. Из определения индуктивности следует, что

$$L I_0 = 2 H_1 A. \quad (2.144)$$

Подставляя это соотношение в выражение (2.143), получаем

$$\Delta V = \xi \cdot 8\pi A H_1 \omega (-\chi' \sin \omega t + \chi'' \cos \omega t). \quad (2.145)$$

Таким образом, напряжение V на катушке совпадает с э. д. с. ядерной индукции V [выражение (2.141)], если не считать сдвига фаз на $\pi/2$, вызванного тем, что приемная катушка в методе ядерной индукции располагается под прямым углом к передающей. Основываясь на этом равенстве напряжений, поглощение в любой системе на данной частоте можно имитировать, заменив поглощающую среду осциллятором той же частоты, но с противоположной фазой. Аналогично дисперсию можно имитировать таким же осциллятором, но с фазой, сдвинутой на 90° . В методе Блоха предполагается, что такие осцилляторы реально существуют в форме вынужденной прецессии результирующего магнитного момента вокруг H_0 .

В однокатушечном методе типичное значение прикладываемого к катушке ВЧ-напряжения равно 10^{-3} в, что в случае наблюдения резонанса на протонах в воде дает легко обнаруживаемый сигнал ΔV около $7 \cdot 10^{-5}$ в.

2.12. Измерение времен релаксации

Иногда ЯМР-спектрометры высокого разрешения применяются для измерения времени релаксации. Ниже дается краткий очерк методов и аппаратуры, используемых при таких измерениях.

2.12.1. Время спин-решеточной релаксации T_1

1. *Прямой метод* пригоден для измерения времен релаксации более 1 сек; верхний предел измерений определяется трудностью работы при достаточно слабом ВЧ-поле. Для измерений можно использовать несколько видов ЯМР-аппаратуры, например, схему Роллина [64], которая позволяет непосредственно определить значение χ'' и в которой применена одна катушка, либо мостовую схему Бломбергена, Пурселла и Паунда [12] (в работе [65] приведен обзор других видов мостовых схем); можно использовать и двухкатушечную схему ядерной индукции, предложенную Блохом, Хансеном и Паккардом [66]. Сначала сигнал резонанса наблюдается при ВЧ-поле H_1 , достаточно слабом, чтобы избежать насыщения. Затем H_1 увеличивают до тех пор, пока фактор насыщения Z не уменьшается до 10^{-1} — 10^{-2} . При этом восприимчивость уменьшается во столько же раз, а спиновая температура возрастает до значения, в Z^{-1} раз превышающего температуру решетки. Если теперь быстро вернуть H_1 к исходной величине, то сигнал будет возрастать по экспоненте с характеристическим временем T_1 , стремясь к исходному уровню. Если избежать насыщения при внезапном уменьшении H_1 не удастся, то Z не будет равно единице; его величину можно будет рассчитать и внести нужную поправку. В случае жидкостей сигналы достаточно сильны и их можно наблюдать на осциллографе, однако редко удается провести прямые измерения зависимости сигнала от времени, поскольку T_1 обычно не превышает 10 сек. В этом случае приходится пользоваться киносъемкой изображения на экране осциллографа. В случае слабых сигналов необходимо использовать фазочувствительный детектор. Детали эксперимента с использованием спектрометра высокого разрешения приведены в книге [67].

2. *Метод постепенного насыщения* можно применить, если T_1 слишком мало (10^{-2} — 1 сек), чтобы воспользоваться прямым методом. Из выражения (2.90) видно, что T_1 можно определить, изучая процесс насыщения. Если в сочетании с модуляцией поля применяется фазочувствительный усилитель, то будет наблюдаться сигнал, пропорциональный производной $d\chi''/dH$ ¹⁾.

¹⁾ Предполагается, что амплитуда модуляции существенно меньше ширины линии.
— Прим. ред.

Дифференцируя выражение

$$\chi'' = \frac{\pi}{2} Z \chi_0 v_0 g(v), \quad (2.146)$$

получаем

$$\frac{d\chi''}{dH} = \gamma \frac{d\chi''}{d\omega} = \frac{\pi}{2} \chi_0 v_0 \frac{d[Zg(v)]}{d\omega}. \quad (2.147)$$

Амплитуда наблюдаемого сигнала пропорциональна не только $d\chi''/dH$, но также H_1 и усилению усилителя. На практике произведение двух последних параметров поддерживается постоянным, поэтому показание R измерителя выхода равно

$$R = \frac{cd [Zg(\omega)]}{d\omega}, \quad (2.148)$$

где c — константа. Следует различать два предельных случая: 1) при $\omega_m T_1 \ll 1$ (где $\omega_m/2\pi$ — частота модуляции) фактор насыщения Z изменяется в течение цикла модуляции; 2) при $\omega_m T_1 \gg 1$ фактор насыщения Z в течение цикла модуляции меняться не может, следовательно,

$$R = \frac{cZd [g(\omega)]}{d\omega}. \quad (2.149)$$

Принимая, что форма линии поглощения — лоренцева, имеем

$$g(\omega) = \frac{2T_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}. \quad (2.150)$$

Для случая (1)

$$R_{\max} \propto (1 + a)^{-3/2}, \quad (2.151)$$

где a определяется соотношением

$$a = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = Z_0^{-1} - 1. \quad (2.152)$$

Для случая (2)

$$R_{\max} \propto \{16 + 16a + a^2\}^{1/2} - 2 - a\}^{1/2} [8 + 8a - a^2 + (a + 2) \{16 + 16a + a^2\}^{1/2}]^{-1}. \quad (2.153)$$

Два вида зависимости $R_{\max}$ от a [выражения (2.151) и (2.153)] показаны на рис. 2.9. Величины $\omega_m T_1$, лежащие между указанными двумя предельными случаями, будут давать значения $R_{\max}$, лежащие между двумя кривыми.

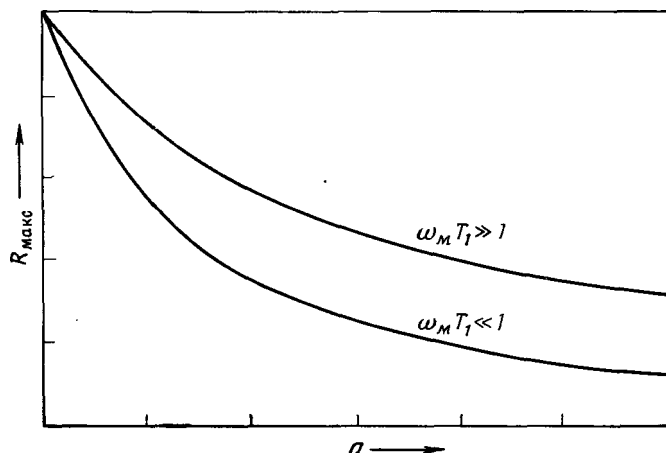
Поскольку в случае жидких образцов ширины линий могут быть очень малыми, то возможно уширение линий вследствие неоднородности постоянного магнитного поля. Если величина этого уширения линии превосходит амплитуду модуляции поля, то разные части образца оказываются в несколько различных постоянных полях. В результате происходит усреднение по всему образцу кривых типа рассмотренных выше для случаев (1) и (2). Уменьшение $R_{\max}$ с ростом a будет идти в общем так же, как и в этих предельных случаях.

Если жидкости имеют относительно большие времена релаксации (т. е. естественная ширина линии очень мала), то ширина линии снова будет определяться неоднородностью постоянного поля. В этом случае фактором, определяющим степень насыщения в различных частях образца, является амплитуда модуляции поля H_m . Бломберген [46] показал, что степень насыщения в этом случае определяется величиной $\gamma H_1^2 T_1 / H_m$, а не $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$.

Методика измерений при использовании метода постепенного насыщения состоит в измерении $R_{\max}$ при величинах H_1 , последовательно возрастающих от малых значений. После этого строится график зависимости $R_{\max}$ от $\lg H_1$ или, чаще, от логарифма ВЧ-напряжения. Правда, в последнем случае абсолют-

¹⁾ Это имеет место, если амплитуда модуляции превышает истинную ширину линии.
— Прим. ред.

ное значение T_1 можно найти, только если известен коэффициент пропорциональности, связывающий ВЧ-напряжение с H_1 . Этот коэффициент можно вычислить по параметрам схемы, что является трудоемкой задачей. Обычно его определяют путем градуировки прибора с помощью прямого метода; при этом предполагается, что образец имеет достаточно большое значение T_1 . Относительные значения T_1 для разных веществ или для одного вещества при разных температурах можно определить с большей точностью, если в течение всей серии измерений частота модуляции (точнее, $\omega_m T_1$) остается либо



Р и с. 2.9. Зависимость показаний измерителя выхода от параметра насыщения a .

все время малой [случай (1) — см. выше], либо все время большой [случай (2)]. Тогда равенство величин $R_{\max}$ означает равенство параметров насыщения a , следовательно, для веществ А и В

$$(\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)_A = (\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)_B, \quad (2.154)$$

или

$$\frac{(T_1)_A}{(T_1)_B} = \frac{(H_1)_B^2 (T_2)_B}{(H_1)_A^2 (T_2)_A}. \quad (2.155)$$

Отношение $(H_1)_B/(H_1)_A$ находят по антилогарифмам ВЧ-напряжений, а $(T_2)_B/(T_2)_A$ — это отношение ширин линий $\delta H_A/\delta H_B$ в предположении, что формы линий геометрически подобны.

Если не удовлетворяются требования двух указанных предположений [во-первых, что в течение всех измерений частота модуляции остается либо все время большой, либо все время малой (см. выше); во-вторых, что форма резонансной линии сохраняется неизменной], то может быть внесена ошибка, искажающая результаты иногда в два раза ¹⁾.

Вариант этого метода был предложен Сурьяном [68]. Если жидкость заставить протекать по трубке, вокруг которой намотана катушка образца, то ядра будут входить в катушку в ненасыщенном состоянии и постепенно все более насыщаться по мере движения сквозь катушку. Поэтому интенсивность сигнала будет больше, чем в случае неподвижной жидкости, на которую относительно продолжительное время воздействует радиочастотное поле. С некоторыми приближениями можно считать, что относительное увеличение интенсивности сигнала при движении жидкости равно vT_1/d , где v — скорость

¹⁾ Весьма удобный метод измерения T_1 по инверсии вектора намагниченности предложен Дрейном [105] и применен рядом других исследователей [100—102, 106]. — Прим. ред.

потока жидкости, d — длина катушки. Отсюда можно найти T_1 . Метод непрерывного потока позволяет повысить отношение сигнала к шуму в случае слабых сигналов¹⁾.

2.12.2. Время спин-спиновой релаксации T_2

Если ширины линий больше, чем неоднородности поля в пределах образца, то T_2 можно найти по ширине линии ΔH при помощи выражения

$$T_2 = 2(\gamma \Delta H)^{-1}. \quad (2.156)$$

Таким образом, если основное магнитное поле достаточно однородно, то T_2 можно определить, измеряя ширину линии поглощения при условии, что

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1.$$

Чтобы иметь твердую уверенность, что это условие выполняется, величину H_1 можно взять раз в десять меньше, чем значение, соответствующее началу насыщения. Проверить степень однородности основного поля можно, заменив образец, ширину линии в котором нужно измерить, на другой, имеющий гораздо меньшую естественную ширину линии.

Если основное магнитное поле достаточно однородно, то постоянная времени затухания выглей равна T_2 . Если время между последовательными прохождениями линии превышает T_2 , то никакой зависимости от предыстории на записи линии не видно; однако если период развертки равен T_2 , то наблюдаются биения вследствие наложения колебаний от последовательных прохождений. Это явление не зависит от того, какая развертка используется — линейная или синусоидальная [69]. В зависимости от условий эксперимента T_2 можно определить либо по постоянной времени затухания, либо по амплитудам сигналов. Однако в случае чрезвычайно узких линий, таких, какие обычно дают протоны в жидкостях, требуется более высокая однородность поля, чем позволяет получить уровень техники в настоящее время. Поэтому наблюдаемая скорость затухания не имеет простой связи с T_2 .

Соломон [70] описал метод измерения средних и больших времен спин-спиновой релаксации, пригодный даже в том случае, когда неоднородность магнитного поля маскирует естественную ширину линии. Метод основан на наблюдении спада поперечной намагниченности в присутствии ВЧ-поля H_1 . Скорость спада поперечной намагниченности является мерой T_2 ²⁾.

2.12.3. Импульсные методы

Нестационарные методы широко применяются для измерения времен релаксации, однако они не очень пригодны для решения проблем структуры молекул. Несмотря на это, такими методами были измерены постоянные спин-спинового взаимодействия и химические сдвиги [83]. Импульсными методами можно измерить как T_1 , так и T_2 . Сначала мы рассмотрим основы применения вращающейся системы координат в задачах магнитного резонанса [71], а затем дадим краткий обзор импульсных методов.

Рассмотрим систему, состоящую из одного или нескольких ядер или атомов, имеющих одинаковое гироманнитное отношение. Если $\mathbf{I}$ — угловой момент ядра, измеренный в единицах $\hbar$, то магнитный момент ядра равен $\gamma \hbar \mathbf{I}$, а уравнение движения в неподвижной системе координат имеет вид

$$\hbar \frac{d\mathbf{I}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} = \gamma \hbar \mathbf{I} \times \mathbf{H}. \quad (2.157)$$

¹⁾ Измерение больших времен релаксации T_1 в непрерывном потоке жидкости см. в книге [104], стр. 183—210, а также [108, 109]. — *Прим. ред.*

²⁾ Измерение времени релаксации T_2 см. в работах [100—102]. Метод измерения отношения T_1/T_2 для групп неэквивалентных ядер предложен Н. М. Сергеевым [103]. — *Прим. ред.*

Если обозначить дифференцирование относительно системы координат, вращающейся с угловой частотой ω , знаком $\partial/\partial t$, то

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial t} + \omega \times \mathbf{I}, \quad (2.158)$$

где $\mathbf{I}$ — угловой момент, измеренный в неподвижной системе координат, а $d\mathbf{I}/dt$ — изменение $\mathbf{I}$ во времени при наблюдении из вращающейся системы координат. Преобразуя соотношение (2.158), получаем

$$\frac{\partial \mathbf{I}}{\partial t} = \gamma \mathbf{I} \times \left(\mathbf{H} + \frac{\omega}{\gamma} \right) = \gamma \mathbf{I} \times \mathbf{H}_{\text{эфф}}, \quad (2.159)$$

где $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ — эффективное поле во вращающейся системе координат, равное

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{H} + \frac{\omega}{\gamma}. \quad (2.160)$$

Таким образом, эффект вращения координатной системы состоит в изменении эффективного поля на величину ω/γ (рис. 2.10).

При наблюдении ядерного магнитного резонанса имеется постоянное поле $\mathbf{H}_0$, под прямым углом к которому приложено гораздо более слабое поле $\mathbf{H}_1$, вращающееся с угловой частотой $-\omega$. Однако во вращающейся системе координат все магнитные поля оказываются неизменными во времени. Оси вращающейся системы можно выбрать таким образом, что

$$\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{k}, \quad \mathbf{H}_1 = H_1 \mathbf{i}, \quad \omega = -\omega \mathbf{k}, \quad (2.161)$$

где $\mathbf{i}$ и $\mathbf{k}$ — единичные векторы. Тогда во вращающейся системе координат имеем

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \mathbf{k} + H_1 \mathbf{i}. \quad (2.162)$$

Поскольку это поле не меняется во времени, то решение уравнения движения должно быть проще, чем в неподвижной системе координат. Из выражения (2.162) следует, что амплитуда эффективного магнитного поля равна

$$|\mathbf{H}_{\text{эфф}}| = \left[\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 + H_1^2 \right]^{1/2} = \frac{\Omega}{\gamma}, \quad (2.163)$$

где

$$\begin{aligned} \Omega &= [(\omega_0 - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2]^{1/2} = \\ &= \left[(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\omega_0 H_1}{H_0} \right)^2 \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (2.164)$$

По определению $\omega_0 = \gamma H_0$. Угол θ между $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ и $\mathbf{H}_0$ можно найти из выражений

$$\cos \theta = (\omega_0 - \omega)/\Omega, \quad \sin \theta = (\omega_0 H_1/H_0)/\Omega. \quad (2.165)$$

Следовательно, при $\omega = \omega_0$ $\theta = 90^\circ$ и магнитный момент, который вначале был параллелен $\mathbf{H}_0$, может прецессировать вокруг $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ до тех пор, пока не станет антипараллельным $\mathbf{H}_0$. Таким образом, ориентация такого момента относительно $\mathbf{H}_0$ изменяется наиболее сильно при $\omega = \omega_0$, так что ω_0 можно рассматривать как резонансную частоту системы.

Импульсные методы можно разделить на две категории: в одной из них рассматриваются переходные процессы во время действия радиочастотного импульса, а в другой — в промежутках между импульсами. Эти две основные методики были разработаны соответственно Торри [57] и Ханом [58]. Первым рассмотрим метод Торри.

Модулировать в принципе можно либо постоянное поле H_0 , либо ВЧ-поле H_1 (модуляция по частоте или по амплитуде), но так как импульс должен

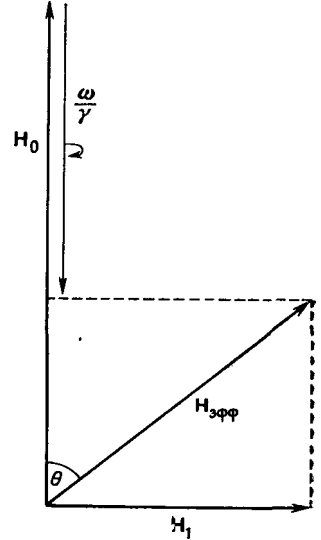
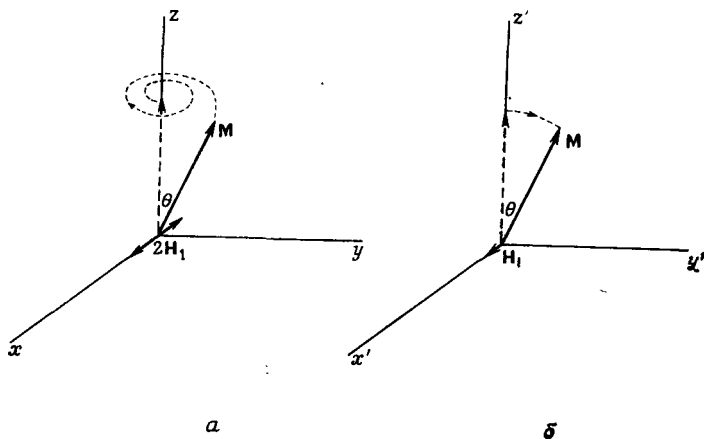


Рис. 2.10. Эффективное магнитное поле во вращающейся системе координат.

иметь плоскую вершину, то удобнее осуществлять только амплитудную модуляцию ВЧ-поля. Если используется импульс с крутым фронтом, то условие резонанса достигается за время, малое по сравнению с временами $(\gamma H_1)^{-1}$, T_1 и T_2 . Подход к резонансу происходит быстрее, чем в эксперименте Блоха с «быстрым прохождением», где это время велико по сравнению с $(\gamma H_1)^{-1}$, но мало по сравнению с T_1 и T_2 . В отсутствие релаксационных процессов движение вектора магнитного момента описывается уравнением

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}), \quad (2.166)$$

где $\mathbf{H}$ — результирующее внешнее магнитное поле, образованное постоянной компонентой H_0 , направленной вдоль оси z , и компонентой с амплитудой H_1 ,



Р и с. 2.11. Результирующий магнитный момент
а — одновременная прецессия и нутация; б — чистая нутация во вращающейся системе координат x' , y' , z' .

вращающейся в плоскости xy с угловой частотой ω . Переходя к системе координат, вращающейся вокруг оси z в том же направлении, что и H_1 , и с той же угловой частотой ω , и обозначая скорость изменения $\mathbf{M}$ в новой системе как $d\mathbf{M}_{\text{эфф}}/dt$, получаем

$$\frac{d\mathbf{M}_{\text{эфф}}}{dt} = \frac{d\mathbf{M}}{dt} + \mathbf{M} \times \boldsymbol{\omega}, \quad (2.167)$$

а учитывая при этом соотношение (2.166), мы приходим к выражению

$$\frac{d\mathbf{M}_{\text{эфф}}}{dt} = \gamma (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{эфф}}). \quad (2.168)$$

Во вращающейся системе $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ постоянно во времени, и поэтому уравнение (2.168) соответствует прецессии $\mathbf{M}$ относительно $\mathbf{H}_{\text{эфф}}$ с угловой частотой Ω , определяемой выражением (2.164). Вблизи резонанса $\Omega \ll \omega$ и движение $\mathbf{M}$ при наблюдении из лабораторной системы координат выглядит как медленная нутация (изменение угла θ), наложенная на быструю прецессию вокруг оси z (рис. 2.11). Влияние релаксационных процессов проявляется в затухании нутации.

Если наблюдается компонента поглощения, то в течение времени, пока включен импульс, видны затухающие колебания, угловая частота которых равна Ω . Торри [57], используя уравнения Блоха, показал, что в случае $(\gamma H_1)^{-1} \ll T_1, T_2$ постоянная времени затухания колебаний вблизи резонанса равна

$$2 \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right)^{-1}. \quad (2.169)$$

Если длительность импульса велика по сравнению с этим временем, то конечный сигнал в связи с насыщением под действием относительно интенсивного ВЧ-поля будет мал. Результирующий магнитный момент совокупности ядер в промежутке между импульсами будет возвращаться в исходное состояние по экспоненте с постоянной времени T_1 . Наблюдение зависимости начальной амплитуды сигнала от длительности промежутка между импульсами позволяет найти время спин-решеточной релаксации T_1 . После этого можно вычислить T_2 по скорости затухания нутационных колебаний [выражение (2.169)]. Во многих случаях $T_1 \gg T_2$, и тогда нет необходимости знать T_1 для определения T_2 .

Основная область применения описанного метода «нутационного резонанса» — определение времен релаксации. Благодаря быстрой реакции он удобен при сканировании (развертке) неизвестных спектров. Разрешение в этом методе меньше, чем в обычных методах, поэтому он непригоден для изучения структуры и формы резонансных линий.

Хан [58] также исследовал применение импульсной методики в экспериментах по ядерной индукции. Однако в отличие от методики Торри здесь сигнал регистрируется *после* окончания импульса. При этом также можно наблюдать нутационный резонанс, и Хан получал для ядер H^1 и F^{19} частоты нутации от $\Omega = 5$ гц и выше. Метод состоит в том, что к образцу прикладываются два импульса большой амплитуды, разделенных промежутком времени t , после чего в момент времени $2t$ наблюдается симметричный сигнал, аналогичный тому, который получается в обычном стационарном методе. Первый импульс имеет достаточные амплитуду и длительность (t_p), чтобы повернуть вектор макроскопической поляризации на 90° от направления оси z в плоскость xu . Для наблюдателя, находящегося в системе координат, вращающейся вокруг оси z , вектор поляризации будет поворачиваться вокруг оси H_1 . Вследствие разброса частот прецессии векторы магнитных моментов ядер с данной частотой резонанса будут расходиться веером в плоскости $x'y'$. Второй импульс имеет такую же амплитуду, но вдвое большую длительность $2t_p$ (180° -ный импульс). Приложенный в момент времени t , он вызовет как бы отражение всех этих векторов в плоскости $x'z'$. В результате векторы начнут сходиться, так что в момент времени $2t$ они все снова будут совпадать по фазе и наведут в приемной катушке «эхо»-сигнал. Практически в эксперименте на экране осциллографа наблюдают не только два сигнала, соответствующие импульсам, но и третий — эхо. Последовательность импульсов и производимые ими действия показаны на рис. 2.12. Подробный математический анализ этого явления провели Хан [58], а также Дас и Саха [72]. Для нас будет достаточно упрощенное рассмотрение.

Первый импульс изменяет ориентацию вектора результирующего магнитного момента каждого элемента объема совокупности ядер; каждый такой элемент при свободной прецессии дает сигнал свободной индукции, затухающий с постоянной времени T_2 . Вследствие неоднородности магнитного поля частота прецессии меняется от одного элемента объема к другому. За время $(\gamma\delta H_0)^{-1}$, если оно меньше чем T_2 , когерентность фаз прецессии магнитных моментов теряется и первый сигнал исчезает. Второй импульс, прикладываемый в момент времени $t < T_2$, как бы опрокидывает намагниченности на 180° . Все векторы поворачиваются, и в ходе прецессии их разности фаз уменьшаются с такой же скоростью, с какой прежде возрастали. Через время t после второго импульса все намагниченности снова совпадают по фазе, и формируется второй сигнал ядерной индукции. Однако фазовая когерентность снова теряется, и в соответствии с этим сигнал спадает. Если магнитное поле очень неоднородно, то когерентность теряется быстро и оба сигнала получаются очень узкими; их ширина — порядка $(\gamma\delta H_0)^{-1}$. Таким образом, механизм спинового эха исключает обычно вредное влияние неоднородности поля. Интенсивность эхо-сигнала, наблюдаемого в момент времени $2t$, определяется

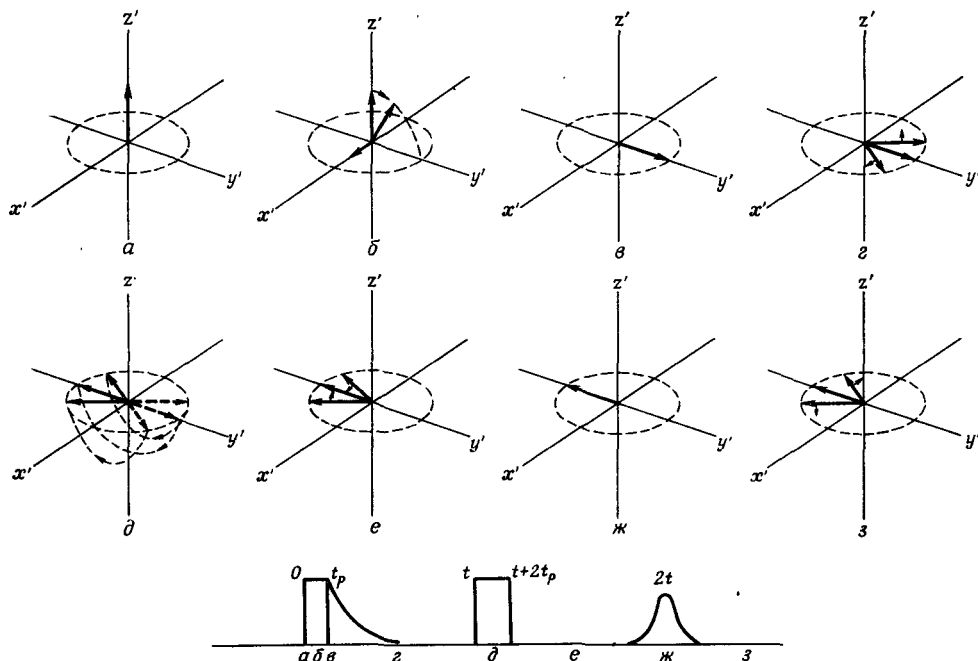
множителем $\exp(-2t/T_2)$, и следовательно, по графику зависимости логарифма амплитуды эхо-сигнала от величины $2t$ можно найти время спин-спиновой релаксации T_2 . Если существенную роль играют процессы диффузии, то амплитуда определяется выражением [58]

$$\exp \left[-\frac{2t}{T_2} - \frac{1}{3} k (2t)^3 \right]. \quad (2.170)$$

Для $90-180^\circ$ -ного эха [73]

$$k = \frac{1}{4} \gamma^2 G^2 D, \quad (2.171)$$

где D — коэффициент диффузии, а G — среднее значение градиента магнитного поля. На рис. 2.13 показано, как по последовательности импульсов можно



Р и с. 2.12. Формирование эхо-сигнала после 90° - и 180° -ного импульсов.

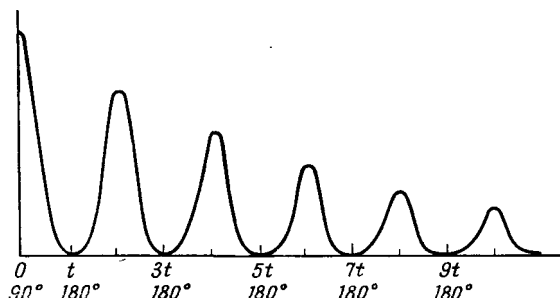
а — система в тепловом равновесии в постоянном поле; б — первый 90° -ный импульс поворачивает вектор магнитного момента в плоскость $x'y'$; в — если t_p мало, то в конце импульса все моменты будут сгруппированы; г — моменты в плоскости $x'y'$ начинают расходиться вследствие затухания свободной индукции; д — через время t включается 180° -ный импульс, под действием которого расходящиеся векторы отражаются в плоскости $x'z'$; е — векторы продолжают двигаться в том же направлении, что и выше, но теперь они сходятся; ж — в момент времени $2t$ векторы совпадают и формируется эхо-сигнал; з — эхо-сигнал затухает.

найти T_2 (метод Карра—Пурселла [73]). Подобным же образом, варьируя амплитуды индуцированных (вторичных) эхо-сигналов, можно получить значение T_1 [58]. Эти эхо-сигналы создаются 90° -ными импульсами: третий импульс подается в момент времени $t_1 > 2t$ после первого импульса, т. е. в момент $t_1 - 2t$ после эхо-сигнала. При этом эхо-сигналы наблюдаются также в моменты $t_1 + t$, $2t_1 - 2t$, $2t_1 - t$ и $2t_1$, т. е. всего наблюдается семь сигналов. Сигнал в момент времени $t_1 + t$ пропорционален $\exp(-t_1/T_1)$, что дает возможность определить время спин-решеточной релаксации T_1 . Общие методы рассмотрения любой последовательности импульсов приводятся в работах [74—77] ¹⁾.

Чтобы получить более удобные способы измерения T_1 и T_2 , а также для прямых измерений коэффициентов самодиффузии в жидкостях разработана

¹⁾ См. также монографию И. В. Александрова [93], стр. 184—205.— Прим. ред.

методика спинового эха [73, 78—80]¹⁾. Некоторые приложения этой методики к изучению химических равновесий обсуждаются в гл. 9. Простая универсальная установка для наблюдения импульсного ЯМР описана Лушчинским



Р и с. 2.13. Последовательность импульсов и эхо-сигналов при измерении T_2 методом Карра — Пурселла [73].

и Паулсом [81]; установка позволяет измерять времена T_1 от 500 мксек до нескольких секунд и времена T_2 от 20 мксек до нескольких секунд с точностью $\pm 5\%$ ²⁾. Описано также применение устройства в виде приставки к ЯМР-спектрометру высокого разрешения для наблюдения спинового эха [82].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ramsey N. F., Nuclear Moments, Chapman and Hall, London, 1953.
2. Saha A. K., Das T. P., Theory and Applications of Nuclear Induction, Saha Institute of Nuclear Physics, Calcutta, 1957.
3. Schwinger J., Phys. Rev., **51**, 648 (1937).
4. Bloch F., Rabi I. I., Rev. Mod. Phys., **17**, 237 (1945).
5. Einstein A., Phys. Z., **18**, 121 (1917).
6. Purcell E. M., Phys. Rev., **69**, 681 (1946).
7. См. [2], стр. 166.
8. Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.
9. Ramsey N. F., Phys. Rev., **103**, 20 (1956).
10. Pake G. E., Phys. Rev., **74**, 979 (1948).
11. Bloch F., Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
12. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
13. Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1957.
14. Debye P., Polar Molecules, Dover, New York, 1945.
15. Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys., **15**, 1 (1943).
16. Chiarotti G., Giulotto L., Phys. Rev., **93**, 1241 (1954).
17. Anderson W. A., Arnold J. T., Phys. Rev., **101**, 511 (1956).
18. Bovey F. A., J. Chem. Phys., **32**, 1877 (1960).
19. Kubo R., Tomita K., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954).
20. Gutowsky H. S., Woessner D. E., Phys. Rev., **104**, 843 (1956).
21. Hubbard P. S., Phys. Rev., **109**, 1153 (1958).
22. Mitchell R. W., Eisner M., J. Chem. Phys., **33**, 86 (1960).
23. Hill N. E., Proc. Phys. Soc., B **67**, 149 (1954).
24. Stejskal E. O., Woessner D. E., Farrar T. C., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **31**, 55 (1959).
25. Woessner D. E., J. Chem. Phys., **36**, 1 (1962).
26. Bloch F., Hansen W. W., Packard M., Phys. Rev., **70**, 474 (1946).
27. Proctor W. G., Yu F. C., Phys. Rev., **76**, 1728 (1949).
28. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
29. Morgan L. O., Murphy J., Cox P. F., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5043 (1959).
30. Grivet P., Ayant Y., Compt. Rend., **232**, 1094 (1951).

¹⁾ Обзор, посвященный явлению спинового эха и его применению, см. в работе [94].— *Прим. ред.*

²⁾ Описание импульсной аппаратуры для измерения времен ядерной магнитной релаксации см. также в статье [97].— *Прим. ред.*

31. Evans D. F., J. Chem. Soc., 1959, 2003.
32. Broersma S., Bull. Am. Phys. Soc., 30, No. 1, 43 (1955).
33. Pound R. V., Phys. Rev., 79, 685 (1950).
34. Ayant Y., Compt. Rend., 238, 1876 (1954).
35. Pound R. V., Phys. Rev., 73, 1112 (1948).
36. Ogg R. A., Ray J. D., J. Chem. Phys., 26, 1339, 1340 (1957).
37. McConnell H. M., Holm C. H., J. Chem. Phys., 25, 1289 (1956).
38. Gutowsky H. S., Lawrenson I. J., Shimomura K., Phys. Rev. Letters, 6, 349 (1961).
39. Benedek G. B., Purcell E. M., J. Chem. Phys., 22, 2003 (1954).
40. Nolle A. W., Mahendroo P. P., J. Chem. Phys., 33, 863 (1960).
41. Waugh J. S., Johnson C. S., Discuss. Faraday Soc., 34, 191 (1962).
42. Herzog B., Hahn E. L., Bull. Am. Phys. Soc., 29, No. 7, 11 (1954).
43. Solomon I., Phys. Rev., 99, 559 (1955).
44. Bloembergen N., J. Chem. Phys., 27, 572 (1957).
45. Bloch F., Phys. Rev., 105, 1206 (1957).
46. Bloembergen N., Nuclear Magnetic Relaxation, W. A. Benjamin, New York, 1961.
47. Tiers G. V. D., J. Phys. Chem., 65, 1916 (1961).
48. См. [13] стр. 137, 182.
49. Wertz J. E., Chem. Rev., 55, 829 (1955).
50. Purcell E. M., Nuovo Cimento, 6, 961 (1957).
51. Кондон Е., Шортли Г., Теория атомных спектров, ИЛ, М., 1949.
52. Shimizu H., Fujiwara S., J. Chem. Phys., 34, 1501 (1961).
53. Kaplan J. I., Meiboom S., Phys. Rev., 106, 499 (1957).
54. Лазарев Б. Е., Шубников Л. В., Physik. Z. Sowjetunion, 11, 445 (1937).
55. Wangsness R. K., Bloch F., Phys. Rev., 89, 728 (1953).
56. См. [13], стр. 35.
57. Torrey H. C., Phys. Rev., 76, 1059 (1949).
58. Hahn E. L., Phys. Rev., 80, 580 (1950).
59. Jacobsohn B. A., Wangsness R. K., Phys. Rev., 73, 942 (1948).
60. Gabillard R., Compt. Rend., 232, 1551 (1951); 233, 39 (1951).
61. Gabillard R., Phys. Rev., 85, 694 (1952).
62. Gabillard R., Rev. Sci. (Paris), 90, 307 (1952).
63. Reilly C. A., J. Chem. Phys., 25, 604 (1956).
64. Rollin B. V., Nature, 158, 669 (1946); Rep. Prog. Phys., 12, 22 (1949).
65. См. [13], стр. 60.
66. Bloch F., Hansen W. W., Packard M., Phys. Rev., 69, 127 (1946).
67. ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, изд. «Мир», М., 1964.
68. Suryan G., Proc. Indian Acad. Sci., A 33, 107 (1951).
69. Salpeter E. E., Proc. Phys. Soc., A 63, 337 (1950).
70. Solomon I., Compt. Rend., 248, 92 (1959).
71. Rabi I. I., Ramsey N. F., Schwinger J., Rev. Mod. Phys., 26, 167 (1954).
72. Das T. P., Saha A. K., Phys. Rev., 93, 749 (1954).
73. Carr H. Y., Purcell E. M., Phys. Rev., 94, 630 (1954).
74. Das T. P., Roy S. K., Phys. Rev., 98, 525 (1955).
75. Jaynes E. T., Phys. Rev., 98, 1099 (1955).
76. Bloom A. L., Phys. Rev., 98, 1105 (1955).
77. Jensen E., Acta Polytechnica Scand., No. 7 (1960).
78. Grivet P., La Resonance Paramagnétique Nucleaire, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1955.
79. Meiboom S., Gill D., Rev. Sci. Instruments, 29, 688 (1958).
80. Powles J. G., Cutler D., Nature, 184, 1123 (1959).
81. Luszczyński K., Powles J. G., J. Sci. Instruments, 36, 57 (1959).
82. Sasson M., Tzalmuna A., Loewenstein A., J. Sci. Instruments, 40, 133 (1963).
83. Powles J. G., Strange J. H., Discuss. Faraday Soc., 34, 30 (1962).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

84. Скроцкий Г. В., Кокни А. А., ЖЭТФ, 36, 481 (1959).
85. Александров И. В., ДАН СССР, 118, 625 (1958); 133, 1057 (1960).
86. Скроцкий Г. В., Кокни А. А., ЖЭТФ, 36, 169 (1959).
87. Корст Н. Н., Вестн. МГУ, сер. III, т. I, 76 (1961).
88. Козырев Б. М., Ривкинд А. И., ЖЭТФ, 27, 69 (1954); ДАН СССР, 98, 97 (1954).
89. Ривкинд А. И., ДАН СССР, 100, 933 (1955); 102, 1107 (1955); 112, 2239 (1957); 142, 137 (1962).
90. Валиев К. А., ЖЭТФ, 36, 1743 (1959); 37, 109 (1959).

91. Владимирский К. В., ДАН СССР, **58**, 1625 (1947).
92. Иевская Н. М., Умарходжаев Р. М., Вестн. МГУ, сер. физ. и астроном., № 6, 3 (1960).
93. Александров И. В., Теория ядерного магнитного резонанса, изд. «Наука», М., 1964.
94. Померанцев Н. М., УФН, **65**, 87 (1958).
95. Слоним И. Я., Успехи химии, **31**, 609 (1962).
96. Валиев К. А., Диссертация, Свердловск, 1963.
97. Ветров О. Д., Декабрун Л. Л., Изв. ВУЗов, № 1, 26 (1964).
98. Гвоздовер С. Д., Померанцев Н. М., Вестн. МГУ, № 6 и 9 (1953); № 2 (1955); № 3 (1956); ЖЭТФ, **28**, 584 (1955).
99. Корст Н. Н., ЖЭТФ, **40**, 249 (1961).
100. Иевская Н. М., Гвоздовер С. Д., ЖЭТФ, **29**, 227, 637 (1955).
101. Иевская Н. М., Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 1226 (1956).
102. Иевская Н. М., ЖЭТФ, **30**, 1040 (1956).
103. Сергеев Н. М., Опт. и спектр., **17**, 784 (1964).
104. Жерновой А. И., Латышев Г. Д., Ядерный магнитный резонанс в проточной жидкости, Атомиздат, М., 1964.
105. Drain L. E., Proc. Phys. Soc. (London), **62A**, 301 (1949).
106. Chiarotti G., Cristiani G., Giulotto L., Lanzì G., Nuovo Cimento, **12**, 519 (1954).
107. Вдовенко В. М., Павлова Л. Л., Щербаков В. А., Ж. структ. хим., **3**, 707 (1962).
108. Павлов О. В., Пивоваров С. П., Рухин А. Б., Яковлев Г. И., УФН, **87**, вып. 1, 181 (1965).
109. Яковлев Г. И., Диссертация, Москва, 1967.

Природа химического сдвига и спин-спинового взаимодействия

ВВЕДЕНИЕ

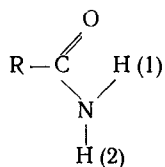
3.1. Химический сдвиг

Совокупность магнитных ядер со спином I , помещенных в магнитное поле H , поглощает энергию электромагнитного излучения, имеющего частоту

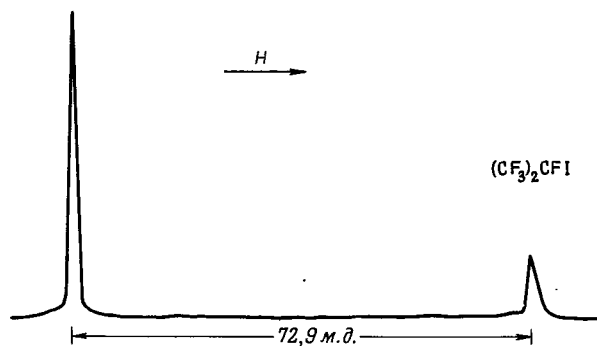
$$\nu = \frac{g\mu_0 H}{hI} . \quad (3.1)$$

Если ядра являются частью жесткой решетки, то резонансная линия уширяется. Ширина линии зависит от времен релаксации системы (см. разд. 2.7), однако положение ее центра по-прежнему определяется соотношением (3.1). При быстром хаотическом движении молекул прямое дипольное взаимодействие усредняется практически до нуля, поэтому в жидкости или в газе резонанс наблюдается в очень узком диапазоне изменения напряженности поля: правда, и в этом случае вследствие неоднородности магнитного поля резонансная линия имеет конечную ширину. Одним из первых применений ядерного магнитного резонанса было сравнение ядерных моментов различных изотопов путем сопоставления их резонансных частот в заданном магнитном поле. Проведение таких экспериментов на жидких образцах позволяет с наибольшей точностью измерить относительные положения узких резонансных линий. Однако было обнаружено, что получаемые при этом результаты зависят от химического окружения ядер. Первым это явление в металлах и их солях наблюдал Найт [1], затем Проктор и Ю [2] в соединениях N^{14} и Диккинсон [3] в соединениях F^{19} . Вскоре стало ясно, что явление имеет общий характер для всех ядер, и оно было названо «химическим сдвигом».

Химический сдвиг наблюдается в тех случаях, когда два или несколько ядер одного изотопа находятся в разном химическом окружении; обычно каждая отличающаяся от других группа ядер дает отдельный сигнал резонансного поглощения, причем интенсивность сигнала пропорциональна числу одинаковых ядер в группе. Ядра могут быть магнитно различными либо потому, что они входят в химически различные группы, либо вследствие разницы в пространственном окружении. Примером неэквивалентности первого типа является спектр резонанса на фторе, полученный для перфторизопропилиодида. Этот спектр содержит две резонансные линии с отношением интенсивностей 6 : 1, соответствующие двум группам атомов фтора $-CF_3$ и $>CF$ (рис. 3.1). Примером неэквивалентности другого рода могут быть два протона амидной группы

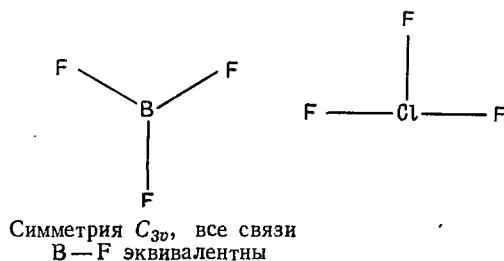


которые химически эквивалентны, но магнитно различны, так как протон Н(1) находится в ином пространственном окружении, чем протон Н(2). Магнитная неэквивалентность в этом примере имеет место лишь при отсутствии быстрого вращения вокруг связи С — N (см. разд. 9.5.2). При решении вопроса о том, сколько резонансных линий можно ожидать в спектре, решающим



Р и с. 3.1. Спектр резонанса на F^{19} в чистом перфторизопропилиодиде при частоте 56,4 Мгц.

фактором является симметрия молекулы. Например, при наблюдении резонанса F^{19} молекулы BF_3 получаем одну линию поглощения, а спектр F^{19} молекулы ClF_3 содержит две линии с отношением интенсивностей 2 : 1. Причина этого заключается в том, что молекула BF_3 обладает симметрией C_{3v} , которая отсутствует в молекуле ClF_3 .



Значение химического сдвига линейно возрастает при увеличении напряженности приложенного магнитного поля. Сдвиг обусловлен диамагнитным экранированием ядра окружающими электронами. В магнитном поле с напряженностью H_0 электроны прецессируют вокруг направления поля с ларморовой частотой $eH_0/2Mc$, образуя круговые электрические токи, которые создают в месте расположения ядра вторичное магнитное поле, направленное навстречу H_0 . Величина H в выражении (3.1) представляет собой напряженность поля в месте расположения ядра; она отличается от приложенного поля H_0 на величину H' , т. е.

$$H = H_0 - H', \quad (3.2)$$

или

$$H = H_0 (1 - \sigma), \quad (3.3)$$

где σ — безразмерное число, называемое константой экранирования. Если два ядра одного изотопа в окружениях i и j имеют константы экранирования σ_i и σ_j , то разность химических сдвигов δ_{ij} равна

$$\delta_{ij} = \sigma_i - \sigma_j. \quad (3.4)$$

Величина δ_i для данного изотопа зависит от атомного номера изотопа; в протонном резонансе диапазон химических сдвигов порядка 10 м. д., а в резонансе на фторе — больше 600 м. д.

Измерение абсолютных химических сдвигов невозможно, так как оно означало бы сравнение резонансной частоты ядра данного изотопа, входящего в определенную молекулу, с резонансной частотой этого же ядра, лишенного всех его электронов. В большинстве химических применений ЯМР требуется знать только значения сдвигов, измеренных относительно некоторого эталонного соединения (см. разд. 7.2). При наблюдении протонного резонанса в качестве эталонных соединений чаще всего используются вода, бензол и тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Химическим сдвигом называют безразмерное число

$$\delta = (H_c - H_{\text{эт}}) H_0^{-1} \cdot 10^6, \quad (3.5)$$

где H_c — напряженность поля, соответствующего резонансному поглощению рассматриваемого ядра в данном окружении, а $H_{\text{эт}}$ — напряженность такого поля для эталонного соединения.

В некоторых соединениях химический сдвиг зависит от температуры; это указывает, вообще говоря, на наличие некоторого процесса усреднения, например обмена ядер между местами с разными константами экранирования или заторможенного вращения вокруг связей. Подробное рассмотрение этих явлений проводится в гл. 9.

3.2. Спин-спиновое взаимодействие

Рассматривая спектры, полученные при высоком разрешении, часто можно заметить, что сигналы от групп ядер с разными химическими сдвигами сами состоят из нескольких линий. Эта мультиплетность впервые была замечена Проктором и Ю [4] при наблюдении резонанса Sb^{121} в соединении NaSbF_6 . Тщательная очистка этого соединения позволяла считать, что присутствовала только одна форма сурьмы, тем не менее наблюдалось семь равноотстоящих линий с отношением интенсивностей 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1 (в работе [4] сообщалось о 5 линиях, однако Гутовский и Мак-Колл [5] отметили наличие в спектре еще двух линий).

Систематическое изучение [5] мультиплетного расщепления показало, что тонкая структура может возникать в любой молекуле, в которой есть два или несколько ядер, дающих резонансные сигналы при разных напряженностях поля. Очевидно, это могут быть либо ядра разных элементов или изотопов, либо ядра одного изотопа с разным химическим сдвигом. Число линий в спектре ядра А, входящего в молекулу AX_n (где А и Х не эквивалентны), равно $2nI_X + 1$, где I_X — спиновое квантовое число ядра Х, а интенсивности линий определяются биномиальными коэффициентами n -й степени. Линии, входящие в мультиплет, эквидистантны; величина расщепления называется *константой спин-спинового взаимодействия* и обозначается символом J_{AX} . Значение J_{AX} обычно приводят в герцах. Для пояснения приведенного выше правила рассмотрим два простых примера спектров с мультиплетными пиками.

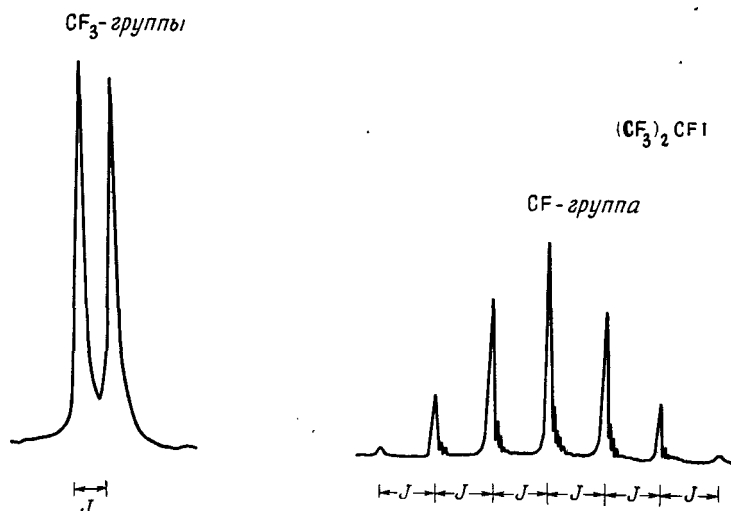
Спектр протонного резонанса газообразного водорода содержит одиночную линию, так как два ядра в молекуле водорода магнитно эквивалентны. Однако в спектре протонного резонанса газообразного дейтероводорода HD наблюдают три равноотстоящие линии одинаковой интенсивности, возникающие вследствие взаимодействия протона с ядром дейтерия, для которого $I = 1$. Спектр резонанса на дейтерии представляет собой симметричный дублет; константа спин-спинового взаимодействия для обоих спектров одинакова и равна 43,0 гц [6]. Следует заметить, что если бы константа взаимодействия измерялась в единицах напряженности поля, то расщепления в спектрах разных ядер не были бы равны, а относились бы как $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{D}}$ (γ_{H} и γ_{D} — гиромагнитные отно-

шения для протона и дейтрона). Спектр перфторизопропилиодида при высоком разрешении показан на рис. 3.2. Пик от CF_3 представляет собой дублет, обусловленный взаимодействием ядер фтора в группе CF_3 с ядром фтора в группе CFI ; пик CF расщеплен в септет вследствие взаимодействия с двумя группами CF_3 . Из спектра можно получить одну константу взаимодействия

$$J_{\text{CF}-\text{CF}_3} = 12,5 \pm 0,3 \text{ гц.}$$

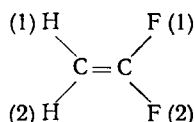
Прежде чем обсуждать механизм спин-спинового взаимодействия, полезно будет рассмотреть свойства этого явления.

1. Между группами эквивалентных ядер взаимодействие не наблюдается. «Эквивалентность» здесь означает не просто эквивалентность, связанную



Р и с. 3.2. Спектр резонанса на F^{19} в чистом перфторизопропилиодида при частоте 56,4 Мгц. $J = 12,5 \pm 0,3 \text{ гц.}$

с симметрией молекулы, а также то, что эквивалентные ядра должны одинаково взаимодействовать со всеми остальными ядрами в молекуле. Например, четыре атома водорода в плоской молекуле этилена эквивалентны, и в спектре наблюдается только одна линия. С другой стороны, два протона в 1,1-дифторэтилене [7]



аналогичны по симметрии, но магнитно неэквивалентны, поскольку по-разному взаимодействуют с атомами фтора $\text{F}(1)$ и $\text{F}(2)$.

2. Константа взаимодействия не зависит от напряженности приложенного магнитного поля [8—11]. В табл. 3.1 приведены значения J_{RF} для HPF_6 при различных напряженностях поля [9].

3. Величина константы взаимодействия между двумя ядрами с увеличением атомного номера обоих ядер обычно возрастает. В протонном резонансе типичные значения констант взаимодействия J_{HH} бывают порядка 10 гц, а в спектрах F^{19} J_{FF} может достигать 300 гц. Константы взаимодействия для ядер разных изотопов удобнее сравнивать, предварительно выразив их значения относительно протонов, т. е. умножив J на $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{X}}$.

4. Величина константы взаимодействия J_{AX} , как правило, убывает с ростом числа химических связей, отделяющих А от Х. Обычно если число связей между А и Х больше 5, то J_{AX} становится практически равной нулю; однако известны исключения из этого правила (разд. 11.3).

Таблица 3.1
ЗНАЧЕНИЯ $J_{\text{РР}}$ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ
 HRR_6 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ
ПРИЛОЖЕННОГО ПОЛЯ

Поле, э	$J_{\text{РР}}$, гц
15	710
35	712
165	708
4180	712
6365	712

5. Константа взаимодействия не зависит от температуры.

Механизм взаимодействия, ведущего к появлению мультиплетного расщепления, был предложен в работе [13], в которой предполагалось, что взаимодействие осуществляется через валентные электроны. Действие этого механизма удобнее всего рассмотреть на примере молекулы типа HD. Электроны обоих атомов стремятся ориентироваться таким образом, чтобы векторы их магнитных моментов были антипараллельны векторам магнитных моментов ядер. Кроме того, оба электрона, образующие ковалентную связь, стремятся ориентировать свои спины, а следовательно, и векторы магнитных моментов также антипараллельно. Таким образом, два вектора магнитных моментов ядер в молекуле HD стремятся расположиться антипараллельно. Важно отметить, что предложенный механизм взаимодействия объясняет, как ориентация одного ядра влияет на другое, но не может, однако, объяснить наличия более чем одного энергетического уровня. Если происходит полное спаривание электронов, то может существовать только одна конфигурация относительного расположения ядер, а именно с антипараллельными спинами. А чтобы могло существовать более одного энергетического уровня, т. е. более одной линии в спектре, должны существовать возбужденные электронные состояния молекулы, в которых возможны другие относительные ориентации ядер. В описанном выше жестком механизме это означает, что должны быть состояния, в которых происходит спаривание электронов с параллельными спинами. Этот простой механизм взаимодействия можно описать членом $hJ_{ij}\mu_i \cdot \mu_j$ в гамильтониане взаимодействия, где J_{ij} — константа, не зависящая от температуры и имеющая размерность частоты. Число и относительные интенсивности линий в мультиплетах зависят от сочетаний спинов во взаимодействующих группах. В качестве примера рассмотрим молекулу $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$, где X не принимает участия в спин-спиновом взаимодействии. Протон имеет $I = \frac{1}{2}$, поэтому возможные для него спиновые состояния определяются магнитным квантовым числом m , равным $\pm \frac{1}{2}$. Обозначим состояние $m = +\frac{1}{2}$ буквой α , а состояние $m = -\frac{1}{2}$ буквой β . Возможные конфигурации ядерных спинов протонов, входящих в группу CH_3 , имеют следующий вид:

Общий спин

$$\begin{array}{lcl}
 1 & \alpha\alpha\alpha & +\frac{3}{2} \\
 2 & \left\{ \begin{array}{l} \alpha\alpha\beta \\ \alpha\beta\alpha \\ \beta\alpha\alpha \end{array} \right. & \begin{array}{l} +\frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} \\ +\frac{1}{2} \end{array}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 3 \left\{ \begin{array}{ll} \alpha\beta\beta & -\frac{1}{2} \\ \beta\alpha\beta & -\frac{1}{2} \\ \beta\beta\alpha & -\frac{1}{2} \end{array} \right. \\ 4 \quad \beta\beta\beta & -\frac{3}{2} \end{array}$$

Протоны метиленовой группы участвуют во взаимодействии с четырьмя энергетическими состояниями группы CH_3 , соответствующими четырем значениям общего спина. Двум состояниям с общим спином $\pm \frac{1}{2}$ отвечает втрое большее

число сочетаний спинов, чем состояниям с общим спином $\pm \frac{3}{2}$. Поэтому сигнал резонанса от группы CH_2 представляет собой квартет с относительными интенсивностями линий 1 : 3 : 3 : 1. Два протона группы CH_2 могут иметь следующие спиновые состояния:

Общий спин		
1	$\alpha\alpha$	+1
2	$\alpha\beta$	0
	$\beta\alpha$	0
3	$\beta\beta$	-1

Поэтому сигнал от группы CH_3 расщепляется на 3 линии с относительными интенсивностями 1 : 2 : 1.

Анализ спектров с помощью приведенных выше простых правил возможен только для систем, в которых химический сдвиг велик по сравнению с константой взаимодействия. Если разность химических сдвигов для двух групп ядер одного порядка с константой взаимодействия между группами, то число и относительные интенсивности линий в спектре уже не подчиняются этим простым правилам. Для анализа наблюдаемых в этом случае сложных спектров необходимо более подробное исследование методами квантовой механики (см. гл. 8).

3.2.1. Влияние процессов усреднения по времени на спин-спиновое взаимодействие

В некоторых молекулах, несмотря на присутствие магнитно неэквивалентных ядер, спин-спиновое взаимодействие не наблюдается. Например, в спектре протонного резонанса дихлорэтана $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, несмотря на то, что оба изотопа хлора Cl^{35} и Cl^{37} имеют спин $\frac{3}{2}$, наблюдается один пик. Причина этой кажущейся аномалии заключается в том, что любой процесс, влияющий на время жизни спинового состояния, может вызвать исчезновение спин-спинового взаимодействия. В случае дихлорэтана время жизни спиновых состояний ядер хлора снижается до очень малой величины вследствие быстрой спин-решеточной релаксации, обусловленной ядерным квадрупольным моментом ядер Cl^{35} и Cl^{37} (см. разд. 2.5.2.). В гл. 9 показано, что если время жизни спиновых состояний меньше чем $(2\pi\nu_{mn})^{-1}$, где ν_{mn} — расстояние (в шкале частот) между спиновыми состояниями m и n , то спин-спиновое взаимодействие обнаружить не удастся. Аналогичный эффект наблюдается и при других процессах усреднения по времени, например при химическом обмене и заторможенном вращении (см. разд. 9.1 и 9.5).

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ

3.3. Объемное диамагнитное экранирование

Магнитное экранирование ядер электронами обуславливает внутренний химический сдвиг; однако при сравнении внутренних химических сдвигов со сдвигом для внешнего эталонного соединения следует учитывать экранирование ядер окружающей средой. Рассмотрим молекулу, находящуюся в диамагнитной среде и как бы заключенную в сферу, диаметр которой мал по сравнению с размерами образца, но велик по сравнению с размерами молекулы. Эффективное магнитное поле, действующее на ядро, входящее в молекулу, определяется

- а) внешним полем H_0 ,
- б) диамагнитной восприимчивостью среды вне сферы,
- в) экранированием электронами, входящими в молекулу, а также межмолекулярными эффектами.

Среду вне сферы можно рассматривать как непрерывную и обладающую объемной диамагнитной восприимчивостью χ . Напряженность эффективного поля в месте расположения молекулы выражается соотношением [82]

$$H_{\text{эфф}} = H_0 \left[1 + \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha \right) \chi \right], \quad (3.6)$$

где α — формфактор образца, равный нулю для сферы и 2π для цилиндра, длина которого велика по сравнению с диаметром. Большинство измерений при высоком разрешении проводится с образцами, помещенными в цилиндрические ампулы. В этом случае вклад диамагнитной восприимчивости среды в константу экранирования σ составляет $(2\pi/3)\chi$; следовательно,

$$\sigma_{\text{набл}} = \sigma_{\text{мол}} + \frac{2\pi}{3} \chi. \quad (3.7)$$

Если химический сдвиг измеряется по отношению к внешнему эталону, то его значение δ равно

$$\delta = \sigma - \sigma_{\text{эт}} = \frac{H - H_{\text{эт}}}{H_{\text{эт}}},$$

где σ и $\sigma_{\text{эт}}$ — константы экранирования ядер в исследуемой молекуле и в эталонном соединении соответственно. Измеренный химический сдвиг $\delta_{\text{набл}}$ и химический сдвиг с поправкой на разницу в диамагнитной восприимчивости $\delta_{\text{испр}}$ связаны соотношением

$$\delta_{\text{испр}} = \delta_{\text{набл}} + \frac{2\pi}{3} (\chi_{\text{эт}} - \chi), \quad (3.8)$$

где $\chi_{\text{эт}}$ — диамагнитная восприимчивость среды, окружающей молекулы эталонного вещества. При применении внутреннего эталона молекулы исследуемого и эталонного вещества находятся в среде с диамагнитной восприимчивостью раствора $\chi_{\text{раств}}$. В этом случае $\chi_{\text{эт}} = \chi = \chi_{\text{раств}}$, и поэтому отпадает необходимость введения поправки по уравнению (3.8).

3.4. Химическое экранирование в атомах¹⁾

Магнитное экранирование ядра сферическим облаком электронов впервые было рассмотрено Лэмбом [14]. Задача состоит в том, чтобы вычислить напряженность эффективного магнитного поля в месте расположения ядра. Для этого следует определить силу тока, индуцированного внешним магнитным

¹⁾ Основы современных представлений в области теории магнитного экранирования последовательно изложены в монографии И. В. Александрова [119] и обзоре О'Рейлли [127]. — *Прим. ред.*

полем в системе со сферически симметричным распределением электронов. Напряженность поля в месте расположения ядра отличается от внешнего поля на величину, определяемую наведенным током.

Пусть магнитное поле $\mathbf{H}$, в котором находится атом, имеет векторный потенциал $\mathbf{A}$, удовлетворяющий соотношению [15]

$$\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}. \quad (3.9)$$

Выражение (3.9) не определяет $\mathbf{A}$ однозначно, поскольку добавление к $\mathbf{A}$ произвольного вектора не изменяет $\mathbf{H}$. Это можно проверить, подставив в выражение (3.9) вместо $\mathbf{A}$ векторный потенциал, определенный относительно системы координат с другим началом отсчета. Изменение начала отсчета эквивалентно добавлению к $\mathbf{A}$ величины $\text{grad } \varphi$, где φ — любая скалярная функция надлежащей размерности:

$$\text{rot } \mathbf{A} = \text{rot } (\mathbf{A} + \text{grad } \varphi) = \text{rot } \mathbf{A} + \text{rot grad } \varphi,$$

а $\text{rot grad } \varphi = 0$ при любом φ .

Независимость любой физической величины, связанной с существованием векторного потенциала, от выбора начала отсчета системы координат называют *градиентной инвариантностью*. Для удобства поместим ядро в начало координат. Векторный потенциал в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$ равен

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}.$$

В соответствии с теоремой Лармора [16] электрон в магнитном поле прецессирует вокруг направления этого поля с постоянной угловой частотой

$$\omega = \frac{e\mathbf{H}}{2Mc}, \quad (3.10)$$

где e — заряд электрона в электростатических единицах; M — масса электрона, c — скорость света. Прецессия электронов эквивалентна току, текущему в противоположном направлении; плотность этого тока $\mathbf{j}$ в точке с радиус-вектором $\mathbf{r}$ можно записать так:

$$\mathbf{j} = \omega \times \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = \frac{e\mathbf{H} \times \mathbf{r} \rho(\mathbf{r})}{2Mc} = \frac{e\mathbf{A} \rho(\mathbf{r})}{Mc}, \quad (3.11)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — плотность заряда в точке $\mathbf{r}$. Ток, текущий в электронном облаке, создает магнитное поле с векторным потенциалом $\mathbf{A}'$, значение которого в точке $\mathbf{r}'$ определяется законом Био — Савара [15]

$$\mathbf{A}' = \frac{1}{c} \int \frac{\mathbf{j}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau, \quad (3.12)$$

где интегрирование производится по всему пространству. Из выражений (3.11) и (3.12) находим

$$\mathbf{A}' = \left(\frac{e}{2Mc^2} \right) \int \frac{\mathbf{H} \times \mathbf{r} \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau = \left(\frac{e}{2Mc^2} \right) \int \frac{\mathbf{A} \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau. \quad (3.13)$$

Для сферически симметричного распределения электронов

$$\mathbf{A}' = \left[\frac{e(\mathbf{H} \times \mathbf{r}')}{6Mc^2} \right] \left[\frac{1}{(r')^3} \int_{r < r'} r^2 \rho(r) d\tau + \int_{r > r'} \frac{\rho(r)}{r} d\tau \right]. \quad (3.14)$$

Тогда проекция вектора магнитного поля на ось z в месте расположения ядра (т. е. при $\mathbf{r}' = 0$) равна

$$H' = \frac{eH}{3Mc^2} \int_{r > 0} \frac{\rho(r)}{r} d\tau. \quad (3.15)$$

В этом выражении интеграл равен электростатическому потенциалу $V(0)$, создаваемому электронами в месте расположения ядра, поэтому константа экранирования для атомов в S -состоянии равна

$$\sigma = -\frac{H'}{H} = -\frac{eV(0)}{3Mc^2}. \quad (3.16)$$

Для ядер с зарядом Z электростатический потенциал можно представить в виде $-Ze \langle \frac{1}{r_i} \rangle$, поэтому

$$\sigma = \frac{Ze^2}{3Mc^2} \left\langle \frac{1}{r_i} \right\rangle. \quad (3.17)$$

Здесь r_i — расстояние i -го электрона от ядра, а $\left\langle \frac{1}{r_i} \right\rangle$ — квантовомеханическое среднее значение $\frac{1}{r_i}$, равное $\int \psi^* \frac{1}{r_i} \psi d\tau$. Соотношение (3.16) можно записать через постоянную тонкой структуры $\alpha = e^2/\hbar c$ и боровский радиус $a_H = \hbar^2/Me^2$:

$$\sigma = \frac{-\alpha^2 a_H V(0)}{3e}. \quad (3.18)$$

Подставляя значение $V(0)$ [16], получим

$$\sigma = \frac{\alpha^2}{3} \int \psi^* \left(\sum_{i=1}^n \frac{a_H}{r_i} \right) \psi d\tau, \quad (3.19)$$

где ψ — нормированная собственная функция.

Другой способ вывода выражения (3.16) без применения векторных методов был предложен Диккинсоном [17].

3.5. Магнитное экранирование в молекулах. Теория возмущений

Выражение (3.16) неприменимо к ядру, входящему в многоатомную молекулу, так как при наличии двух или более притягивающих центров распределение электронов не обладает сферической симметрией. Впервые полный расчет константы экранирования ядра в молекуле был проведен Рэмзи [18, 19] с помощью второго приближения теории возмущений. Его теория применима только к многоатомным молекулам, у которых в отсутствие внешнего магнитного поля результирующий электронный спин и результирующий электронный орбитальный момент равны нулю. Ядра с учетом их большой массы рассматриваются как неподвижные притягивающие центры, и константа экранирования вычисляется для заданной ориентации молекулы в магнитном поле. Векторный потенциал, создаваемый в точке, где находится k -й электрон, внешним полем $\mathbf{H}$ и дипольным моментом ядра $\boldsymbol{\mu}$, равен

$$\mathbf{A}_{ke} = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}_k + \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}_k}{r_k^3} - \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{R}_{ke}, \quad (3.20)$$

где $\mathbf{r}_k$ — расстояние k -го электрона от ядра и $\mathbf{R}_{ke}$ — произвольный вектор, введение которого допускает градиентная инвариантность. Гамильтониан для системы k электронов в поле с векторным потенциалом $\mathbf{A}$ и скалярным потенциалом V имеет вид¹⁾

$$\mathcal{H} = \sum_k \frac{1}{2M} \left(\mathbf{p}_k + \frac{e}{c} \mathbf{A}_k \right)^2 + V, \quad (3.21)$$

¹⁾ Здесь $V = U + \boldsymbol{\mu} \mathbf{H}$, где U — энергия электростатического взаимодействия электронов с ядром и между собой, $\boldsymbol{\mu} \mathbf{H}$ — энергия магнитного взаимодействия момента ядра $\boldsymbol{\mu}$ с внешним полем $\mathbf{H}$. — Прим. ред.

где $\mathbf{P}_k$ — обобщенный импульс k -го электрона [20]. Заменяя $\mathbf{P}_k$ на оператор $-i\hbar \nabla_k$ и подставляя значение $\mathbf{A}_k$ из выражения (3.20), получаем

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^n \frac{1}{2M} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla_k + \frac{1}{2} \frac{e}{c} \mathbf{H} \times (\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{ke}) + \frac{e}{c} \boldsymbol{\mu} \times \frac{\mathbf{r}_k}{r_k^3} \right]^2 + V, \quad (3.22)$$

что можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}^{(2)}, \quad (3.23)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^0 &= - \sum_k \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_k^2 + V, \\ \mathcal{H}^{(1)} &= - \sum_k \mathbf{H} \cdot \mathbf{m}_{ke}^0 - \sum_k 2\boldsymbol{\mu} \cdot \frac{\mathbf{m}_{ko}^0}{r_k^3}, \\ \mathcal{H}^{(2)} &= \frac{e^2}{8Mc^2} \sum_k \left(\mathbf{H} \times [\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{ke}] + \frac{2\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}_k}{r_k^3} \right)^2. \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_{ke}^0 &= - \frac{e\hbar}{2Mc^2} [\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{ke}] \times \nabla_k, \\ \mathbf{m}_{ko}^0 &= - \frac{e\hbar}{2Mc^2} \mathbf{r}_k \times \nabla_k. \end{aligned}$$

Член $\mathcal{H}^0$ представляет собой гамильтониан в отсутствие магнитного поля, а $\mathcal{H}^{(1)}$ и $\mathcal{H}^{(2)}$ — малые возмущения $\mathcal{H}^0$. Чтобы найти константу экранирования σ_λ для ориентации молекулы λ , следует вычислить энергию взаимодействия $W_{\lambda'}$ и затем выбрать члены первого порядка относительно $\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$, так как ¹⁾

$$W_{\lambda'} = - \sigma_\lambda \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}. \quad (3.24)$$

Выражение для $W_{\lambda'}$ можно получить с помощью второго приближения теории возмущений ²⁾. В общем случае σ_λ — тензор второго ранга, который записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_\lambda = \frac{W_{\lambda'}}{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}} &= \left(\frac{e^2}{2Mc^2} \right) \left[\left(n\lambda \left| \sum_k \{ \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{ke}) \cdot \mathbf{r}_k - (\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{ke}) \cdot \mathbf{r}_k \} / r_k^3 \right| n\lambda \right) \right] - \\ &- 4Re \sum_{n'\lambda'} \left[\frac{1}{E_{n'} - E_n} \right] \left[\left(n\lambda \left| \sum_k \mathbf{m}_{ko}^0 / r_k^3 \right| n'\lambda' \right) \left(n'\lambda' \left| \sum_k \mathbf{m}_{ke}^0 \right| n\lambda \right) \right], \quad (3.25) \end{aligned}$$

где δ — единичный аффинор, $n\lambda$ соответствует основному электронному состоянию молекулы в ориентации λ , а $n'\lambda'$ — возбужденному состоянию. Первый член в выражении (3.25) обуславливает положительный вклад в константу экранирования и известен как *диамагнитный член*, тогда как второй член дает отрицательный вклад в σ_λ и называется *парамагнитным членом* по аналогии с формулой Ван-Флека для диамагнитной восприимчивости молекулы [21].

¹⁾ Обоснование соотношения (3.24) заключается в том, что поскольку собственная энергия W системы с гамильтонианом (3.22) является функцией параметров $\boldsymbol{\mu}$ и $\mathbf{H}$, то тензор константы экранирования $\sigma_{\alpha\beta}$ можно определить уравнением [120]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \mu_\alpha \partial H_\beta} (W + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}) \right\}_{\mu_\alpha, H_\beta = 0}. \quad (3.24a)$$

Другими словами, $\sigma_{\alpha\beta}$ представляет собой коэффициент при члене μH в разложении W по степеням $\boldsymbol{\mu}$ и $\mathbf{H}$. — Прим. ред.

²⁾ Применение теории возмущений обосновано тем, что электростатическая энергия U значительно превышает энергию взаимодействия электронов с внешним магнитным полем и с магнитным моментом ядра. Поэтому можно искать разложение энергии W в степенной ряд, считая $\boldsymbol{\mu}$ и $\mathbf{H}$ малыми параметрами. — Прим. ред.

Вычисление σ по формуле (3.25) с усреднением по всем значениям λ практически неосуществимо, так как для этого необходимо знать обычно неизвестные волновые функции возбужденного состояния. Только в частных случаях удастся так упростить выражение (3.25), что в него входят лишь известные величины.

3.5.1. Молекулы, симметричные относительно оси z [18]

Если предположить, что в молекулах, которые обладают цилиндрической симметрией относительно оси, проходящей через два ядра, ядерный диполь ориентирован по направлению магнитного поля, то векторный потенциал для k -го электрона (при условии, что начало координат совпадает с ядром) приобретает вид

$$\mathbf{A}_k = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}_k + \frac{\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}_k}{r_k^3}. \quad (3.26)$$

Решение векового (секулярного) уравнения для W_λ теперь приводит к

$$\begin{aligned} \sigma_\lambda = & \left(\frac{e^2}{2Mc^2} \right) \left(0\lambda \left| \sum_k \left(x_k^2 + \frac{y_k^2}{r_k^2} \right) \right| 0\lambda \right) - \\ & - 2 \sum_{n\lambda'}' \left(\frac{1}{E_n - E_0} \right) \left[\left(0\lambda \left| \sum_k m_{zk}^0 \right| n\lambda' \right) \left(n\lambda' \left| \sum_k m_{zk}^0 / r_k^3 \right| 0\lambda \right) + \right. \\ & \left. + \left(0\lambda \left| \sum_k m_{zk} / r_k^3 \right| n\lambda' \right) \left(n\lambda' \left| \sum_k m_{zk} \right| 0\lambda \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Здесь σ_λ — скаляр (а именно z -компонента σ_λ , т. е. σ_{zz}), а

$$m_{zk} = \left(\frac{-e\hbar}{2Mc i} \right) \left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \quad (3.28)$$

— тоже z -компонента оператора магнитного момента. Выражение (3.27) выводится непосредственно из уравнения (3.25), если принять $\mathbf{R}_{ke} = 0$ (градиентное преобразование) и искать только компоненту σ_{zz} тензора σ_λ . В жидкости или газе молекулы могут принимать любые ориентации по отношению к полю, и для этого случая выражение (3.27) следует усреднить по всем значениям λ ; при таком усреднении x , y и z должны быть эквивалентны, и если обозначить усреднение по ориентации символом $\langle \rangle_\lambda$, то

$$\left\langle \left[\sum_k \left(0\lambda \left| \frac{x_k^2}{r_k^3} \right| 0\lambda \right) \right] \right\rangle_\lambda = \frac{1}{3} \left(0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right),$$

таким образом¹⁾

$$\begin{aligned} \langle \sigma_\lambda \rangle_\lambda = & \left(\frac{e^2}{3Mc^2} \right) \left(0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right) - 2 \left\langle \sum_{n\lambda'}' \left[\frac{1}{E_n - E_0} \right] \left\{ \left(0\lambda \left| \sum_k m_{zk} \right| n\lambda' \right) \times \right. \right. \\ & \times \left. \left(n\lambda' \left| \sum_k \frac{m_{zk}}{r_k^3} \right| 0\lambda \right) + \left(0\lambda \left| \sum_k \frac{m_{zk}}{r_k^3} \right| n\lambda' \right) \left(n\lambda' \left| \sum_k m_{zk} \right| 0\lambda \right) \right\} \right\rangle_\lambda. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Первый член в формуле (3.29) представляет собой формулу Лэмба для константы экранирования в атоме (т. е. при сферическом распределении электронов). Второй член обусловлен нарушением сферической симметрии электронного распределения, и, поскольку он дает отрицательный вклад в σ , его называют *парамагнитным членом*.

¹⁾ $\sum_{n\lambda'}'$ обозначает, что состояние 0λ из суммирования исключается.

3.5.2. Приближение средней энергии

Все же вычислять константу экранирования по формуле (3.29) пока еще невозможно, так как для вычисления второго члена необходимо знать волновые функции возбужденных состояний. Задачу можно упростить, если произвести усреднение по возбужденным состояниям молекулы, как это было сделано Ван-Флеком и Франком [22] при вычислении диамагнитной восприимчивости молекулярного водорода. При этом используется соотношение

$$\langle m_{zk} \cdot m_{zj} \rangle_\lambda = \frac{\mathbf{m}_k \cdot \mathbf{m}_j}{3},$$

где $\mathbf{m}_k = i\mathbf{m}_{xk} + j\mathbf{m}_{yk} + k\mathbf{m}_{zk}$, а i, j, k — единичные векторы, направленные вдоль осей x, y, z .

Среднее значение $(E_n - E_0)$ определяется следующей формулой [75]:

$$\sum_{n \neq 0} \frac{1}{(E_n - E_0)} \langle n | \mathcal{H} | 0 \rangle \langle 0 | \mathcal{H} | n \rangle = \frac{1}{\Delta E} \langle 0 | \mathcal{H}^2 | 0 \rangle. \quad (3.30)$$

Если волновые функции возбужденного состояния неизвестны, то значение ΔE нельзя определить по формуле (3.30); поэтому обычно производится только оценка ΔE . Подстановка выражения (3.30) в (3.29) приводит к

$$\sigma = \frac{e^2}{3Mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right\rangle - \frac{4}{3\Delta E} \left\langle 0 \left| \sum_{j,k} \frac{\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{m}_k}{r_k^3} \right| 0 \right\rangle. \quad (3.31)$$

Хотя выражение (3.31) содержит только волновые функции основного состояния, входящие в него вторые производные делают его очень критичным по отношению к выбору волновых функций. Вик [23], пользуясь при расчете вращательного магнитного момента молекулярного водорода соотношением, аналогичным (3.31), нашел, что при выборе двух разных волновых функций основного состояния результаты отличаются в 8 раз.

Снайдер и Парр [76] применили соотношение (3.29) при расчете константы экранирования для атомарного водорода. Они исследовали изменение относительных значений диамагнитного и парамагнитного членов при изменении начала отсчета для векторного потенциала. Кроме того, они разделили парамагнитный член на две компоненты, из которых одна отвечает вкладу дискретного спектра возбужденных состояний, а другая — вкладу непрерывного спектра. Для атома водорода известен полный набор волновых функций, так что можно вычислить отдельно все члены для основного и возбужденных состояний. Если начало отсчета векторного потенциала взять на расстоянии $1,4a_0$ от ядра, то диамагнитный и парамагнитный члены оказываются сравнимыми по величине. Вычисление отдельных компонент парамагнитного члена показывает, что возбужденные состояния непрерывного спектра вносят более значительный вклад, чем дискретные возбужденные состояния. Первое возбужденное состояние дискретной части спектра обуславливает около 70% общего вклада дискретных состояний. Из этих вычислений можно заключить, что при расчете величин ΔE следует учитывать все возбужденные состояния; если принимается во внимание только первое возбужденное состояние, то неточность результата вычислений σ может достигать 25%.

Пользуясь соотношениями [24]

$$\left\langle n\lambda \left| \frac{\partial}{\partial x} \right| 0\lambda \right\rangle = -\frac{M}{\hbar^2} (E_n - E_0) \langle n\lambda | x | 0\lambda \rangle, \quad (3.32)$$

$$\left\langle n\lambda \left| \frac{\partial}{\partial y} \right| 0\lambda \right\rangle = -\frac{M}{\hbar^2} (E_n - E_0) \langle n\lambda | y | 0\lambda \rangle, \quad (3.33)$$

можно еще больше упростить выражение (3.31), после чего константа экранирования не будет зависеть даже от среднего значения энергии возбуждения

ΔE [25, 26]. Если обе части соотношения (3.32) умножить на

$$-\left(\frac{e^2\hbar^2}{4Mc^2}\right) \left[\langle 0\lambda \left| \frac{y}{r^3} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right| n\lambda \rangle - \langle 0\lambda \left| \frac{xy}{r^3} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \right| n\lambda \rangle - \langle 0\lambda \left| \frac{x}{r^3} \right| n\lambda \rangle \right],$$

а обе части соотношения (3.33)—на

$$-\left(\frac{e^2\hbar^2}{4Mc^2}\right) \left[\langle 0\lambda \left| \frac{x}{r^3} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \right| n\lambda \rangle - \langle 0\lambda \left| \frac{xy}{r^3} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right| n\lambda \rangle - \langle 0\lambda \left| \frac{y}{r^3} \right| n\lambda \rangle \right],$$

затем сложить их и просуммировать по всем возбужденным состояниям, то левая часть полученного в результате этих действий уравнения примет вид

$$\langle 0\lambda \left| \frac{m_{zk} \cdot m_{zj}}{r_k^3} \right| 0\lambda \rangle.$$

$$\begin{aligned} \langle 0\lambda \left| \frac{m_{zk} \cdot m_{zj}}{r_k^3} \right| 0\lambda \rangle &= \frac{e^2}{4Mc^2} \sum_n' (E_n - E_0) \left[\left\{ \langle 0\lambda \left| \frac{y_k}{r_k^3} \cdot \frac{\partial}{\partial x_k} \right| n\lambda \rangle - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \langle 0\lambda \left| \frac{x_k y_k}{r_k^3} \cdot \frac{\partial}{\partial y_k} \right| n\lambda \rangle - \langle 0\lambda \left| \frac{x_k}{r_k^3} \right| n\lambda \rangle \right\} \langle n\lambda | x_j | 0\lambda \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \left\{ \langle 0\lambda \left| \frac{x_k}{r_k^3} \cdot \frac{\partial}{\partial y_k} \right| n\lambda \rangle - \langle 0\lambda \left| \frac{x_k y_k}{r_k^3} \cdot \frac{\partial}{\partial x_k} \right| n\lambda \rangle - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \langle 0\lambda \left| \frac{y_k}{r_k^3} \right| n\lambda \rangle \right\} \langle n\lambda | y_j | 0\lambda \rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Если $(E_n - E_0)$ заменить средней энергией ΔE и если каждый из интегралов вида $\langle 0\lambda \left| \frac{x_k^2}{r_k^3} \cdot \frac{\partial}{\partial y_k} \right| n\lambda \rangle$ и $\langle 0\lambda \left| \frac{x_k y_k}{r_k^3} \cdot \frac{\partial}{\partial y_k} \right| n\lambda \rangle$ вычислять методом интегрирования по частям, то выражение (3.34) упростится и примет вид

$$\begin{aligned} \langle 0\lambda \left| \frac{m_{zk} \cdot m_{zj}}{r_k^3} \right| 0\lambda \rangle &= \left(\frac{e^2 \Delta E}{8Mc^2} \right) \left[\langle 0\lambda \left| \frac{x_k}{r_k^3} \right| 0\lambda \rangle \langle 0\lambda | x_j | 0\lambda \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \langle 0\lambda \left| \frac{y_k}{r_k^3} \right| 0\lambda \rangle \langle 0\lambda | y_j | 0\lambda \rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Объединяя выражения (3.31) и (3.35) и усредняя по всем ориентациям, получаем

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{e^2}{3Mc^2} \sum_{jk} \left[\langle 0 \left| \frac{1}{r_k} \right| 0 \rangle - \langle 0 \left| \frac{x_k}{r_k^3} \right| 0 \rangle \langle 0 | x_j | 0 \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \langle 0 \left| \frac{y_k}{r_k^3} \right| 0 \rangle \langle 0 | y_j | 0 \rangle - \langle 0 \left| \frac{z_k}{r_k^3} \right| 0 \rangle \langle 0 | z_j | 0 \rangle \right]. \end{aligned} \quad (3.36)$$

3.5.3. Линейные молекулы

При рассмотрении линейных молекул в $^1\Sigma$ -состоянии сумму по всем возбужденным состояниям в выражении (3.29) можно связать с постоянной спин-вращательного магнитного взаимодействия, которая для некоторых молекул определена экспериментально. Преобразуем выражение (3.29) к виду, более подходящему для сравнения с теорией вращательных магнитных моментов

Вика [27]. Поскольку оператор m_{zk}^0/r_k^3 является эрмитовым, то

$$\begin{aligned} \langle n\lambda' | \sum_k \frac{m_{zk}}{r_k^3} | 0\lambda \rangle &= \frac{1}{2} \left[\langle n\lambda' | \sum_k \frac{m_{zk}}{r_k^3} | 0\lambda \rangle + \langle 0\lambda | \sum_k \frac{m_{zk}}{r_k^3} | n\lambda' \rangle \right] = \\ &= \left(\frac{-e\hbar}{4Mc i} \right) \sum_k \int \left[\frac{x_k}{r_k^3} \left(\psi_{n\lambda'}^* \frac{\partial \psi_{0\lambda}}{\partial y_k} - \psi_{0\lambda} \frac{\partial \psi_{n\lambda'}^*}{\partial y_k} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{y_k}{r_k^3} \left(\psi_{n\lambda'}^* \frac{\partial \psi_{0\lambda}}{\partial x_k} - \psi_{0\lambda} \frac{\partial \psi_{n\lambda'}^*}{\partial x_k} \right) \right] d\tau = \\ &= \frac{1}{2c} \int \sum_k (\mathbf{r}_k \times \mathbf{j}_{n\lambda'0\lambda k} / r_k^3) d\tau = \frac{1}{2} H_{n\lambda'0\lambda}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

где вектор плотности тока

$$\mathbf{j}_{n\lambda'0\lambda k} = \left(\frac{ie\hbar}{2M} \right) (\psi_{0\lambda}^* \nabla_k \psi_{n\lambda'} - \psi_{n\lambda'} \nabla_k \psi_{0\lambda}^*). \quad (3.38)$$

Далее,

$$\sum_k \langle 0\lambda | m_{zk} | n\lambda' \rangle = \frac{-e\hbar}{2Mc} \sum_k \langle 0\lambda | L_{zk} | n\lambda' \rangle = -\mu_0 L_{0\lambda n\lambda'}, \quad (3.39)$$

где L_{zk} — z -компонента оператора углового момента L_k , μ_0 — магнетон Бора. Подставляя выражения (3.39) и (3.37) в (3.27) и усредняя по λ , находим

$$\begin{aligned} \sigma = \left(\frac{e^2}{3Mc^2} \right) \langle 0 | \sum_k \frac{1}{r_k} | 0 \rangle + \mu_0 \langle \sum'_{n\lambda} \left(\frac{1}{E_n - E_0} \right) [H_{0\lambda n\lambda'} L_{n\lambda'0\lambda} + \\ + L_{0\lambda n\lambda'} H_{n\lambda'0\lambda}] \rangle_{\lambda}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Если обозначить F_{λ} сумму в выражении (3.40), то для линейной молекулы можно написать

$$F_{\lambda} = F_{\perp} + F_{\parallel}, \quad (3.41)$$

где $F_{\perp}$ и $F_{\parallel}$ отвечают значениям F_{λ} при ориентации оси, соединяющей ядра молекулы, соответственно перпендикулярно или параллельно направлению внешнего поля.

Если θ — угол между осью z и осью молекулы, то имеем

$$\langle F_{\lambda} \rangle_{\lambda} = \langle \sin^2 \theta F_{\perp} + \cos^2 \theta F_{\parallel} \rangle_{\lambda} = \frac{2}{3} F_{\perp} + \frac{1}{3} F_{\parallel}. \quad (3.42)$$

Линейная молекула обладает осевой симметрией, поэтому $F_{\parallel} = 0$, а матричные элементы $\sum_k m_{zk}^0$ отличаются от нуля только при $n\lambda = 0\lambda$. Вследствие этого формула (3.40) для линейной молекулы приобретает вид

$$\sigma = \frac{e^2}{3Mc^2} \langle 0 | \sum_k \frac{1}{r_k} | 0 \rangle + \frac{2}{3} \mu_0 \sum'_{n\lambda} \left(\frac{1}{E_n - E_0} \right) (H_{0\perp n\lambda} L_{n\lambda 0\perp} + L_{0\perp n\lambda} H_{n\lambda 0\perp}). \quad (3.43)$$

Если линейная молекула вращается с угловой частотой

$$\omega = \frac{J\hbar}{I}, \quad (3.44)$$

где J — вращательное квантовое число, а I — момент инерции, то экспериментально наблюдаемое в месте расположения ядра r магнитное поле H_r удовлетворяет соотношению [27, 28]

$$H_r = \sum_i z_i \frac{e\hbar J}{I a_i c} = \frac{J\hbar^2}{I} \sum'_{n\lambda} \left(\frac{1}{E_n - E_0} \right) [H_{0\perp n\lambda} L_{n\lambda 0\perp} + L_{0\perp n\lambda} H_{n\lambda 0\perp}]. \quad (3.45)$$

Здесь z_i — заряд i -го ядра (исключая ядро r), a_i — расстояние между ядрами i и r . Подставляя выражение (3.45) в (3.43) и вводя боровский радиус a_0 ,

постоянную тонкой структуры α [29] и ядерный магнетон μ_N , находим

$$\sigma = \frac{e^2}{3Mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right\rangle - \frac{\alpha^2 a_0 I}{6\mu_N} \left(\sum_i \frac{2z_i \mu_N}{I a_i} - \frac{H_T}{J M_p} \right), \quad (3.46)$$

где M_p — масса протона.

Может сложиться впечатление, что формула (3.46) не является точной, так как при выводе соотношений (3.43) и (3.45) было использовано второе приближение теории возмущений, однако следует заметить, что эту формулу можно получить прямым методом без применения второго приближения теории возмущений.

3.5.4. Молекулы, содержащие тяжелые атомы

Главная трудность в применении формулы (3.25) состоит в вычислении парамагнитного члена. Даже в простейшей молекуле (водород) он составляет 20% величины константы экранирования. По мере увеличения числа электронов в молекуле величина парамагнитного члена растет и становится сравнимой с величиной диамагнитного члена. В большой молекуле электроны, находящиеся на внутренних орбиталях, могут почти не участвовать в экранировании ядер. В принципе это должно было бы проявиться в равенстве парамагнитного и диамагнитного членов для этих электронов в формуле (3.25). Однако на практике применяются приближенные волновые функции, поэтому величины парамагнитного и диамагнитного членов могут существенно отличаться, в результате чего в константу экранирования вносится большая ошибка. Разделение правой части выражения (3.25) на два члена является результатом выбора определенного начала отсчета системы координат; смещение начала отсчета изменяет величины этих членов, однако их сумма остается неизменной. Это строго выполняется только в том случае, если используется полный набор волновых функций возбужденного состояния или если волновые функции являются градиентно инвариантными [30]. Рэмзи [19], пытаясь вычислить константу экранирования для больших молекул, пользовался инвариантностью σ при градиентном преобразовании. В большой многоатомной молекуле все электроны в окрестности k -го ядра можно разделить на сильно связанные с k -м ядром (N_k) и такие, которые нельзя рассматривать как связанные с одним определенным ядром в молекуле (N_s). Можно считать, что N_k -электроны создают вокруг k -го ядра сферически симметричный потенциал, так что диагональные матричные элементы оператора орбитального момента $-(2Mc/e)m_{zk}$ для k -го ядра равны нулю. Если k -й электрон входит в число N_k -электронов, то $\mathbf{R}_{ke}$ выбирается равным $\mathbf{R}_k$, для N_s -электронов радиус-вектор $\mathbf{R}_{ke}$, соединяющий k -й электрон с k -м ядром, остается произвольным. Поэтому σ_λ приобретает вид

$$\begin{aligned} \sigma_\lambda = & \left(\frac{e^2}{2Mc^2} \right) \left\langle n_k \lambda \left| \sum_{k=1}^{N_k} \{ \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_k) \cdot \mathbf{r}_k - (\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_k) \cdot \mathbf{r}_k / r_k^3 \} \right| n_k \lambda \right\rangle + \\ & + \left(\frac{e^2}{2Mc^2} \right) \left\langle n_s \lambda \left| \sum_{k=1}^{N_s} \delta(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{ke}) \mathbf{r}_k - (\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_{ke}) \mathbf{r}_k / r_k^3 \right| n_s \lambda \right\rangle - \\ & - 4Re \sum'_{n_s \lambda'} \left(\frac{1}{E_n - E_0} \right) \left[\left\langle n_s \lambda \left| \sum_{k=1}^{N_s} m_{ko}^0 / r_k^3 \right| n_s \lambda' \right\rangle \left\langle n_s \lambda' \left| \sum_{k=1}^{N_s} m_{ke}^0 \right| n_s \lambda \right\rangle \right]. \quad (3.47) \end{aligned}$$

Если молекула обладает надлежащей симметрией, то это выражение можно свести к такому же виду, как у формул (3.29) или (3.40).

Задачей разделения константы экранирования ядра N, входящего в большую многоатомную молекулу, на составляющие, обусловленные сильно связанными и удаленными от N электронами, занимался также Мак-Коннел [31]. Пусть G представляет собой группу электронов, удаленных от ядра N. Волновые функции основного и возбужденных состояний электронов, входящих в группу G, принимаются равными нулю в пространстве внутри сферы, окружающей ядро N, с радиусом, равным длине одной связи. Начало отсчета векторного потенциала выбирается в пределах группы G, и поэтому

$$\mathbf{r}_k^0 = \mathbf{r}_k + \mathbf{R}, \quad (3.48)$$

$$\mathbf{m}_k^0 = \mathbf{m}_k - \left(\frac{e}{2Mc} \right) \mathbf{R} \times \mathbf{p}_k, \quad (3.49)$$

где $\mathbf{r}_k$ и $\mathbf{m}_k$ — соответственно радиус-вектор и вектор углового момента k -го электрона по отношению к началу отсчета 0_G ; $\mathbf{R}$ — радиус-вектор, направленный от 0_N к 0_G ; $\mathbf{p}_k$ — импульс k -го электрона. Если $\mathbf{R}$ велико, т. е. группа G далеко ¹⁾ отстоит от ядра N, то тензор экранирования σ_N^G , обусловленного этой группой G, имеет вид

$$\sigma_N^G = \frac{1}{N_0} \left[\frac{\chi^G}{R^3} - \frac{3\chi^G \mathbf{R} \cdot \mathbf{R}}{R^5} \right]. \quad (3.50)$$

Здесь N_0 — число Авогадро и χ^G — тензор молярной магнитной восприимчивости, равный

$$\begin{aligned} \chi^G = & -\frac{1}{2} N_0 \left(\frac{e^2}{2Mc^2} \right) \langle 0G | \sum_k \mathbf{l} \cdot \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_k | 0G \rangle + \\ & + N_0 \sum_n \left(\frac{1}{E_n - E_0} \right) \langle 0G | \sum_k \mathbf{m}_k | nG \rangle \langle nG | \sum_k \mathbf{m}_k | 0G \rangle + \\ & + \langle nG | \sum_k \mathbf{m}_k | 0G \rangle \langle 0G | \sum_k \mathbf{m}_k | nG \rangle. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Физический смысл σ_N^G отвечает наведению вторичного магнитного поля в точке нахождения ядра N. Это поле создается индуцированным в группе электронов G дипольным моментом μ , равным

$$\mu = H_0 \frac{\chi^G}{N_0}. \quad (3.52)$$

В случае жидкостей и газов выражение (3.50) следует усреднить по всем ориентациям молекулы, что приводит к следующей формуле для группы G, если эта группа обладает осевой симметрией,

$$\sigma_N^G = \frac{\Delta \chi^G}{3R^3 N_0} (1 - 3 \cos^2 \theta). \quad (3.53)$$

Здесь θ — угол между $\mathbf{R}$ и осью симметрии группы G, $\Delta \chi^G$ — анизотропия магнитной восприимчивости группы G, равная

$$\Delta \chi^G = \chi_{||}^G - \chi_{\perp}^G.$$

Поскольку формула (3.53) соблюдается достаточно точно только при условии, что расстояние от группы G до ядра чрезвычайно велико по сравнению с размерами группы, то длина вектора $\mathbf{R}$ не должна быть меньше некоторой предельной величины. Вероятно, в конкретных случаях за начало отсчета 0_G лучше всего брать центр тяжести электронной плотности группы G.

Интересным следствием зависимости константы экранирования от ориентации является то, что этим обеспечивается механизм спин-решеточной релаксации (разд. 2.5). Благодаря анизотропии σ магнитное поле в месте располо-

¹⁾ «Далеко» здесь означает, что значением волновых функций электронов группы G в окрестности ядра N можно пренебречь. — Прим. ред.

жения ядра в молекуле, которая испытывает хаотическое движение, содержит компоненты, зависящие от времени. Фурье-компоненты с частотой, близкой к ларморовой, вызывают переходы между зеемановскими магнитными уровнями. Применение теории спин-решеточной релаксации Бломбергена, Паунда и Пурселла [32] (см. разд. 2.5) к молекулам, обладающим осевой симметрией, приводит к следующему выражению для вклада во время релаксации:

$$(T_1)_{\text{анизотр}} = \frac{15(1 + 4\pi^2\nu^2\tau_c^2)}{8\pi^2(\Delta\sigma)^2\nu^2\tau_c}, \quad (3.54)$$

где ν — частота резонанса, $\Delta\sigma$ — разность констант экранирования в направлениях вдоль и перпендикулярно оси молекулы, τ_c — молекулярное время корреляции.

3.6. Вычисление констант экранирования в молекулах вариационным методом

Всем формулам для вычисления констант экранирования, выведенным методом возмущений [например, выражение (3.25)], свойствен общий недостаток — для их применения необходимо знать возбужденные состояния молекулы. Существует другой подход, при котором не требуется знания явных выражений для волновых функций возбужденных состояний. Таким подходом является вариационный метод [20]. Если $\mathcal{H}$ — гамильтониан системы, то точной собственной функцией будет такая нормированная функция ψ , при которой энергия системы

$$W = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3.55)$$

получается минимальной. В это выражение можно подставить функцию ψ вида

$$\psi = \sum_n C_n \varphi_n, \quad (3.56)$$

где φ_n — известные функции, и определить коэффициенты C_n из требования минимума энергии (3.55). Этим способом был проведен ряд расчетов [33—35] констант экранирования с применением функции ψ различных видов. К наиболее успешным результатам привели расчеты [36—40, 78], в которых в качестве исходной была применена пробная функция, предложенная Тийё и Ги [41] при вычислении магнитной восприимчивости. Общая постановка вопроса о возможности применения этой функции для расчета экранирования обсуждалась О'Рейлли [79].

Наиболее общий случай рассмотрел Стефен [37], который применил пробную функцию вида

$$\psi = \psi_0(1 + \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} + \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{f}), \quad (3.57)$$

где ψ_0 — невозмущенная волновая функция (т. е. в отсутствие внешнего магнитного поля), а $\mathbf{f}$ и $\mathbf{g}$ — неизвестные функции. В тензорных обозначениях

$$\psi = \psi_0(1 + H_{\alpha}g_{\alpha} + \mu_{\alpha}f_{\alpha}), \quad (3.58)$$

где повторяющиеся греческие буквы в индексах обозначают суммирование, например $H_{\alpha}g_{\alpha}$ заменяет $H_xg_x + H_yg_y + H_zg_z$. Подставляя выражение (3.58) в (3.55) и отбирая члены с $\mu_{\alpha}H_{\beta}$ по определению (3.24) и (3.24a), получаем

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} = & \frac{e^2}{2Mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k (r_k^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{k\alpha} r_{k\beta}) / r_k^3 \right| 0 \right\rangle + \\ & + \frac{\hbar^2}{2M} \left\langle 0 \left| \sum_k (\nabla_k g_{\beta}^* \cdot \nabla_k f_{\alpha} + \nabla_k f_{\alpha}^* \cdot \nabla_k g_{\beta}) \right| 0 \right\rangle + \\ & + \left\langle 0 \left| \sum_k \left\{ (g_{\beta} - g_{\beta}^*) \frac{2m_{k\alpha}}{r_k^3} + (f_{\alpha} - f_{\alpha}^*) m_{k\beta} \right\} \right| 0 \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Пользуясь эрмитовыми свойствами оператора m_k , упрощаем это выражение и находим

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{2Mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{r_k^2 \delta_{\alpha\beta} - r_{k\alpha} r_{k\beta}}{r_k^3} \right| 0 \right\rangle - \frac{\hbar^2}{M} \left\langle 0 \left| \sum_k \nabla_k f_\alpha \cdot \nabla_k g_\beta \right| 0 \right\rangle - \left\langle 0 \left| \sum_k \left(\frac{2m_{k\alpha}}{r_k^3} g_\beta + m_{k\beta} f_\alpha \right) \right| 0 \right\rangle. \quad (3.60)$$

Функции $\mathbf{f}$ и $\mathbf{g}$ определяются при минимизации компонент тензора экранирования (3.60) путем варьирования этих функций.

Если электроны не локализованы вблизи рассматриваемого ядра, то множитель $1/r_k^3$ в выражении (3.60) можно заменить на среднее значение $1/R^3$. Можно показать [37], что в этом случае $f_\alpha = 2g_\alpha/R^3$ и константа экранирования равна

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{-2\chi_{\alpha\beta}}{R^3}, \quad (3.61)$$

где $\chi_{\alpha\beta}$ — тензор магнитной восприимчивости [41].

Константа экранирования, найденная вариационным методом, также разделяется на положительную (диамагнитную) и отрицательную (парамагнитную) составляющие, но в отличие от результата, полученного по теории возмущений, все интегралы в соотношении (3.60) выражаются через невозмущенную волновую функцию ψ_0 . Разделение $\sigma_{\alpha\beta}$ на два члена является следствием определенного выбора начала системы координат, используемой для задания векторного потенциала $\mathbf{A}_k$. Поскольку $\sigma_{\alpha\beta}$ инвариантно по отношению к градиентному преобразованию, то надлежащим выбором начала отсчета можно практически весь парамагнитный член преобразовать в диамагнитный [42]. Выражение (3.59) было получено при выборе начала отсчета в точке, где расположено ядро. Уравнение Шредингера

$$H\psi = E\psi \quad (3.62)$$

инвариантно по отношению к градиентному преобразованию только при условии, что ψ представляет собой точную собственную функцию. Если функция ψ аппроксимирована разложением по неполному набору собственных функций (как это делается в вариационном методе), то уравнение (3.62) уже не будет градиентно инвариантным. Если векторный потенциал $\mathbf{A}_k$ отсчитывается относительно нового начала системы координат, в которой

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{R} + \mathbf{r}'_k \quad (3.63)$$

(штрихом отмечены величины в новой системе координат), то для сохранения инвариантности уравнения (3.62) функции $\mathbf{f}$ и $\mathbf{g}$ необходимо изменить следующим образом:

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}' - \frac{ie}{2\hbar c} \sum_k (\mathbf{R} + \mathbf{r}_k) + \text{const}, \quad (3.64)$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}' + \text{const}. \quad (3.65)$$

Подставляя эти выражения в формулу (3.55), можно установить [37], что начало отсчета удобнее всего выбирать в центре тяжести зарядов молекулы¹⁾.

¹⁾ И. В. Александров [119, 121, 122] и Гамека [30] предложили метод расчета константы экранирования с учетом искажения волновой функции под влиянием внешнего магнитного поля. — Прим. ред.

3.7. Расчет магнитного экранирования в молекулах с помощью модели наведенных токов

Попл [43, 44] предложил еще один метод расчета константы экранирования, существенно отличающийся от методов возмущений и вариационного метода. Суть этого метода состоит в отыскании квантовомеханического среднего значения (математического ожидания) *оператора плотности тока* $\mathbf{j}$. При непрерывном распределении зарядов e_i , движущихся со скоростями $\mathbf{v}_i$, плотность тока $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ определяется соотношением

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sum_i e_i \mathbf{v}_i. \quad (3.66)$$

Наведенное магнитное¹⁾ поле $\mathbf{H}'$ в точке $\mathbf{r}$ описывается законом Био и Савара [15]

$$\mathbf{H}' = \frac{1}{c} \oint \mathbf{j}(\mathbf{r}) \times \frac{\mathbf{r}}{r^3} d\tau. \quad (3.67)$$

Квантовомеханическое среднее значение $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ определяется выражением $\langle \psi | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \psi \rangle$, где $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ — оператор следующего вида [45]:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{2M} \sum_k \left\{ \left(\mathbf{p}_k + \frac{e}{c} \mathbf{A}_k \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \left(\mathbf{p}_k + \frac{e}{c} \mathbf{A}_k \right) \right\}. \quad (3.68)$$

Здесь $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$ представляет собой δ -функцию Дирака [46], равную нулю при всех значениях $\mathbf{r}$, кроме $\mathbf{r}_k$. При $\mathbf{r} = \mathbf{r}_k$ она стремится к бесконечности,

причем таким образом, что $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) d\tau = 1$.

Среднее значение $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ можно было бы найти с помощью первого приближения теории возмущений, однако недостатком этого способа является то, что результат зависит от выбора начала отсчета, т. е. от градиентного представления потенциала $\mathbf{A}_k$. Если поместить начало отсчета в место нахождения одного из ядер, то усложняются вычисления для других ядер. Указанную трудность можно преодолеть, если пользоваться модифицированными молекулярными орбиталями. Основное и возбужденные состояния молекулы представим функциями $\psi_0^0, \psi_1^0, \dots, \psi_n^0$, причем каждая молекулярная орбиталь является комбинацией атомных орбиталей $\varphi_{s\mu}$ (s указывает атом, а μ — атомную орбиталь в этом атоме). Попл [43] вместо функций ψ_n^0 применяет набор функций ψ_n , которые образуются из комбинаций $\chi_{s\mu}$, где

$$\chi_{s\mu} = \varphi_{s\mu} \exp \left(-\frac{2\pi i e}{hc} \mathbf{A}_s \cdot \mathbf{r} \right); \quad (3.69)$$

$\mathbf{A}_s$ — векторный потенциал на атоме s .

Теперь волновые функции электронов в присутствии магнитного поля имеют вид

$$\psi = \psi_0 + i \sum_{n>0} C_n \psi_n; \quad (3.70)$$

коэффициенты C_n следует искать вариационным методом. Квантовомеханическое среднее значение $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \psi \rangle &= \langle \psi_0 + i \sum_{n>0} C_n \psi_n | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \psi_0 + i \sum_{n>0} C_n \psi_n \rangle = \\ &= \langle \psi_0 | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \psi_0 \rangle + i \sum_{n>0} \{ -C_n^* \langle \psi_n | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \psi_0 \rangle + C_n \langle \psi_0 | \mathbf{j}(\mathbf{r}) | \psi_n \rangle \}. \end{aligned} \quad (3.71)$$

¹⁾ В теории электромагнетизма для наведенного поля принято пользоваться обозначением $\mathbf{B}$, сохраняя $\mathbf{H}$ для внешнего поля. В теории ядерного резонанса и внешнее, и наведенное поле обозначают символом $\mathbf{H}$.

В этом выражении снова присутствуют два члена, которые можно назвать диамагнитным и парамагнитным. Диамагнитная составляющая $j(r)^{\text{диа}}$ равна:

$$j(r)^{\text{диа}} = \frac{e^2}{2Mc} \sum \rho_s^{00} [(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \times \mathbf{H}], \quad (3.72)$$

где ρ_s^{00} — электронная плотность в точке $\mathbf{r}$ атома s :

$$\rho_s^{00} = \langle \psi_0 | \sum_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) | \psi_0 \rangle.$$

Физический смысл члена $j(r)^{\text{диа}}$ состоит в том, что он представляет суммарный эффект ларморовой прецессии электронов в атомах с частотой $eH/2Mc$.

Чтобы вычислить парамагнитный член $j(r)^{\text{пара}}$, нужно знать коэффициенты C_n и два матричных элемента: $\langle \psi_0 | j(r) | \psi_n \rangle$ и $\langle \psi_n | j(r) | \psi_0 \rangle$. Окончательный результат имеет вид [43]

$$j(r)^{\text{пара}} = \frac{-eh}{2\pi M} \sum_{n>0} C_n \sum_{s, u, v} \rho_{su, sv}^{0n} [\varphi_{su} \nabla \varphi_{sv} - \varphi_{sv} \nabla \varphi_{su}], \quad (3.73)$$

где коэффициенты $\rho_{su, sv}^{0n}$ представляют собой действительные числа, определяемые по соотношению

$$\rho^{0n}(\mathbf{r}) = \sum_{stuv} \rho_{su, tv}^{0n} \varphi_{su}^*(\mathbf{r}) \varphi_{tv}(\mathbf{r}).$$

Теперь найденные плотности тока [см. (3.72) и (3.73)] следует применить для вычисления констант магнитного экранирования. Наведенный ток с плотностью $j(r)$ индуцирует в месте расположения ядра атома вторичное магнитное поле, определяемое законом Био и Савара (3.67):

$$\mathbf{H}' = -\sigma_\lambda \cdot \mathbf{H} = \frac{1}{c} \int [\mathbf{r} - \mathbf{r}_s] \times \frac{j(\mathbf{r})}{(r - r_s)^3} d\tau,$$

поэтому из выражения (3.72) имеем

$$(\mathbf{H}')^{\text{диа}} = -\sigma_\lambda^{\text{диа}} \cdot \mathbf{H} = \frac{e^2}{2Mc^2} \int \left\{ (\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \times \frac{[(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \times \mathbf{H}]}{(r - r_s)^3} \right\} \cdot \rho^{00} d\tau. \quad (3.74)$$

Если внешнее поле направлено по оси z , а начало координат помещено в месте расположения ядра, то выражение (3.74) упрощается и представляет собой лэмбовскую компоненту

$$(\mathbf{H}')^{\text{диа}} = -\sigma_\lambda^{\text{диа}} \cdot \mathbf{H} = \left(\frac{-e^2}{2Mc^2} \right) \mathbf{H} \int \left[\frac{x^2 + y^2}{r^3} \right] \rho_s^{00} d\tau. \quad (3.75)$$

Вклад, вносимый наведенными парамагнитными токами одного из атомов во вторичное поле в месте расположения ядра другого атома, удобнее вычислять, рассматривая первый атом как точечный магнитный диполь:

$$\mu_s^{\text{пара}} = \frac{1}{c} \int (\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \times j_s^{\text{пара}} d\tau = - \left(\frac{eh}{Mc} \right) \sum_{n>0} C_n \sum_{u, v} \rho_{su, sv}^{0n} \int \{ \varphi_{su} [(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \times \nabla] \varphi_{sv} - \\ - \varphi_{sv} [(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) \times \nabla] \varphi_{su} \} d\tau. \quad (3.76)$$

Здесь $j_s^{\text{пара}}$ представляет собой парамагнитную составляющую плотности тока в атоме s . Если внешнее поле направлено по оси z , то вклад в константу экранирования ядра, находящегося на расстоянии R от атома s , приблизительно равен

$$\sigma_{\lambda s}^{\text{пара}} = -(2\mu_{sz}^{\text{пара}} - \mu_{sx}^{\text{пара}} - \mu_{sy}^{\text{пара}})/3R^3 H. \quad (3.77)$$

Если атомные орбитали φ_{su} представляют собой сферически симметричные функции, то коэффициенты C_n равны нулю; поэтому $\mu_s^{\text{пара}}$ тоже равно нулю, и, следовательно, парамагнитный вклад в константу экранирования будет отсутствовать.

3.8. Межатомные токи в молекулах

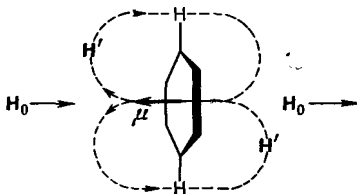
До сих пор мы рассматривали только наведенные токи, локализованные в атомах молекулы. Однако в некоторых системах, особенно в ароматических циклических молекулах, электроны могут свободно двигаться по молекулярной орбитали, не связанной с каким-либо одним атомом. Идея о циркулирующих межатомных токах впервые была предложена Полингом [47] для объяснения анизотропии диамагнитной восприимчивости ароматических молекул. Этот эффект был учтен при вычислении разности констант экранирования протонов в ароматической молекуле (бензоле) и в системе типа этилена. Если отвлечься от межатомных токов в ароматических молекулах, то между этими двумя случаями не должно быть разницы в химических сдвигах. Дополнительный химический сдвиг можно вычислить [48], если рассмотреть π -электроны в ароматической молекуле как свободно движущиеся по замкнутому контуру, который расположен в плоскости кольца и проходит через атомы ароматического цикла. Если внешнее магнитное поле $\mathbf{H}$ направлено перпендикулярно к плоскости ароматического кольца, то π -электроны вращаются вокруг направления поля с угловой скоростью $\omega = e\mathbf{H}/2Mc$, создавая ток

$$i = \frac{e\omega}{2\pi} \text{ (на 1 электрон).}$$

В ароматическом кольце бензола имеется шесть π -электронов, поэтому полный межатомный ток составляет $I = 3e^2 H/2\pi Mc$. Принимая, что путь тока представляет собой окружность с радиусом a , равным длине связи С — С, можно показать, что магнитное поле этого тока эквивалентно полю магнитного диполя μ , расположенного в центре кольца, с моментом

$$\mu = \frac{3e^2 Ha^2}{2Mc^2}. \quad (3.78)$$

Магнитный момент диполя коллинеарен внешнему полю и направлен навстречу ему. Наведенное поле $\mathbf{H}'$ в центре кольца противодействует внешнему полю, а вне кольца, в местах, где расположены протоны (см. схему), складывается с внешним полем, усиливая его напряженность.



Величина наведенного поля в месте расположения протонов равна

$$H' = \frac{\mu}{r^3} = \frac{3e^2 Ha^2}{2Mc^2 (a+b)^3}, \quad (3.79)$$

где b — длина связи С — Н. Усредняя H' по всем ориентациям молекулы относительно направления внешнего поля, получаем

$$\langle H' \rangle_{\text{л}} = \frac{e^2 Ha^2}{2Mc^2 (a+b)^3}. \quad (3.80)$$

Отсюда находим разность химических сдвигов протонов в бензоле и этилене:

$$\delta = \frac{H'}{H} = \frac{e^2 a^2}{2Mc^2 (a+b)^3}. \quad (3.81)$$

В изложенную выше теорию можно внести два уточнения, не выходя за рамки законов классической электродинамики. Во-первых, вместо приближения точечного диполя можно непосредственно вычислять эффективное поле,

созданное контуром с наведенным током [49, 50]. Однако выражение (3.81) было выведено для наведенного тока, текущего в плоскости кольца, тогда как межатомная циркуляция π -электронов лучше моделируется токами, текущими по двум замкнутым контурам, расположенным на равных расстояниях над и под плоскостью молекулы и имеющим общую с молекулой ось симметрии [50]. В цилиндрических координатах ρ и z , измеряемых в единицах a , с началом отсчета, помещенным в центр контура тока, компонента вторичного поля, направленная по оси z (перпендикулярно плоскости), равна [49, 50]

$$H'_z = - \left(\frac{2i}{ac} \right) [(1 + \rho)^2 + z^2]^{-1/2} \left[K + \frac{1 - \rho^2 - z^2}{(1 - \rho)^2 + z^2} E \right], \quad (3.82)$$

где K и E — полные эллиптические интегралы соответственно первого и второго рода с модулем

$$k = \left(\frac{4\rho}{(1 + \rho)^2 + z^2} \right)^{1/2}.$$

При циркуляции в контуре n электронов сила тока равна $\frac{3e^2 H}{2\pi M c} \cdot \frac{n \cos \theta}{6}$, где θ — угол между плоскостью контура и направлением внешнего поля H . Усреднение по всем ориентациям молекулы ¹⁾ приводит к

$$\delta = - \left(\frac{ne^2}{6\pi M c^2 a} \right) [(1 + \rho)^2 + z^2]^{-1/2} \left[K + \frac{1 - \rho^2 - z^2}{(1 - \rho)^2 + z^2} E \right]. \quad (3.83)$$

Попл [51], Мак-Уини [52], Холл и др. [101, 102] разработали квантово-механические методы расчета химического сдвига, обусловленного кольцевым током. Попл и Мак-Уини обобщили для случая неоднородного внешнего поля метод Лондона [103] нахождения молекулярных орбиталей π -электронов в углеводородах с сопряженными связями в однородном внешнем магнитном поле. Основой теории Лондона является простая теория ЛКАО Хюккеля [104, 105], в которой молекулярная орбиталь ψ_i выражается через сумму атомных орбиталей φ_s

$$\psi_i = \sum_s c_s \varphi_s. \quad (3.84)$$

Коэффициенты c_s находятся путем решения векового уравнения

$$(\mathcal{H}_{rs} - S_{rs} E) c_s = 0, \quad (3.85)$$

в котором

$$\mathcal{H}_{rs} = \int \varphi_r^* \mathcal{H} \varphi_s d\tau, \quad (3.86)$$

$$S_{rs} = \int \varphi_r^* \varphi_s d\tau, \quad (3.87)$$

а $\mathcal{H}$ — одноэлектронный гамильтониан

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2M} \mathbf{P}_i^2 + V. \quad (3.88)$$

В приближении Хюккеля $\mathcal{H}_{ss}$ имеет одинаковое значение α для всех кольцевых атомов углерода и называется *кулоновским интегралом*. Интеграл $\mathcal{H}_{rs}$ для соседних атомов r и s называется *обменным интегралом*, который имеет одинаковое значение β для всех соседних пар. Если атомы r и s не соседние, то интеграл $\mathcal{H}_{rs}$ равен нулю. *Интеграл перекрывания* S_{rs} равен единице при $r = s$ и нулю во всех остальных случаях. В таком приближении диагональные элементы матрицы гамильтониана (3.86) равны α , недиагональные элементы

¹⁾ Согласование теоретических результатов с экспериментом достигается при расстоянии между контурами с током, равном 1,28 Å [50]. Расчет влияния π -тока с учетом пространственного распределения электронов по водородоподобной $2p_z$ -функции проведен Сергеевым и Гримберг [123]. — Прим. ред.

равны β или нулю, а вековой определитель (3.85) сводится к многочлену по x , где x — безразмерное собственное значение

$$\frac{\alpha - E}{\beta}.$$

Одноэлектронный гамильтониан (3.88) в присутствии магнитного поля $\mathbf{H}$ с векторным потенциалом $\mathbf{A}$ приобретает вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2M} \left(\mathbf{P} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V. \quad (3.89)$$

При этом наилучшая комбинация атомных орбиталей зависит от выбора начала отсчета $\mathbf{A}$. Лондон преодолел это затруднение, введя градиентно инвариантные атомные орбитали χ_s , которые определяются соотношением

$$\chi_s = \varphi_s \exp \left\{ \frac{-2\pi i e}{hc} \mathbf{A}_s \cdot \mathbf{r} \right\}. \quad (3.90)$$

Здесь $\mathbf{A}_s$ — векторный потенциал в атоме s , а $\mathbf{r}$ — вектор положения электрона, отсчитанный относительно произвольного начала координат. Молекулярные орбитали ψ_i теперь следует записать в виде

$$\psi_i = \sum_s c_{is} \chi_s. \quad (3.91)$$

В выражениях (3.85) — (3.87) необходимо заменить φ_s на χ_s и пользоваться гамильтонианом (3.89). Лондон показал, что новое вековое уравнение имеет вид

$$|\gamma_{rs} \exp(i\omega_{rs}) - x\delta_{rs}| = 0, \quad (3.92)$$

где γ_{rs} равно единице для соседних r и s и нулю в остальных случаях, а

$$\omega_{rs} = \frac{e}{2c\hbar} \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_{0rs},$$

где $\mathbf{S}_{0rs}$ — взятая со знаком площадь треугольника, образованного началом отсчета и атомами r и s . Разлагая вековой определитель (3.92) в ряд по ω и оставляя члены до второго порядка включительно, находим

$$P(x) = \sum Q_{ij}(x) \omega_i \omega_j, \quad (3.93)$$

где $P(x)$ — «невозмущенный» вековой многочлен; $Q_{ij}(x)$ — многочлен по x , в котором $Q_{ij}(x) = Q_{ji}(x)$; ω_i — сумма членов ω_{rs} по замкнутой цепочке атомов:

$$\omega_i = \sum_{r,s} \omega_{rs}. \quad (3.94)$$

Решения уравнения (3.93) с точностью до второй степени по ω_i имеют вид

$$x^{(p)} = x_0^{(p)} + \sum_{ij} x_{ij}^{(p)} \omega_i \omega_j, \quad (3.95)$$

где $x_0^{(p)}$ — невозмущенное собственное значение для p -й молекулярной орбитали, а $x_{ij}^{(p)}$ определяются по соотношению

$$x_{ij}^{(p)} = \frac{Q_{ij}(x_0^{(p)})}{P'(x_0^{(p)})}, \quad (3.96)$$

где

$$P'(x) \equiv \frac{\partial}{\partial x} P(x).$$

Вычислив $x_{ij}^{(p)}$ и ω_i , можно найти полное изменение энергии каждого энергетического уровня при включении магнитного поля $\mathbf{H}$. Поппл показал, что сила тока I_i , текущего в произвольном кольце i , выражается через величины $x_{ij}^{(p)}$ по формуле

$$I_i = -\frac{8\pi^2\beta e}{h} \sum_p \sum_j x_{ij}^{(p)} \omega_j, \quad (3.97)$$

где суммирование по p производится по заполненным молекулярным орбиталям.

Для вычисления тока в каком-либо кольце полициклической ароматической молекулы необходимо провести следующие действия:

- а) решить невозмущенное вековое уравнение для $x_0^{(p)}$;
- б) разложить в ряд лондоновский вековой определитель, преобразовать его к виду (3.93) и найти выражения для $P(x)$ и $Q_{ij}(x)$;
- в) вычислить $P'(x_0^{(p)})$, $Q_{ij}(x_0^{(p)})$, а по ним $x_{ij}^{(p)}$.

Применение изложенного выше метода к молекуле бензола дало

$$I_{C_6H_6} = \frac{8\pi^2\beta e^2}{9h^2c} H_0 S_6, \quad (3.98)$$

где S_6 — площадь шестичленного кольца. Совместное рассмотрение выражений (3.97) и (3.98) позволяет определить отношение силы кольцевых токов в полициклических соединениях и в бензоле. Вычисление химического сдвига, обусловленного кольцевыми токами, лучше всего производить по формуле (3.83) (см. также разд. 4.5).

3.9. Влияние внешнего электрического поля на константу экранирования

В помещенном в магнитном поле атоме со сферически симметричным распределением электронов наведенные токи создают чисто диамагнитный эффект; т. е. нет никаких препятствий циркуляции наведенных токов. Если распределение электронов подвержено какому-либо возмущению, например, молекула содержит несколько центров притяжения, то появляется парамагнитный вклад в константу экранирования. Аналогичное положение имеет место, если возмущение создается внешним электрическим полем [54, 81]. Рассмотрим неподвижный атом, помещенный в электрическое (E) и магнитное (H) поля. Гамильтониан такой системы можно записать в виде [54]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{00} + \mathcal{H}_{01} + \mathcal{H}_{02} + \mathcal{H}_{10} \quad (3.99)$$

(первый знак индекса указывает степень по E , а второй — по H), где

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_{00} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}, \\ \mathcal{H}_{01} &= \frac{e}{2Mc} \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}, \\ \mathcal{H}_{02} &= \left(\frac{e^2}{8Mc^2} \right) [H^2 r^2 - (\mathbf{H} \cdot \mathbf{r})^2], \\ \mathcal{H}_{10} &= e \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}, \end{aligned} \right\} \quad (3.100)$$

$\mathbf{L}$ — оператор орбитального углового момента

$$\mathbf{L} = i\hbar \mathbf{r} \times \nabla. \quad (3.101)$$

Волновая функция представляется в аналогичном виде

$$\psi = \psi_{00} + \psi_{01} + \psi_{02} + \psi_{10}. \quad (3.102)$$

Достаточно найти компоненты константы экранирования при условии, что вектор электрического поля $\mathbf{E}$ направлен перпендикулярно или параллельно вектору магнитного поля $\mathbf{H}$. Пусть эти компоненты равны $\sigma_{\perp}$ и $\sigma_{\parallel}$, тогда значение тензора σ в случае произвольного угла θ между направлениями $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$ составляет

$$\sigma = \sigma_{\perp} \sin^2 \theta + \sigma_{\parallel} \cos^2 \theta. \quad (3.103)$$

Для вычисления σ сначала следует найти среднее значение вектора плотности тока $\mathbf{j}$

$$\mathbf{j} = \frac{-e^2}{2McN} (\mathbf{H} \times \mathbf{r}) \psi^* \psi - \frac{e\hbar}{2MiN} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*), \quad (3.104)$$

где

$$N = \int \psi^* \psi d\tau.$$

Наведенное поле H' в месте, где находится ядро, определяется законом Био и Савара [см. (3.61)]. В соответствии с выражением (3.104) поле H' можно разделить на две составляющие:

$$H' = H'_1 + H'_2. \quad (3.105)$$

Член H'_1 отвечает диамагнитной составляющей константы экранирования

$$\sigma_{\text{диа}} = \frac{e^2}{2Mc^2} \int \frac{\rho \sin^2 \theta}{r} d\tau, \quad (3.106)$$

где ρ — электронная плотность в отсутствие внешнего магнитного поля:

$$\rho = \frac{\Psi_{00}^2 + 2\Psi_{00}\Psi_{10} + 2\Psi_{00}\Psi_{20} + \Psi_{10}^2 + \dots}{\int (\Psi_{00}^2 + 2\Psi_{00}\Psi_{10} + \dots) d\tau}. \quad (3.107)$$

Подставляя выражение (3.107) в формулу (3.106) и сохраняя в разложении только члены до E^2 , находим

$$\sigma_{\parallel}^{\text{диа}} = \frac{e^2}{3Mc^2a} \left[1 - \frac{439}{40} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right], \quad (3.108)$$

$$\sigma_{\perp}^{\text{диа}} = \frac{e^2}{3Mc^2a} \left[1 - \frac{641}{80} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right] \quad (3.109)$$

(здесь a — радиус атома). Путем аналогичных действий для H'_2 находим

$$\sigma_{\parallel}^{\text{пара}} = 0, \quad (3.110)$$

$$\sigma_{\perp}^{\text{пара}} = \frac{-233}{144} \frac{a^3 E^2}{Mc^2}. \quad (3.111)$$

Из выражений (3.108) — (3.111) получаем

$$\sigma_{\parallel} = \frac{e^2}{3Mc^2a} \left[1 - \frac{439}{40} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right], \quad (3.112)$$

$$\sigma_{\perp} = \frac{e^2}{3Mc^2a} \left[1 - \frac{193}{15} \frac{a^4 E^2}{e^2} \right]. \quad (3.113)$$

Интересно отметить, что σ не зависит от знака E и что величина σ уменьшается при всех ориентациях E относительно H , причем наибольшее уменьшение σ отвечает перпендикулярной ориентации H и E .

Из свойств сферической симметрии атома следует, что изменение направления E на обратное не должно влиять на σ , поэтому влияние однородного электрического поля, искажающего форму атома в S -состоянии, на константу экранирования пропорционально E^2 . Поскольку ядра в молекуле могут находиться не только в центре симметрии, константа экранирования должна иметь также составляющую, пропорциональную E . Представим тензор экранирования $\sigma_{\alpha\beta}$ в виде степенного ряда по E [55]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^0 + \sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} E_{\gamma} + \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} E_{\gamma} E_{\delta} + \dots \quad (3.114)$$

Для молекулы, симметричной относительно плоскости yz , имеем $\sigma_{\alpha\beta x}^{(1)} = 0$ (для атома $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} = 0$).

Если ось z выбрать в направлении оси симметрии связи $X-H$, то $\sigma_{\alpha\beta x}^{(1)} = \sigma_{\alpha\beta y}^{(1)} = 0$ и $\sigma_{\alpha\beta}^{(1)} = \sigma_{\alpha\beta z}^{(1)}$. Для жидкости и газа $\sigma_{\alpha\beta}$ усредняется по всем ориентациям:

$$\sigma = \frac{1}{3} \sigma_{\alpha\alpha} = \frac{1}{3} \left\{ \sigma_{\alpha\alpha}^0 + \sigma_{\alpha\alpha\gamma}^{(1)} E_{\gamma} + \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\alpha\gamma\delta}^{(2)} E_{\gamma} E_{\delta} + \dots \right\}. \quad (3.115)$$

Некоторые члены выражения (3.114) можно найти путем сравнения с (3.112) и (3.113). Для атома $\sigma_{\alpha\beta\gamma}^{(1)} = 0$ и две независимые компоненты тензора

равны

$$\sigma_{||} = \sigma_{zz} = \sigma^0 + \frac{1}{2} \sigma_{zzzz}^{(2)} E^2 + \dots, \quad (3.116)$$

$$\sigma_{\perp} = \sigma_{xx} = \sigma^0 + \frac{1}{2} \sigma_{xxzz}^{(2)} E^2 + \dots \quad (3.117)$$

Сравнивая эти два соотношения с (3.112) и (3.113), находим

$$\begin{aligned} \sigma^0 &= \frac{e^2}{3Mc^2a}; \quad \sigma_{zzzz}^{(2)} = \sigma_{||}^{(2)} = \frac{-439}{60} \frac{a^3}{Mc^2}; \\ \sigma_{xxzz}^{(2)} &= \sigma_{\perp}^{(2)} = \frac{-386}{45} \frac{a^3}{Mc^2}. \end{aligned} \quad (3.118)$$

Компоненту $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}$ можно представить в виде

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} = \sigma_{\perp}^{(2)} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \frac{1}{2} (\sigma_{||}^{(2)} - \sigma_{\perp}^{(2)}) (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}), \quad (3.119)$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — тензор подстановки, равный нулю при $\alpha \neq \beta$ и единице при $\alpha = \beta$. Бакингом [55] вычислил компоненты $\sigma_{\alpha\beta}$ для связи X — H. Если связь обладает аксиальной симметрией, то в направлении, перпендикулярном связи X — H, должны отсутствовать те компоненты $\sigma_{\alpha\beta}$, которые пропорциональны первой степени E : $\sigma_{\alpha\beta x}^{(1)} = \sigma_{\alpha\beta y}^{(1)} = 0$. Остаются только две независимые компоненты ($\sigma^{(1)}$) тензора:

$$\begin{aligned} \sigma_{||}^{(1)} &= \sigma_{zz}^{(1)}, \\ \sigma_{\perp}^{(1)} &= \sigma_{xx}^{(1)} = \sigma_{yy}^{(1)}. \end{aligned}$$

Исходя из (3.114) и (3.119), находим

$$\sigma = \sigma^{(0)} + \sigma^{(1)} E_z + \frac{1}{2} \sigma^{(2)} E^2, \quad (3.120)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \sigma^{(0)} &= \frac{1}{3} (\sigma_{||}^{(0)} + 2\sigma_{\perp}^{(0)}) \\ \sigma^{(1)} &= \frac{1}{3} (\sigma_{||}^{(1)} + 2\sigma_{\perp}^{(1)}) \\ \sigma^{(2)} &= \frac{1}{3} (\sigma_{||}^{(2)} + 2\sigma_{\perp}^{(2)}) \end{aligned} \right\}. \quad (3.121)$$

Бакингом показал, что между $\sigma^{(1)}$ и $\sigma^{(2)}$ существует взаимосвязь. На атом водорода, находящийся в однородном электрическом поле E на расстоянии R от точечного заряда λ , действует общее электрическое поле F :

$$F = (E_x, E_y, E_z + \lambda/R^2).$$

Подставляя F в (3.114) и учитывая соотношения (3.118) и (3.119), получаем

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{e^2}{3Mc^2a} \delta_{\alpha\beta} - \frac{193}{45} \frac{a^3 F^2}{Mc^2} \delta_{\alpha\beta} + \frac{227}{360} \frac{a^3}{Mc^2} F_{\alpha} F_{\beta}. \quad (3.122)$$

Составляющая, пропорциональная F^2 , включает члены с E_z и E^2 . Бакингом показал, что

$$\sigma_{||}^{(1)} = \frac{\lambda}{R^2} \sigma_{||}^{(2)}, \quad \sigma_{\perp}^{(1)} = \frac{\lambda}{R^2} \sigma_{\perp}^{(2)}. \quad (3.123)$$

Поэтому выражение (3.120) принимает вид

$$\sigma = \frac{e^2}{3Mc^2a} - \frac{881}{108} \frac{a^3}{Mc^2} \frac{\lambda}{R^2} E_z - \frac{881}{216} \frac{a^3}{Mc^2} E^2 + \dots \quad (3.124)$$

Подставляя значения универсальных постоянных и принимая $\lambda = 10^{-10}$ электростатических единиц и $R = 10^{-8}$ см, получаем

$$\sigma = 2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-12} E_z - 10^{-18} E^2. \quad (3.125)$$

Образование связи X — Н обуславливает увеличение плотности заряда в пространстве между двумя ядрами. Электрическое поле, действующее вдоль направления связи, оттягивает этот избыточный заряд от протона, уменьшая его константу экранирования. Величина этого дезэкранирования определяется по формуле (3.125).

Если молекула находится в жидкости или газе, то в результате быстрого хаотического движения влияние компоненты E_z внешнего электрического поля на экранирование ядер в связи X — Н усредняется до нуля. Этого не происходит, если поле E_z обусловлено наличием в молекуле полярной группы. Полярная молекула, помещенная в раствор, поляризует окружающую среду. В свою очередь ядра молекулы испытывают действие поля реакции R , величина которого не зависит от хаотического движения молекул. Если молекула обладает осью симметрии, то результирующее среднее поле совпадает по направлению с дипольным моментом молекулы. Бакингом [55] пользовался величиной R , найденной Онзагером [56] при следующих условиях. Молекула растворенного вещества рассматривается как сфера радиуса r с точечным

диполем μ в центре, а растворитель — как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью ϵ . Тогда

$$R = \frac{2(\epsilon - 1)(n^2 - 1)}{3(2\epsilon + n^2)\alpha} \mu, \quad (3.126)$$

где n — показатель преломления чистого растворенного вещества; α — поляризуемость сферы, равная $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot r^3$. Если принять $n^2 = 2,5$, что с достаточной степенью точности справедливо для большинства органических жидкостей, то

$$R = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 2,5} \frac{\mu}{\alpha}. \quad (3.127)$$

Выражение (3.127) является, по-видимому, хорошим приближением для поля реакции в молекулах типа $C^{13}X_nY_{4-n}$, и следует ожидать линейную зависимость константы экранирования ядра C^{13} в растворителях с разной диэлектрической проницаемостью от $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 2,5)$. Протоны обычно находятся

во внешних частях молекулы и поэтому модель Онзагера для них непригодна. Диль и Фримен [57] предложили другую модель, в которой рассматривается поляризуемый диполь, находящийся в центре эллипсоида. В этом случае выражение для поля реакции принимает вид

$$R = \frac{\mu}{abc} \cdot 3\xi_a [1 + (n^2 - 1)\xi_a] \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + \frac{n^2\xi_a}{1 - \xi_a}} \right], \quad (3.128)$$

где a , b и c — оси эллипсоидальной полости, а ξ_a — формфактор, равный

$$\xi_a = \frac{1}{2} abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2 + \lambda)^{3/2} (b^2 + \lambda)^{1/2} (c^2 + \lambda)^{1/2}}. \quad (3.129)$$

Если молекула сферически симметрична, то $abc = r^3$, $\xi_a = \frac{1}{3}$ и формула (3.128) сводится к (3.126).

В некоторых случаях поле реакции может существовать даже в молекулах, не обладающих электрическим дипольным моментом. Такие молекулы должны

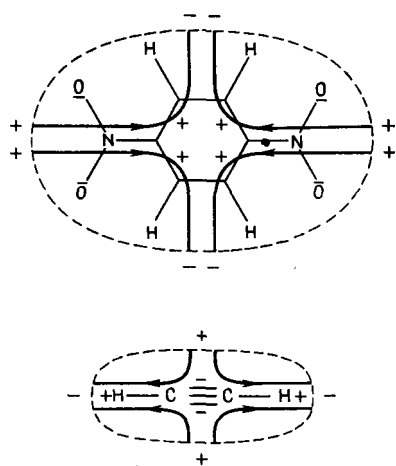


Рис. 3.3. Поле реакции, создаваемое наведенными электрическими квадрупольными моментами в молекулах n -динитробензола и ацетилена [55].

содержать сильно полярные группы, расположенные симметрично, так что общий дипольный момент молекулы равен нулю. В этом случае поляризация молекул растворителя вблизи сильно полярных групп приводит к появлению у молекулы растворенного вещества наведенного квадрупольного момента [55]. Вычисленный по модели Онзагера градиент поля реакции, созданного наведенным квадрупольным моментом θ , равен [58]

$$R' = \frac{6(\epsilon - 1)\theta}{(3\epsilon + 2)r^5}. \quad (3.130)$$

Для молекулы с двумя противоположно направленными диполями μ , находящимися на расстоянии d ,

$$\theta = 2\mu d. \quad (3.131)$$

На рис. 3.3 показаны силовые линии поля реакции для молекул *n*-динитробензола и ацетилена [55].

3.10. Влияние межмолекулярных взаимодействий на константу экранирования

В разд. 3.3 было показано, что наблюдаемая константа экранирования Σ ядра в среде с объемной восприимчивостью χ_v отличается от величины σ в изолированной молекуле. Если образец имеет цилиндрическую форму, то

$$\Sigma = \sigma + \frac{2\pi}{3} \chi_v. \quad (3.132)$$

Соотношение (3.132) учитывает лишь дальнейшее магнитное взаимодействие между молекулами (макроскопический эффект). С другой стороны, во многих системах ближние межмолекулярные взаимодействия (микроэффект) могут вызывать значительные отклонения от этого соотношения [83—85]. Близкодействующие силы, которые следует учитывать, обусловлены а) анизотропией соседних молекул, б) вандерваальсовыми (дисперсионными) силами и в) взаимодействиями между постоянными диполями или квадрупольными. Наиболее полное исследование этой проблемы проведено Стефеном [86], который рассмотрел влияние эффективных магнитных и электрических полей, создаваемых окружающими молекулами, на наблюдаемую константу экранирования.

В образце с объемной восприимчивостью χ_v , помещенном во внешнее магнитное поле $\mathbf{H}_0$, на выделенную молекулу i действует эффективное поле $\mathbf{H}$, отличающееся от $\mathbf{H}_0$ вследствие макроэффекта среды. Исходя из соотношения (3.3), находим [82]

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 (1 - A\chi_v), \quad (3.133)$$

где A — постоянная, зависящая от формы образца. С учетом микроэффекта общее эффективное магнитное поле для молекулы i будет равно

$$\mathbf{H}_{\text{эфф}} = \mathbf{H} + \mathbf{G}^{(i)}, \quad (3.134)$$

где $\mathbf{G}^{(i)}$ — суммарное поле в месте расположения молекулы i , созданное окружающими молекулами. Для определения константы экранирования необходимо найти энергию взаимодействия W дипольного момента μ_i ядра с эффективными магнитным и электрическим полями, действующими на молекулу i ¹⁾. Энергия W_λ i -й молекулы в ориентации λ , разложенная в ряд по степеням эффективного поля, в тензорных обозначениях имеет вид [86]

$$\begin{aligned} W_\lambda = & W(\lambda) - \mu_\alpha^{(i)} (H_\alpha + G_\alpha^{(i)}) + \sigma_{\alpha\beta}^{(i)} (H_\alpha + G_\alpha^{(i)}) \mu_\beta^{(i)} - \\ & - \frac{1}{2} \chi_{\alpha\beta}^{(i)} (H_\alpha + G_\alpha^{(i)}) (H_\beta + G_\beta^{(i)}) - \xi_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} (H_\alpha + G_\alpha^{(i)}) \mu_\beta^{(i)} F_\gamma^{(i)} - \\ & - \varphi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(i)} (H_\alpha + G_\alpha^{(i)}) \mu_\beta^{(i)} F_\gamma^{(i)} F_\delta^{(i)} + \dots, \end{aligned} \quad (3.135)$$

¹⁾ Предполагается, что молекула i содержит только одно ядро, обладающее магнитным моментом. — Прим. ред.

где члены с $\xi_{\alpha\beta\gamma}$ и $\varphi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ отвечают влиянию электрического поля F на константу экранирования $\sigma_{\alpha\beta}^{(i)}$ ядра в изолированной молекуле; $F^{(i)}$ — электрическое поле, создаваемое окружающими молекулами в том месте, где находится молекула i ; $\chi_{\alpha\beta}^{(i)}$ — тензор диамагнитной анизотропии молекул окружения.

Константа экранирования $\Sigma^{(i)}$ ядра в i -й молекуле согласно (3.24а) определяется уравнением

$$1 - \Sigma^{(i)} = \left\langle \frac{\partial}{\partial \mu^{(i)}} m_{\alpha}^{(i)} e_{\alpha} \right\rangle_{\lambda}. \quad (3.136)$$

Здесь верхняя черта означает усреднение по всем направлениям единичного вектора e , совпадающего по направлению с H_0 , т. е. по всем направлениям магнитного поля, а угловые скобки — усреднение по всем ориентациям λ молекулы. Дипольный момент $m^{(i)}$ молекулы i определяется путем дифференцирования W_{λ} по H_0 :

$$m_{\alpha}^{(i)} e_{\alpha} = \{ \mu_{\alpha}^{(i)} - \sigma_{\alpha\beta}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} + \chi_{\alpha\beta}^{(i)} (H_{\beta} + G_{\beta}^{(i)}) + \xi_{\alpha\beta\gamma}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} F_{\gamma}^{(i)} + \\ + \varphi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(i)} \mu_{\beta}^{(i)} F_{\gamma}^{(i)} F_{\delta}^{(i)} \} \left\{ (1 - A\chi_v) e_{\alpha} + \frac{\partial G_{\alpha}^{(i)}}{\partial H_0} \right\}. \quad (3.137)$$

Будем считать, что соседние молекулы представляют собой точечные диполи. Тогда

$$G_{\alpha}^{(i)} = - \sum_{j \neq i} \epsilon_{\alpha\beta}^{(ij)} m_{\beta}^{(j)}, \quad (3.138)$$

где

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{(ij)} = r_{ij}^{-5} (r_{ij}^2 \delta_{\alpha\beta} - 3r_{ij\alpha} r_{ij\beta}) \quad (3.139)$$

и r_{ij} — расстояние между молекулами i и j . Отсюда с точностью до величин, линейных по диамагнитной восприимчивости, найдем

$$\frac{\partial G_{\alpha}^{(i)}}{\partial H_0} = - \sum_{j \neq i} \epsilon_{\alpha\beta}^{(ij)} \chi_{\beta\epsilon}^{(j)} e_{\epsilon} + 0(\chi^2) \quad (3.140)$$

и

$$0(\chi^2) = \frac{\partial G_{\alpha}^{(i)}}{\partial \mu^{(i)}}.$$

Подставляя выражения (3.140) и (3.137) в (3.136) и усредняя по направлениям e , получаем с точностью до членов первого порядка по χ

$$\Sigma^{(i)} = A\chi_v + \sigma^{(i)} + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{j \neq i} \epsilon_{\alpha\beta}^{(ij)} \chi_{\alpha\beta}^{(j)} \right\rangle_{\lambda} - \frac{1}{3} \xi_{\alpha\alpha\gamma}^{(i)} \langle F_{\gamma}^{(i)} \rangle_{\lambda} - \frac{1}{3} \varphi_{\alpha\alpha\gamma\delta}^{(i)} \langle F_{\gamma}^{(i)} F_{\delta}^{(i)} \rangle_{\lambda}, \quad (3.141)$$

где $\sigma^{(i)} = \frac{1}{3} \sigma_{\alpha\alpha}^{(i)}$. Теперь рассмотрим соотношение (3.141) в трех случаях:

а) неидеальный газ, б) чистая жидкость и в) раствор.

а) *Неидеальный газ*. Представим константу экранирования в виде разложения в ряд по степеням величины, обратной молярному объему V_m [86],

$$\Sigma^{(i)} = \Sigma_0^{(i)} + \frac{1}{V_m} \Sigma_1^{(i)} + \dots, \quad (3.142)$$

где

$$\Sigma_0^{(i)} = A\chi_v + \sigma^{(i)} \quad (3.143)$$

и

$$\Sigma_1^{(i)} = \lim_{V_m \rightarrow \infty} (\Sigma^{(i)} - \Sigma_0^{(i)}) V_m. \quad (3.144)$$

Для сферических и тетраэдрических молекул имеем $\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}$, и из (3.141) находим

$$\Sigma^{(i)} = A\chi_v + \sigma^{(i)} + 0(\chi^2). \quad (3.145)$$

Поскольку для изотропной среды $0(\chi^2)$ равно нулю, то в данном случае $\Sigma^{(i)}$ и $\sigma^{(i)}$ связаны формулой Диккинсона [82].

Для анизотропных молекул имеем

$$\Sigma_1^{(i)} = \frac{1}{3} \lim_{V_m \rightarrow \infty} \left\langle \sum_{j \neq i} e_{\alpha\beta}^{(ij)} \chi_{\alpha\beta}^{(j)} \right\rangle_\lambda V_m. \quad (3.146)$$

Если молекулы обладают аксиальной симметрией, то $\chi_{\alpha\beta}^{(i)}$ имеет две компоненты $\chi^{\parallel}$ и $\chi^{\perp}$; поэтому

$$\Sigma_1^{(i)} = \Delta\chi \lim_{V_m \rightarrow \infty} \left\langle \sum_{j \neq i} r_{ij}^{-3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta_j \right) \right\rangle_\lambda V_m, \quad (3.147)$$

где $\Delta\chi$ — анизотропия магнитной восприимчивости; θ_j — угол между осью молекулы j и линией, соединяющей ядро $\mu^{(i)}$ с этой молекулой. Стефен [86] вычислил $\Sigma_1^{(i)}$ для молекул с постоянным дипольным или квадрупольным моментами и в обоих случаях нашел, что величина $\frac{1}{V_m} \Sigma_1^{(i)}$ при нормальных давлениях пренебрежимо мала ($\sim 10^{-10}$).

б) *Чистая жидкость*. Для изотропной жидкости тензоры χ , ξ и φ имеют следующие компоненты:

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}; \quad \xi_{\alpha\beta\gamma} = 0; \quad \varphi_{1111} = \varphi_{2222} = \varphi_{3333} = \varphi_a,$$

$$\varphi_{1122} = \varphi_{1133} = \dots = \varphi_b.$$

Подставляя их в выражение (3.141), получаем

$$\Delta\Sigma^{(i)} = \Sigma^{(i)} - A\chi_v - \sigma^{(i)} = (\varphi_a + 2\varphi_b) \langle F^2 \rangle_\lambda. \quad (3.148)$$

Здесь $\Delta\Sigma^{(i)}$ — разность между наблюдаемым и исправленным в соответствии с формулой (3.132) значениями константы экранирования. Эксперимент показал [85], что для метана эта разность пренебрежимо мала.

Для молекул, которые обладают аксиальной симметрией относительно оси, обозначенной цифрой 3, имеем

$$\chi_{33} = \chi^{\parallel}; \quad \chi_{11} = \chi_{22} = \chi^{\perp}; \quad \Delta\chi = \chi^{\parallel} - \chi^{\perp};$$

$$\xi_{333} = \xi^{\parallel}; \quad \xi_{113} = \xi_{223} = \xi^{\perp}; \quad \xi = \xi^{\parallel} + 2\xi^{\perp};$$

$$\varphi_{1111} = \varphi_{2222}; \quad \varphi_{1122} = \varphi_{2211}; \quad \varphi_{1133} = \varphi_{2233};$$

$$\varphi_1 = \varphi_{1111} + \varphi_{1122} + \varphi_{3311}; \quad \varphi_3 = 2\varphi_{1133} + \varphi_{3333}$$

и

$$\Delta\Sigma^{(i)} = \Delta\chi^{(i)} \left\langle \sum_{j \neq i} r_{ij}^{-3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta_j \right) \right\rangle_\lambda - \xi^{(i)} \langle F_3^{(i)} \rangle - \{ 2\varphi_1^{(i)} \langle F_1^{(i)2} \rangle_\lambda + \varphi_3^{(i)} \langle F_3^{(i)2} \rangle_\lambda \}. \quad (3.149)$$

Если значение $\Delta\chi^{(i)}$ достаточно велико, то первый член этого выражения будет преобладающим. Стефен [86] вычислил, что, например, для бензола этот член составляет около $+ 0,47 \cdot 10^{-6}$. Второй и третий члены являются преобладающими при образовании водородных связей, поскольку в этом случае $\xi \langle F \rangle$ и $\varphi \langle F^2 \rangle$ имеют порядок 10^{-6} . Для полярных жидкостей, не образующих водородных связей, наиболее существенным будет член, содержащий $\langle F \rangle$ (см. разд. 3.9). Знаки φ и ξ можно определить, если учесть, что всегда при образовании водородной связи константа экранирования атома водорода уменьшается. Следовательно, φ и ξ имеют положительный знак.

в) *Растворы*. Рассмотрим раствор, содержащий βN молекул типа a и $(1 - \beta) N$ молекул типа b . Предположим, что молекулы обоих типов аксиально симметричны и не образуют водородных связей. Тогда константы экранирования для этих молекул отвечают формуле (3.149), где последним членом можно пренебречь. В результате имеем:

$$\Sigma^{(a)} = A \{ \beta \chi_v^{(a)} + (1 - \beta) \chi_v^{(b)} \} + \sigma^{(a)} + \beta L_{aa} + (1 - \beta) L_{ab}, \quad (3.150)$$

$$\Sigma^{(b)} = A \{ \beta \chi_v^{(a)} + (1 - \beta) \chi_v^{(b)} \} + \sigma^{(b)} + \beta L_{ba} + (1 - \beta) L_{bb}, \quad (3.151)$$

где $\chi_v^{(a)}$ и $\chi_v^{(b)}$ — объемные магнитные восприимчивости молекул типа a и b ;

$$L_{aa} = \Delta \chi^{(a)} \left\langle r_{aa'}^{-3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta_{a'} \right) \right\rangle - \xi^{(a)} \langle F_3^{(a)}(a') \rangle, \quad (3.152)$$

$$L_{ab} = \Delta \chi^{(b)} \left\langle r_{ab'}^{-3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta_{b'} \right) \right\rangle - \xi^{(a)} \langle F_3^{(a)}(b') \rangle, \quad (3.153)$$

$$L_{ba} = \Delta \chi^{(a)} \left\langle r_{ba'}^{-3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta_{a'} \right) \right\rangle - \xi^{(b)} \langle F_3^{(b)}(a') \rangle, \quad (3.154)$$

$$L_{bb} = \Delta \chi^{(b)} \left\langle r_{bb'}^{-3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta_{b'} \right) \right\rangle - \xi^{(b)} \langle F_3^{(b)}(b') \rangle. \quad (3.155)$$

Здесь $F_3^{(a)}(b)$ — электрическое поле в месте, где находится молекула типа a , созданное молекулами типа b . Предполагается, что влияние этих полей аддитивно и пропорционально концентрации соответствующих молекул.

Разность констант экранирования для молекул a и b равна

$$\Delta \Sigma^{(ab)} = \sigma^{(a)} - \sigma^{(b)} + \beta (L_{aa} - L_{ba}) + (1 - \beta) (L_{ab} - L_{bb}) \quad (3.156)$$

и, следовательно, за исключением случая $L_{aa} = L_{ba}$ и $L_{ab} = L_{bb}$, зависит от концентрации. Указанное условие выполняется, если молекулы a и b близки по форме и мало отличаются по электронной структуре (например, метиленхлорид и метиленбромид [83]).

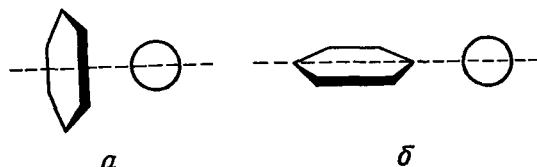
Если растворитель изотропен, то $L_{ab} = 0$, и измерение константы экранирования $\Sigma^{(a)}$ при бесконечном разбавлении и внесение поправки на макроэффект объемной восприимчивости растворителя позволяют определить величину $\Sigma^{(a)}$ для изолированной молекулы. Если молекулы растворителя имеют значительную анизотропию, то последним членом в соотношениях (3.152) — (3.155) можно пренебречь. В этом случае при бесконечном разбавлении ($\beta \rightarrow 0$) формула (3.150) принимает вид

$$\Sigma^{(a)} = A \chi_v^{(b)} + \sigma^{(a)} + \Delta \chi^{(b)} \left\langle r_{ab}^{-3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta_b \right) \right\rangle \quad (3.157)$$

и, следовательно,

$$\Delta \Sigma^{(a)} = \Delta \chi^{(b)} \left\langle r_{ab}^{-3} \left(\frac{1}{3} - \cos^2 \theta_b \right) \right\rangle. \quad (3.158)$$

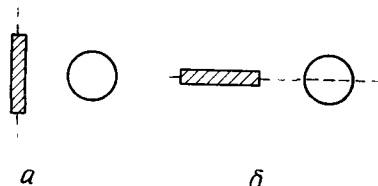
Бакингом и др. [87] применили выражение (3.158) для определения $\Delta \Sigma^{(a)}$ в растворителях C_6H_6 и CS_2 . Эти молекулы обладают значительной диамагнитной анизотропией, но одна из них имеет форму диска, а другая — стержня, поэтому результат усреднения в выражении (3.158), обозначенного ломаными скобками, будет в этих двух случаях различным. В бензоле столкновения типа a (см. схему) происходят чаще, чем столкновения типа b



таким образом, $\theta_b \sim 0^\circ$ и

$$\Delta\Sigma^{(a)} \sim -\frac{2\Delta\chi^{(b)}}{3R_{ab}^3}. \quad (3.159)$$

В сероуглероде преобладают столкновения типа *a*, которые характерны тем, что угол между осью этой молекулы и направлением к молекуле растворенного вещества равен 90°



Поэтому при усреднении в выражении (3.158) следует принять $\theta_b \sim 90^\circ$. В результате получаем

$$\Delta\Sigma^{(a)} \sim \frac{\Delta\chi^{(b)}}{3R^3}. \quad (3.160)$$

Сравнение формул (3.159) и (3.160) показывает, что в растворителе с дискообразными молекулами должно наблюдаться смещение сигнала в сторону сильного поля, а в случае стержневидных молекул — в сторону слабого поля. В работе [87] было найдено, что для растворов метана в бензоле и сероуглероде $\Delta\Sigma$ составляет $+1,3 \cdot 10^{-6}$ и $-0,5 \cdot 10^{-6}$ соответственно.

3.10.1. Влияние на константу экранирования вандерваальсовых, или дисперсионных, взаимодействий

Эффективное электрическое поле в полярных молекулах представляет собой «поле реакции», обусловленное наличием у данной молекулы постоянно-го электрического дипольного момента [55, 57] (см. разд. 3.9). Среднее значение эффективного электрического поля в неполярных молекулах $\langle F \rangle$ равно нулю; однако среднеквадратичное значение $\langle F^2 \rangle$ отличается от нуля, поскольку среднеквадратичное значение электрического дипольного момента соседних молекул отличается от нуля. Величину $\langle F^2 \rangle$ можно определить, если найти свободную энергию W , обусловленную взаимодействием диполей, моменты которых изменяются во времени [88],

$$W = -\frac{1}{8} \langle m^2 \rangle g, \quad (3.161)$$

где $\langle m^2 \rangle$ — средний квадрат осциллирующего дипольного момента свободной молекулы, а

$$g = \frac{2n^2 - 1}{2n^2 + 2} \cdot \frac{1}{a^3}. \quad (3.162)$$

Здесь n — показатель преломления среды, a — радиус молекулы. Молярная парциальная свободная энергия растворенного вещества в растворе составляет [89]

$$W = -\frac{1}{4} \langle m_2^2 \rangle g \left[\frac{v_1}{v_1 + v_2} \right], \quad (3.163)$$

где индексы 1 и 2 отвечают растворителю и растворенному веществу соответственно, v — средняя частота поглощения. С другой стороны, потенциальная энергия неполярной молекулы в постоянном электрическом поле F равна [90]

$$W = -\frac{1}{2} \alpha_2 \langle F^2 \rangle, \quad (3.164)$$

где α_2 — статическая поляризуемость растворенного вещества. Таким образом, из выражений (3.163) и (3.164) следует, что

$$\langle F^2 \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{\langle m_2^2 \rangle g}{\alpha_2} \right] \left[\frac{v_1}{v_1 + v_2} \right], \quad (3.165)$$

где $\langle m_2^2 \rangle$ можно заменить выражением [91]

$$\langle m_2^2 \rangle = \frac{3}{2} h v_2 \alpha_2. \quad (3.166)$$

Поэтому имеем

$$\langle F^2 \rangle = \frac{3}{4} h g \left[\frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \right]. \quad (3.167)$$

Стефен показал [86], что в случае неполярной изотропной жидкости в соотношении (3.141) можно пренебречь всеми членами, кроме содержащего $\langle F^2 \rangle$, т. е.

$$\Delta \Sigma^{(i)} = \varphi \langle F^2 \rangle. \quad (3.168)$$

С учетом формулы (3.167) находим

$$\Delta \Sigma^{(i)} = \frac{3}{4} \varphi h g \left[\frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \right]. \quad (3.169)$$

Величину v можно оценить либо из приближенного соотношения [91]

$$v = \frac{I}{h}, \quad (3.170)$$

где I — ионизационный потенциал, либо из соотношения между молярной диамагнитной восприимчивостью χ и $\langle m^2 \rangle$

$$\langle m^2 \rangle = - \left(\frac{6Mc^2}{N_0} \right) \chi, \quad (3.171)$$

где M — масса электрона, c — скорость света, N_0 — число Авогадро. Из выражений (3.171) и (3.166) получаем

$$v = - \left(\frac{4Mc^2}{hN_0\alpha} \right) \chi. \quad (3.172)$$

Радиусы молекул, которые необходимы для расчета g по формуле (3.163), можно определить по молярному объему, так как

$$V_m = \frac{4}{3} \pi N_0 a^3. \quad (3.173)$$

Если соотношения (3.167) и (3.168) справедливы, то $\Delta \Sigma^{(i)}$ для неполярных молекул должно быть пропорционально $\langle F^2 \rangle$, а коэффициент пропорциональности φ должен быть характерным для ядер данного сорта. Ховард и др. [88] провели экспериментальную проверку этого вывода. Они сопоставили химические сдвиги метана и циклопентана при переходе от газа к раствору в растворителях, перечисленных в табл. 3.2, с величиной $\langle F^2 \rangle$ для этих растворителей. $\langle F^2 \rangle$ вычислили по значениям v , найденным с помощью формул (3.170) и (3.172) (см. рис. 3.4 и 3.5 соответственно). Прямые на рис. 3.4 и 3.5 отвечают величине $\varphi = 0,74 \cdot 10^{-18}$ (м.д.) $\cdot \text{см}^2/\text{эл.-ст. ед.}$, найденной Маршаллом и Поплом [54] для атома водорода. Если на рис. 3.4 и 3.5 провести линии через экспериментальные точки, то окажется, что эти прямые имеют одинаковый наклон для метана и циклопентана, который, однако, существенно превышает вычисленное значение φ для атома водорода. Кроме того, необходимо отметить, что прямые, проведенные через экспериментальные точки, не проходят через начало координат. Следовательно, соотношение (3.169) не согласуется с экспериментальными данными, хотя правильно отражает характер зависимости $\Delta \Sigma^{(i)}$ от $\langle F^2 \rangle$.

Таблица 3.2

ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ, НЕОБХОДИМЫХ ПРИ РАСЧЕТЕ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ
ПО СООТНОШЕНИЮ (3.169) [88]

Вещество	Молярная диа- магнитная вос- приимчивость $\chi \times 10^6$ см ³ /моль	Ионизаци- онный потен- циал I , эв	Показатель преломления n_D (°C)	Оптическая поляризуе- мость $\alpha \times 10^{24}$, см ³	$a^3 \times 10^{24}$, см ³ (a — радиус молекулы)
Этиловый эфир	55,1	9,53	1,35272 (15)	8,76	37,54
Ацетон	33,7	9,69	1,35609 (25)	6,42	
Неопентан	63,0	10,37	1,35130 (0)	10,07	
<i>n</i> -Гексан	74,6	10,17	1,37226 (25)	11,85	
Циклогексан	68,13	9,88	1,42354 (25)	10,87	
Циклопентан	59,18	10,51	1,40363 (25)	9,17	
Триэтиламин	81,4	7,50	1,40101 (20)	13,38	
SnCl ₄	115,4	10	1,50799 (25)	13,72	
CH ₂ Cl ₂	46,6	11,35	1,42456 (20)	6,34	
Хлороформ	59,3	11,42	1,44858 (15)	8,32	
CCl ₄	66,6	11,47	1,45759 (25)	10,24	
CH ₃ I	57,2	9,54	1,53152 (20)	7,65	
CH ₂ Br ₂	65,5	10,48	1,54180 (20)	8,20	
CHBr ₃	82,6	10,40	1,60053 (15)	11,81	
CH ₂ I ₂	93,1	9,3	1,7411 (20)	12,89	
CF ₃ C ₆ H ₁₁	126	16	1,2815 (20)	13,6	
<i>n</i> -Гептан	85,24	10,06	1,3852 (25)	13,7	
Метан	17,4	12,99		2,55	15,1
Этан	26,8	11,65		4,39	21,8
CF ₄	31	17,8		2,89	17,8

На рис. 3.6 представлены аналогичные данные для CF₄ в различных раство-
рителях; в этом случае точки приблизительно ложатся на прямые, проведенные
через начало координат. Теоретическая величина ϕ для фтора неизвестна,
однако эксперимент показывает, что она примерно в 20 раз больше, чем для
атома водорода [88].

С помощью формулы Лоренца — Лорентца [88, 90]

$$g = \frac{n^2 + 2}{2n^2 + 1} \cdot \frac{8\pi N_0 \alpha_1}{3V_1} \cdot \frac{1}{a_2^3} \quad (3.174)$$

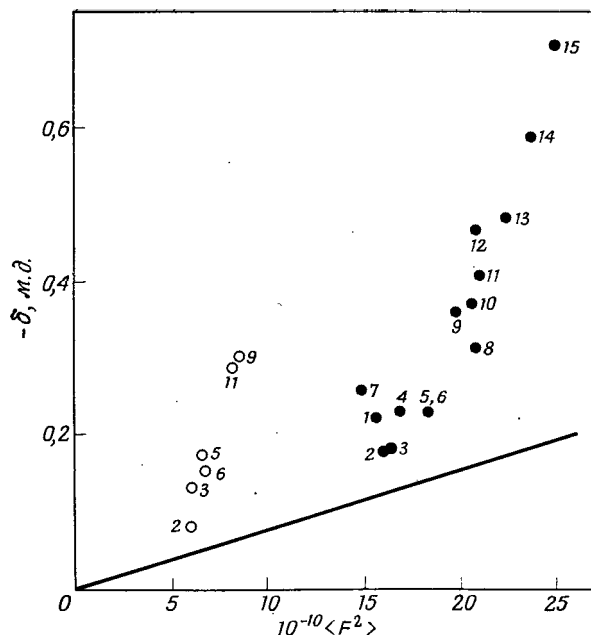
величину $\Delta\Sigma^{(i)}$ можно сопоставить с парциальным молярным объемом или
с плотностью газа:

$$\Delta\Sigma^{(i)} = \phi \frac{n^2 + 2}{2n^2 + 1} \cdot \frac{2\pi N_0 h \alpha_1}{M_1} \cdot \frac{1}{a_2^3} \cdot \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \rho, \quad (3.175)$$

где ρ — плотность среды, а M — молекулярный вес. Это выражение согласует-
ся с тем фактом, что для неполярных газов и жидкостей $\Delta\Sigma^{(i)}$ линейно зависит
от ρ [92]. Данные Эванса [93] о том, что величина $\Delta\Sigma$ для газообразного пер-
фторметана пропорциональна давлению P , можно также объяснить диспер-
сионным взаимодействием, поскольку выражение (3.175) можно записать в виде

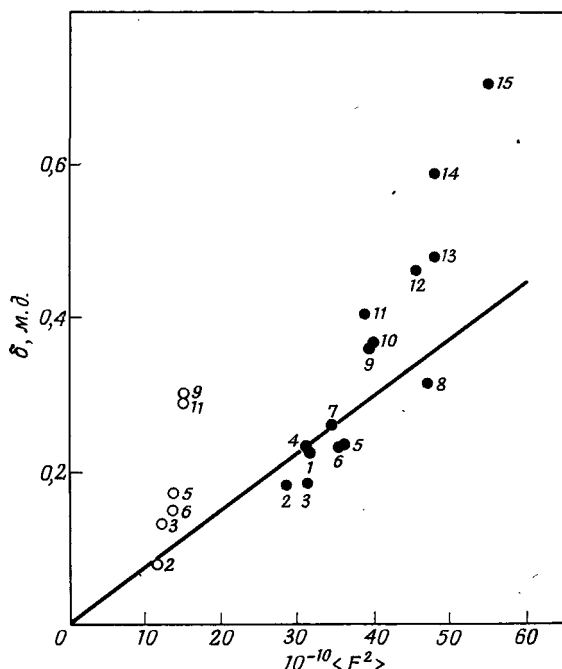
$$\Delta\Sigma = \phi \frac{2\pi h N_0 \alpha}{RT} \cdot \frac{1}{a_2^3} \cdot \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \cdot P. \quad (3.176)$$

Маршалл и Попл [95] провели квантовомеханический расчет влияния
вандерваальсова взаимодействия на константу экранирования для водородного



Р и с. 3.4. Зависимость экспериментальных значений химического сдвига (при переходе от газовой фазы к раствору) от $\langle F^2 \rangle$ для метана (темные кружки) и циклопентана (светлые кружки) в различных растворителях (см. табл. 3.2) [88].

В экспериментальных значениях химического сдвига учтена поправка на объемную восприимчивость. Значения $\langle F^2 \rangle$ найдены исходя из ионизационных потенциалов молекул растворителя по соотношениям (3.167) и (3.170).



Р и с. 3.5. Зависимость экспериментальных значений химического сдвига (при переходе от газовой фазы к раствору) от $\langle F^2 \rangle$ для метана (темные кружки) и циклопентана (светлые кружки) в различных растворителях (см. табл. 3.2) [88].

В экспериментальных значениях химического сдвига учтена поправка на объемную восприимчивость. Значения $\langle F^2 \rangle$ найдены исходя из диамагнитных восприимчивостей растворителя по соотношениям (3.167) и (3.172).

атома, который находится на достаточно большом расстоянии (по сравнению с равновесным расстоянием в молекуле водорода) от соседнего атома водорода. Они нашли, что вандерваальсовы силы стремятся уменьшить экранирование. Для двух водородных атомов при расстоянии между ними 4 Å (что примерно вдвое больше вандерваальсова радиуса для водорода) уменьшение ¹⁾ σ составляет около 10^{-7} .

3.11. Влияние изотопного замещения на константу экранирования

Было замечено, что константа экранирования ядра увеличивается, если соседнее ядро замещается более тяжелым изотопом. Уимметт [6] наблюдал увеличение σ для протона в молекуле HD примерно на $1 \cdot 10^{-7}$ по сравнению с H₂; Гутковский [96] обнаружил изменения σ такой же величины в соединениях CHD₂COCH₃, CHD₂COCd₃ и CH₃COCH₃. В спектрах резонанса на ядрах фтора группы CF₂D, входящей в состав n -C₃F₇D, Тирс [97, 98] заметил изменения σ по сравнению с n -C₃F₇H, достигающие величины $(0,60 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$.

Изотопный сдвиг появляется, вероятно, вследствие того, что меняется амплитуда колебаний в основном состоянии рассматриваемых молекул [99]. Поскольку константа экранирования ядра зависит от размеров молекулы, то наблюдаемая σ имеет значение, усредненное по перемещениям ядер в основном колебательном состоянии молекулы. Если в случае двухатомной молекулы известна зависимость σ от расстояния между ядрами R , а также ядерная волновая функция ψ для основного колебательного состояния, то, предполагая, что все молекулы находятся в основном состоянии, можно провести усреднение σ . Представим $\sigma(R)$ в виде многочлена по R [100]:

$$\sigma(R) = \sigma(R_e) + \sigma'(R_e)(R - R_e) + \frac{1}{2} \sigma''(R_e)(R - R_e)^2 + \dots, \quad (3.177)$$

где R_e — равновесное расстояние между ядрами. Поскольку

$$\sigma_{\text{набл}} = \int_0^{\infty} \psi^2 \sigma(R) dR, \quad (3.178)$$

то получаем

$$\sigma_{\text{набл}} = \sigma(R_e) + \langle R - R_e \rangle \sigma'(R_e) + \frac{1}{2} \langle (R - R_e)^2 \rangle \sigma''(R_e) + \dots \quad (3.179)$$

¹⁾ Внутримолекулярное стерическое взаимодействие атомов также приводит к уменьшению константы экранирования ядер [124]. — Прим. ред.

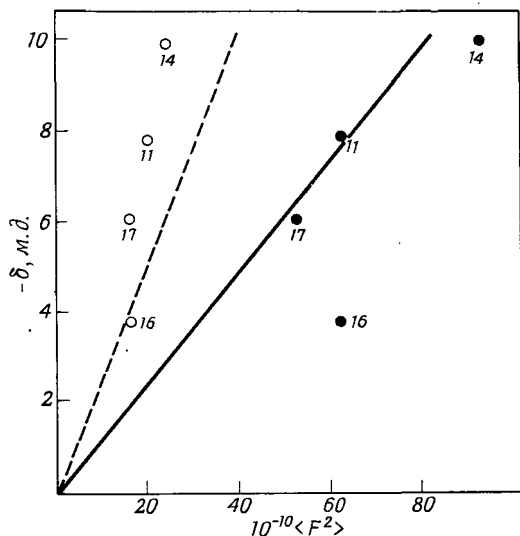


Рис. 3.6. Зависимость экспериментальных значений (с учетом поправки на объемную восприимчивость) химического сдвига (при переходе от газовой фазы к раствору) от $\langle F^2 \rangle$ для четырехфтористого углерода в различных растворителях (см. табл. 3.2) [88].

Значениям $\langle F^2 \rangle$, найденным по ионизационным потенциалам, отвечают светлые кружки и пунктирная линия; найденным по диамагнитным восприимчивостям — темные кружки и сплошная линия.

Ломаные скобки обозначают квантовомеханическое усреднение

$$\langle R - R_e \rangle = \int_0^\infty \psi^2 (R - R_e) dR, \quad (3.180)$$

$$\langle (R - R_e)^2 \rangle = \int_0^\infty \psi^2 (R - R_e)^2 dR. \quad (3.181)$$

Функция ψ определяется природой потенциального поля $V(R)$, в котором движутся ядра. Если движение гармоническое, то $\langle R - R_e \rangle$ равно нулю, тогда как $\langle (R - R_e)^2 \rangle$ отличается от нуля как при гармоническом, так и при ангармоническом движении. Маршалл [100] выбрал в качестве $V(R)$ функцию, содержащую гармонический, и ангармонический члены,

$$V(R) = f(R - R_e)^2 - g(R - R_e)^3, \quad (3.182)$$

которой отвечает волновая функция ψ (с точностью до членов первого порядка по g)

$$\psi = \psi_0 + g \hbar^{1/2} \mu^{-1/4} f^{-5/4} \left(\frac{3}{2\sqrt{2}} \psi_1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} \psi_3 \right), \quad (3.183)$$

где μ — приведенная масса, а ψ_0 , ψ_1 и ψ_3 — волновые функции основного, первого и третьего возбужденного состояний для соответствующего гармонического осциллятора ($g = 0$). Подставляя выражение (3.183) в (3.180) и (3.181), находим

$$\langle R - R_e \rangle = \frac{3}{2} g \hbar \mu^{-1/2} f^{-3/2},$$

$$\langle (R - R_e)^2 \rangle = \frac{1}{2} \hbar \mu^{-1/2} f^{-1/2}.$$

Таким образом, имеем

$$\sigma_{\text{набл}} = \sigma(R_e) + \frac{3}{2} g \hbar \mu^{-1/2} f^{-3/2} \sigma'(R_e) + \frac{1}{4} \hbar \mu^{-1/2} f^{-1/2} \sigma''(R_e). \quad (3.184)$$

Значения g и f можно определить из колебательного спектра молекулы, а $\sigma(R_e)$, $\sigma'(R_e)$ и $\sigma''(R_e)$ вычислить, если известно, как изменяется σ в зависимости от расстояния между атомами. Для водорода расчет Маршалла и Попла [95, 100] дает

$$\sigma'(R_e) = -11,30 \cdot 10^{-6},$$

$$\sigma''(R_e) = 11,06 \cdot 10^{-6}.$$

Подставляя эти значения, а также g и f в формулу (3.184), определяем изотопные сдвиги

$$\sigma(D_2) - \sigma(H_2) = 0,55 \cdot 10^{-7},$$

$$\sigma(D_2) - \sigma(HD) = 0,30 \cdot 10^{-7},$$

которые по порядку величины хорошо согласуются с наблюдаемыми значениями.

Вычисления, рассмотренные выше, проведены в предположении, что все молекулы находятся в основном колебательном состоянии. Это приближение достаточно точно соблюдается при комнатной температуре. При повышении температуры заселенность возбужденных колебательных состояний растет, что должно приводить к зависимости константы экранирования от температуры [77]. Если константа экранирования для i -го колебательного состояния равна $\sigma^{(i)}$, а для основного состояния $\sigma^{(0)}$, то

$$\sigma_{\text{набл}} = \frac{\sigma^{(0)} + \sum_i g_i \sigma^{(i)} \exp(-h\nu_i/kT)}{1 + \sum_i g_i \exp(-h\nu_i/kT)}, \quad (3.185)$$

где g_i — степень вырождения колебательного состояния с частотой ν_i . При $\nu_i > 200 \text{ см}^{-1}$ и $T \sim 300^\circ \text{ К}$ выражение (3.185) можно представить в приближенном виде

$$\sigma_{\text{набл}} = \sigma^{(0)} + \sum_i g_i \Delta \sigma^{(i)} \exp \left(-\frac{h\nu_i}{kT} \right), \quad (3.186)$$

где $\Delta \sigma^{(i)} = \sigma^{(i)} - \sigma^{(0)}$. Наблюдаемый химический сдвиг $\nu_0 \delta$ относительно эталонного соединения, константа экранирования которого не зависит от температуры, составляет

$$\nu_0 \delta = \nu_0 \delta^{(0)} + \sum_i g_i \Delta_i \exp \left(-\frac{h\nu_i}{kT} \right), \quad (3.187)$$

где $\Delta_i = \nu_0 \delta^{(i)} - \nu_0 \delta^{(0)}$. Тогда скорость изменения $\nu_0 \delta$ с температурой имеет вид

$$\frac{d(\nu_0 \delta)}{dT} = \sum_i g_i \Delta_i \left(\frac{h\nu_i}{kT^2} \right) \exp \left(-\frac{h\nu_i}{kT} \right), \quad (3.188)$$

т. е. вклады отдельных колебательных состояний аддитивны. Петракис и Седерхолм [77] наблюдали температурную зависимость $\nu_0 \delta$ для ряда газообразных соединений и получили значения $d(\nu_0 \delta)/dT$ порядка $-0,005 \text{ гц/град}$.

3.12. Зависимость константы экранирования от температуры

Если измерение химического сдвига производится относительно сигнала внешнего эталона, то, поскольку диамагнитная и диэлектрическая восприимчивости зависят от температуры и от концентрации, следует ожидать, что найденное значение химического сдвига также будет зависеть от температуры и концентрации. Если применяется внутренний эталон, то, как правило, наблюдаемые химические сдвиги не зависят от температуры. Однако в некоторых случаях такая зависимость наблюдается [77, 94]. Слабая температурная зависимость, связанная с возбуждением высших колебательных состояний, была рассмотрена в разд. 3.11.

Все рассмотренные выше расчеты константы экранирования были проведены с учетом только основного электронного состояния n . Однако весьма вероятно, что в некоторых системах электроны находятся в нескольких энергетических состояниях с различными значениями σ . При изменении температуры следует ожидать изменения распределения по состояниям, а следовательно, изменения и средних значений. Если для состояний $n = 0, 1, \dots, g$ величина $\exp(-E_n/kT)$ существенно отличается от нуля, а для других состояний она пренебрежимо мала, то для молекулы, симметричной относительно оси z и при условии, что все ориентации молекулы по отношению к полю равновероятны, средневзвешенное значение σ определяется следующими соотношениями [19]:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3, \quad (3.189)$$

где

$$\sigma_1 = C \sum_{n=0}^g \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \left(\frac{e^2}{3Mc^2} \right) \left\langle n \left| \sum_k \left\{ \frac{1}{r_k} - \frac{\mathbf{R}_{ke} \cdot \mathbf{r}_k}{r_k^3} \right\} \right| n \right\rangle, \quad (3.190)$$

$$\sigma_2 = -\frac{4}{3} C \text{Re} \sum_{n=0}^g \exp \left(-\frac{E_n}{kT} \right) \sum_{n'=n+1}^g \left(\frac{1}{E'_n - E_n} \right) \times \\ \times \left[\left\langle n \left| \sum_k \frac{\mathbf{m}_{k0}^0}{r_k^3} \right| n' \right\rangle \left\langle n' \left| \sum_k \mathbf{m}_{ke}^0 \right| n \right\rangle \right], \quad (3.191)$$

$$\sigma_3 = -\frac{4}{3} C \operatorname{Re} \sum_{n=0}^{g-1} \sum_{n'=n+1}^g \left[\exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-E_{n'}}{kT}\right) \right] \left[\frac{1}{E_{n'} - E_n} \right] \times \\ \times \left[\langle n | \sum_h \frac{m_{h0}^0}{r_h^3} | n' \rangle \langle n' | \sum_h m_{he}^0 | n \rangle \right] \quad (3.192)$$

и

$$C = \left[\sum_{n=0}^g \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right) \right]^{-1}.$$

В наиболее простом случае, кроме основного состояния, имеется только одно низко лежащее возбужденное состояние. При таком условии константа экранирования приблизительно равна σ_3 в формуле (3.189), т. е.

$$\sigma_3 = -\frac{4}{3} \operatorname{Re} \left[\frac{1}{E_1 - E_0} \right] \left[\langle 0 | \sum_h \frac{m_{h0}^0}{r_h^3} | 1 \rangle \langle 1 | \sum_h m_{he}^0 | 0 \rangle \right] \times \\ \times \left\{ \frac{1 - \exp[-(E_1 - E_0)/kT]}{1 + \exp[-(E_1 - E_0)/kT]} \right\}. \quad (3.193)$$

Большинство наблюдаемых на опыте зависимостей константы экранирования от температуры связано с некоторыми видами ассоциации молекул и не описывается выражениями (3.190) — (3.193), так как эти формулы относятся к одиночным молекулам. Температурная зависимость константы экранирования в системах с молекулярной ассоциацией определяется взаимодействием многих молекул. Для описания таких систем следует пользоваться законами равновесных процессов при ассоциации¹⁾ (см. гл. 9).

СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

3.13. Теория спин-спинового взаимодействия²⁾

В разд. 3.2 мы рассмотрели механизм спин-спинового взаимодействия, осуществляемого через электроны. Однако возможны также некоторые другие механизмы. Поэтому в общем случае следует учитывать все виды магнитных взаимодействий. Энергия взаимодействия $E_{NN'}$ двух ядер N и N' в молекуле с определенной ориентацией λ выражается следующим уравнением [59]:

$$E_{NN'} = \hbar \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{J}_{NN'} \cdot \mathbf{I}_{N'} + \hbar J_{NN'} \cdot \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}. \quad (3.194)$$

Здесь $\mathbf{J}_{NN'}$ — тензор второго ранга со шпуром, равным нулю. Вследствие частых межмолекулярных столкновений $\mathbf{J}_{NN'}$ усредняется до нуля;

$$\langle E_{NN'} \rangle_\lambda = \hbar J_{NN'} \cdot \mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}, \quad (3.195)$$

где $\mathbf{I}_N$ — ядерный угловой момент в единицах $\hbar$. Если для системы составлен гамильтониан, учитывающий все магнитные взаимодействия в молекуле, то $E_{NN'}$ можно найти, отбирая члены гамильтониана, зависящие одновременно от $\mathbf{I}_N$ и $\mathbf{I}_{N'}$. Для удобства запишем гамильтониан в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \mathcal{H}_4 \quad (3.196)$$

и рассмотрим каждую его часть отдельно.

¹⁾ Для систем с прочной ассоциацией наблюдаемую зависимость химического сдвига от температуры можно объяснить влиянием возбужденных состояний валентного колебания водородной связи [126]. — Прим. ред.

²⁾ Основные положения теории спин-спинового взаимодействия изложены в монографии И. В. Александрова [119]. — Прим. ред.

Первый член $\mathcal{H}_1$ представляет собой гамильтониан магнитного экранирования [разд. 3.5, формула (3.22)] с добавлением членов, учитывающих электрон-электронные взаимодействия (для упрощения выражения специальным образом выбрано начало отсчета):

$$\mathcal{H}_1 = \sum_k \left(\frac{1}{2M} \right) \left[\frac{\hbar}{i} \nabla_k + \frac{e}{c} \sum_N \hbar \gamma_N \mathbf{I}_N \times \frac{\mathbf{r}_{kN}}{r_{kN}^3} + \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{r}_{kN} \right]^2 + \\ + V + \mathcal{H}_{LL} + \mathcal{H}_{LS} + \mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{SH}, \quad (3.197)$$

где $\mathbf{r}_{kN} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_N$, $\mathbf{r}_k$ — радиус-вектор электрона, $\mathbf{r}_N$ — радиус-вектор ядра, V — потенциальная энергия всех электронов в поле ядер. Члены $\mathcal{H}_{LL}$, $\mathcal{H}_{LS}$, $\mathcal{H}_{SS}$ и $\mathcal{H}_{SH}$ отвечают орбитальному, спин-орбитальному и спин-спиновому взаимодействиям электронов, а также взаимодействию электронного спина с внешним магнитным полем. Для синглетных состояний молекулы этими членами можно пренебречь. В отсутствие внешнего магнитного поля в формуле (3.197) следует учитывать только два члена:

$$\mathcal{H}_1^{(1)} = \sum_{k, N} 2 \left(\frac{e\hbar}{2Mc i} \right) \hbar \gamma_N \left(\frac{\mathbf{I}_N \times \mathbf{r}_{kN}}{r_{kN}^3} \right) \nabla_k = - \sum_{k, N} 2\hbar \gamma_N \frac{\mathbf{I}_N \times \mathbf{m}_{kN}}{r_{kN}^3} \quad (3.198)$$

и

$$\mathcal{H}_1^{(2)} = \sum_{k, N, N'} \left(\frac{e^2 \hbar^2}{2Mc^2} \right) \gamma_N \gamma_{N'} \left(\frac{\mathbf{I}_N \times \mathbf{r}_{kN}}{r_{kN}^3} \right) \left(\frac{\mathbf{I}_{N'} \times \mathbf{r}_{kN'}}{r_{kN'}^3} \right) = \\ = \sum_{k, N, N'} \left(\frac{e^2 \hbar^2}{2Mc^2} \right) \gamma_N \gamma_{N'} \cdot \mathbf{I}_N \cdot (\delta \cdot \mathbf{r}_{kN'} \cdot \mathbf{r}_{kN} - \mathbf{r}_{kN'} \cdot \mathbf{r}_{kN}) \cdot \mathbf{I}_{N'} \cdot \mathbf{r}_{kN'} \cdot \mathbf{r}_{kN}, \quad (3.199)$$

где δ — единичный аффинор.

Второй и третий члены $\mathcal{H}_2$ и $\mathcal{H}_3$ описывают взаимодействие ядро — электрон — электрон — ядро, рассмотренное в разд. 3.2. Энергия взаимодействия ядерного магнитного диполя μ_N с электронным диполем μ_k равна

$$E_{kN} = - \frac{\mu_N \cdot \mu_k}{r_{kN}^3} + \frac{3(\mu_N \cdot \mathbf{r}_{kN})(\mu_k \cdot \mathbf{r}_{kN})}{r_{kN}^5}. \quad (3.200)$$

Подставляя $\gamma \hbar \mathbf{I}_N$ вместо μ_N , а $2\beta \mathbf{S}_k$ (здесь β — магнетон Бора, $\mathbf{S}_k$ — оператор спина электрона k) вместо μ_k , находим соответствующий гамильтониан

$$\mathcal{H}_2 = 2\beta \hbar \sum_{k, N} \gamma_N \left\{ \frac{3(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kN})(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_{kN})}{r_{kN}^5} - \frac{\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N}{r_{kN}^3} \right\}. \quad (3.201)$$

Выражения (3.200) и (3.201) неприменимы для электронов в S -состоянии, поскольку при конечной величине электронной плотности в месте, где находится ядро, и при $r_{kN} \rightarrow 0$ энергия (3.200) обращается в бесконечность. Поэтому в полном гамильтониане (3.196) присутствует третий член $\mathcal{H}_3$, который впервые был введен Ферми [60] для S -состояний, чтобы объяснить сверхтонкую структуру атомных спектров. Ниже приводится интерпретация этого взаимодействия, предложенная Рэмзи [29, 59]. Представим себе ядро, окруженное сферой радиуса R , где R велико по сравнению с радиусом ядра, но мало по сравнению с радиусом атома. При таком условии волновую функцию электрона в объеме сферы можно считать постоянной и равной ψ_0 . Следовательно, электронная плотность внутри сферы постоянна:

$$\rho(0) = \langle 0 | \delta(\mathbf{r}_{kN}) | 0 \rangle, \quad (3.202)$$

где $\rho(0)$ — электронная плотность внутри сферы, а $\delta(\mathbf{r}_{kN})$ — δ -функция Дирака. Если $m(0)$ — намагниченность внутри сферы:

$$m(0) = -\rho(0) \cdot 2\beta \mathbf{S}_k, \quad (3.203)$$

то поле, наведенное в месте, где находится ядро, равно

$$\mathbf{B}(0) = \frac{8\pi}{3} \mathbf{m}(0) = -\frac{16\pi}{3} \rho(0) \beta \mathbf{S}_k. \quad (3.204)$$

Поскольку ядро имеет магнитный момент $\gamma \hbar \mathbf{I}_N$, то энергия взаимодействия равна

$$E_{kN}^{(0)} = \frac{16\pi\beta}{3} \rho(0) \gamma_N \hbar \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N, \quad (3.205)$$

а гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_3 = \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \sum_{k,N} \gamma_N \delta(\mathbf{r}_{kN}) \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{I}_N. \quad (3.206)$$

Последний член $\mathcal{H}_4$ в гамильтониане (3.196) отвечает дипольному взаимодействию между ядрами, которое определяет широкие линии для твердых тел

$$\mathcal{H}_4 = -\hbar^2 \sum_{N,N'} \gamma_N \gamma_{N'} \left\{ \frac{3(\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{r}_{NN'})(\mathbf{I}_{N'} \cdot \mathbf{r}_{NN'})}{r_{NN'}^5} - \frac{\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{I}_{N'}}{r_{NN'}^3} \right\}. \quad (3.207)$$

Если все ориентации молекул равновероятны, то $\mathcal{H}_4$ усредняется до нуля.

3.14. Расчет констант спин-спинового взаимодействия

3.14.1. Применение теории возмущений

Во втором приближении теории возмущений [59] энергия взаимодействия ядер имеет вид

$$\sum_{N \leq N'} E_{NN'} = - \sum_{n \neq 0} \frac{1}{E_n - E_0} \langle 0 | \mathcal{H} | n \rangle \langle n | \mathcal{H} | 0 \rangle. \quad (3.208)$$

Сравнивая (3.194) и (3.208), получаем

$$J_{NN'} = \frac{1}{3\hbar} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{E_n - E_0} \langle 0 | \mathcal{H} | n \rangle \langle n | \mathcal{H} | 0 \rangle, \quad (3.209)$$

$$\mathbf{J}_{NN'} = -\frac{1}{\hbar} \sum_{n \neq 0} \frac{1}{E_n - E_0} \langle 0 | \mathcal{H} | n \rangle \langle n | \mathcal{H} | 0 \rangle - J_{NN'} \delta. \quad (3.210)$$

Если все ориентации молекулы равновероятны, то $\mathbf{J}_{NN'}$ равно нулю и константа взаимодействия определяется выражением (3.209). Рэмзи [59] нашел выражения для $J_{NN'}$ и $\mathbf{J}_{NN'}$, исходя из всех членов гамильтониана: поскольку, однако, на практике почти всегда взаимодействие наблюдается в системах, в которых все ориентации молекул равновероятны, то ниже будут рассматриваться только соотношения для $J_{NN'}$. В этом случае перекрестными членами между $\mathcal{H}_1$, $\mathcal{H}_2$ и $\mathcal{H}_3$ можно пренебречь и $J_{NN'}$ записать в виде

$$J_{NN'} = J_{1NN'}^{(1)} + J_{1NN'}^{(2)} + J_{2NN'} + J_{3NN'}. \quad (3.211)$$

Отдельные члены этого выражения можно найти, если подставить в формулу (3.209) соответствующие операторы гамильтониана:

$$J_{1NN'}^{(1)} = \left(\frac{4}{3\hbar} \right) \gamma_N \gamma_{N'} \left\langle 0 \left| \sum_k \left(\frac{e^2 \hbar^2}{2Mc^2} \right) \frac{\mathbf{r}_{kN} \cdot \mathbf{r}_{kN'}}{r_{kN}^3 r_{kN'}^3} \right| 0 \right\rangle, \quad (3.212)$$

$$J_{1NN'}^{(2)} = -\left(\frac{8}{3} \right) \hbar^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{\substack{nkj \\ (n \neq 0)}} \left\{ \left[\frac{1}{E_n - E_0} \right] \left\langle 0 \left| \frac{\mathbf{m}_{kN}}{r_{kN}^3} \right| n \right\rangle \left\langle n \left| \frac{\mathbf{m}_{jN'}}{r_{jN'}^3} \right| 0 \right\rangle \right\}, \quad (3.213)$$

$$J_{2NN'} = - \left(\frac{2}{3\hbar} \right) (2\beta\hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{\substack{nkj \\ (n \neq 0)}} \left\{ \left[\frac{1}{E_n - E_0} \right] \times \right. \\ \times \left\langle 0 \left| \left\{ \frac{3(\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{r}_{kN}) \cdot \mathbf{r}_{kN}}{r_{kN}^5} - \frac{\mathbf{S}_k}{r_{kN}^3} \right\} \right| n \right\rangle \times \\ \times \left\langle n \left| \left\{ \frac{3(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{jN'}) \cdot \mathbf{r}_{jN'}}{r_{jN'}^5} - \frac{\mathbf{S}_j}{r_{jN'}^3} \right\} \right| 0 \right\rangle \left. \right\}, \quad (3.214)$$

$$J_{3NN'} = - \left(\frac{2}{3\hbar} \right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{\substack{nkj \\ (n \neq 0)}} \left\{ \left[\frac{1}{E_n - E_0} \right] \langle 0 | \delta(\mathbf{r}_{kN}) \mathbf{S}_k | n \rangle \times \right. \\ \times \left. \langle n | \delta(\mathbf{r}_{jN'}) \cdot \mathbf{S}_j | 0 \rangle \right\}. \quad (3.215)$$

В большинстве молекул наибольший вклад в $J_{NN'}$ вносит $J_{3NN'}$, а наименьший — $J_{1NN'}$.

Вычисление всех сумм в выражениях (3.212 — 3.215) практически невозможно, так как для этого надо знать волновые функции возбужденных состояний. В большинстве расчетов, выполненных на основании этих формул, используется приближение средней энергии, т. е. вместо суммирования по возбужденным состояниям применяют следующее соотношение:

$$\sum_{n \neq 0} \left[\frac{1}{E_n - E_0} \right] \langle 0 | \mathcal{H} | n \rangle \langle n | \mathcal{H} | 0 \rangle = \frac{1}{\Delta E} \langle 0 | \mathcal{H}^2 | 0 \rangle, \quad (3.216)$$

где ΔE — средняя разность энергий уровней, которая определяется соотношением (3.216). При решении уравнения (3.216) относительно ΔE мы сталкиваемся с той же самой задачей, которую пытаемся обойти, а именно с вычислением суммы. На практике величину ΔE находят путем приблизительной оценки. Применение приближения средней энергии к теории спин-спинового взаимодействия рассмотрели Мак-Лахлан [61], Александер [62] и Карплус [63]. Два последних автора подвергли анализу также другие методы вычисления суммы.

3.14.2. Вычисление констант спин-спинового взаимодействия методом молекулярных орбиталей

Если в соотношениях (3.212) — (3.215) применить приближение средней энергии, то для вычисления матричных элементов в новых уравнениях необходимо знать волновую функцию только основного состояния молекулы. Эту волновую функцию можно построить или по методу молекулярных орбиталей, или по методу валентных связей [64]. В проведенном Мак-Коннелом [65] общем рассмотрении задачи методом молекулярных орбиталей волновая функция ψ представляет собой антисимметризованное произведение функций молекулярных орбиталей и спиновых функций:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \mathbf{P} \varphi_{e0} \varphi_{es}. \quad (3.217)$$

Пусть имеется M ортонормированных молекулярных орбиталей $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_M$, которые содержат N электронов по два на каждой орбитали. так что $N=2M$. В выражении (3.217) имеем

$$\varphi_{e0} = \psi_1(1) \psi_1(2) \psi_2(3) \psi_2(4) \dots \psi_M(N-1) \psi_M(N), \quad (3.218)$$

$$\varphi_{es} = \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) \beta(4) \dots \alpha(N-1) \beta(N), \quad (3.219)$$

$\mathbf{P}$ — оператор перестановки [66], который представляет $N!$ возможных размещений электронов по орбиталям; каждая операция заключается либо в чет-

ном, либо в нечетном числе перестановок электронов в парах. Если P — четно, то $(-1)^P$ положительно, а если нечетно, то $(-1)^P$ отрицательно. Молекулярные орбитали ψ_α строятся путем линейных комбинаций атомных орбиталей φ_p^α (ЛКАО)

$$\psi_\alpha = \sum_p a_{p\alpha} \varphi_p^\alpha, \quad (3.220)$$

где φ_p^α — атомная орбиталь, центрированная на ядре p и входящая в молекулярную орбиталь ψ_α . Конфигурационным взаимодействием при этом пренебрегают.

Подставляя выражение (3.217) в соотношения (3.212)—(3.215), преобразуем выражения для $J_{NN'}$ к виду [65]

$$J_{1NN'}^{(1)} = \left(\frac{8}{3h} \right) \left(\frac{e^2 \hbar^2}{2Mc^2} \right) \gamma_N \gamma_{N'} \left[\sum_\alpha^K \left(\psi_\alpha(s) \left| \frac{\mathbf{r}_{sN} \cdot \mathbf{r}_{sN'}}{r_{sN}^3 \cdot r_{sN'}^3} \right| \psi_\alpha(s) \right) \right], \quad (3.221)$$

$$\begin{aligned} J_{1NN'}^{(2)} = & - \left(\frac{16}{3h} \right) \hbar^2 \beta^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left[\sum_\alpha^K \left(\psi_\alpha(s) \left| \frac{\mathbf{m}_{sN} \cdot \mathbf{m}_{sN'}}{r_{sN}^3 r_{sN'}^3} \right| \psi_\alpha(s) \right) + \right. \\ & + \sum_\alpha^K \left(\psi_\alpha(s) \left| \frac{\mathbf{m}_{sN}}{r_{sN}^3} \right| \psi_\alpha(s) \right) \left(\psi_\alpha(t) \left| \frac{\mathbf{m}_{tN'}}{r_{tN'}^3} \right| \psi_\alpha(t) \right) + \\ & + 2 \sum_{\alpha, \beta}^{K, K} \left(\psi_\alpha(s) \left| \frac{\mathbf{m}_{sN}}{r_{sN}^3} \right| \psi_\alpha(s) \right) \left(\psi_\beta(t) \left| \frac{\mathbf{m}_{tN'}}{r_{tN'}^3} \right| \psi_\beta(t) \right) \times \\ & \times \sum_{\alpha, \beta}^{K, K} \left(\psi_\alpha(s) \left| \frac{\mathbf{m}_{sN}}{r_{sN}^3} \right| \psi_\beta(s) \right) \left(\psi_\beta(t) \left| \frac{\mathbf{m}_{tN'}}{r_{tN'}^3} \right| \psi_\alpha(t) \right) \Big], \quad (3.222) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_{2NN'} = & - \left(\frac{1}{h} \right) (2\beta \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left[\sum_\alpha^K \left(\psi_\alpha(s) \left| \frac{3 \cos^2 \theta_{ss} - 1}{r_{sN}^3 r_{sN'}^3} \right| \psi_\alpha(s) \right) - \right. \\ & - \sum_{\alpha, \beta (s \neq t)}^{KK'} \left(\psi_\alpha(s) \psi_\beta(t) \left| \frac{3 \cos^2 \theta_{st} - 1}{r_{sN}^3 r_{tN'}^3} \right| \psi_\alpha(t) \psi_\beta(s) \right) \Big], \quad (3.223) \end{aligned}$$

где

$$\cos^2 \theta_{st} = \frac{(\mathbf{r}_{sN} \cdot \mathbf{r}_{tN'})^2}{r_{sN}^2 r_{tN'}^2},$$

$$\begin{aligned} J_{3NN'} = & - \left(\frac{1}{h} \right) (2\beta \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left\{ \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \sum_\alpha^K [\psi_\alpha(s) |\delta(\mathbf{r}_{sN}) \delta(\mathbf{r}_{sN'})| \psi_\alpha(s)] - \right. \\ & - \left(\frac{8\pi}{3} \right)^2 \sum_{\alpha, \beta}^{K, K'} \left(\psi_\alpha(s) |\delta(\mathbf{r}_{sN})| \psi_\beta(s) \right) \left(\psi_\beta(t) |\delta(\mathbf{r}_{tN'})| \psi_\alpha(t) \right) \Big\}. \quad (3.224) \end{aligned}$$

Если в выражения (3.221)—(3.224) подставить ψ_α в виде ЛКАО [соотношение (3.220)], то получаем интегралы только по атомным функциям. Эти интегралы вносят значительный вклад в $J_{NN'}$, когда атомы с ядрами N и N' связаны между собой. Однако атомные интегралы трудно поддаются вычислению. При взаимодействии ядер через две или более связи атомные интегралы становятся пренебрежимо малыми и выражения для $J_{NN'}$ значительно упрощаются. Дальнейшего упрощения можно добиться, если ограничиться атомными орбиталями только типов s , p и гибридной sp . Тогда, подставляя ψ_α в виде (3.220), рассматривая только дальние взаимодействия (ДВ) и оставляя только

наибольшие одно- и двухэлектронные интегралы, получаем [65, 67] ¹⁾

$$J_{1NN'}^{(1)}(\text{ДВ}) = \left(\frac{8}{3\hbar}\right) \gamma_N \gamma_{N'} \left(\frac{e^2 \hbar^2}{2Mc^2}\right) \left[\frac{1}{r_{NN'}^3} \sum_{\alpha}^K a_{N\alpha}^2 \left(\varphi_N^{\alpha}(s) \left| \frac{1}{r_{sN}} \right| \varphi_N^{\alpha}(s) \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{r_{NN'}^2} \sum_{\alpha}^K a_{N\alpha}^2 \left(\varphi_N^{\alpha}(s) \left| \frac{\cos \theta_{sNN'}}{r_{sN}^2} \right| \varphi_N^{\alpha}(s) \right) \right] + \text{аналогичные члены с } N', \quad (3.225)$$

$$\cos \theta_{sNN'} = \frac{\mathbf{r}_{sN} \cdot \mathbf{r}_{sN'}}{r_{sN} r_{sN'}},$$

$$J_{1NN'}^{(2)}(\text{ДВ}) = -\left(\frac{16}{3\hbar}\right) \hbar^2 \beta^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left[\frac{1}{r_{NN'}^3} \sum_{\alpha}^K a_{N\alpha}^2 \left(\varphi_N^{\alpha}(s) \left| \frac{(\mathbf{m}_{sN})^2}{r_{sN}^3} \right| \varphi_N^{\alpha}(s) \right) - \right. \\ \left. - \sum_{\alpha, \beta}^{K, K} a_{N\alpha} a_{N\beta} a_{N'\alpha} a_{N'\beta} \left(\varphi_N^{\alpha}(s) \left| \frac{\mathbf{m}_{sN}}{r_{sN}^3} \right| \varphi_N^{\beta}(s) \right) \times \right. \\ \left. \times \left(\varphi_{N'}^{\beta}(t) \left| \frac{\mathbf{m}_{tN'}}{r_{tN'}^3} \right| \varphi_{N'}^{\alpha}(t) \right) \right] + \text{аналогичные члены с } N', \quad (3.226)$$

$$J_{2NN}(\text{ДВ}) = -\left(\frac{1}{\hbar}\right) (2\beta \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left\{ \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r_{NN'}^3} \sum_{\alpha}^K a_{N\alpha}^2 \left(\varphi_N^{\alpha}(s) \left| \frac{1}{r_{sN}^3} \right| \varphi_N^{\alpha}(s) \right) + \right. \\ \left. + (3 \cos^2 \theta - 1) r_{NN'}^{-3} \sum_{\alpha}^K a_{N'\alpha}^2 \left(\varphi_{N'}^{\alpha}(s) \left| r_{sN'}^{-3} \right| \varphi_{N'}^{\alpha}(s) \right) - \right. \\ \left. - \sum_{\alpha, \beta}^{K, K} a_{N\alpha} a_{N\beta} a_{N'\alpha} a_{N'\beta} \left[\varphi_N^{\alpha}(s) \varphi_{N'}^{\beta}(t) \left| (3 \cos^2 \theta_{st} - 1) r_{sN}^{-3} r_{tN'}^{-3} \right| \varphi_N^{\alpha}(t) \varphi_{N'}^{\beta}(s) \right] \right\}. \quad (3.227)$$

В формулы (3.225) — (3.227) входят только атомные p -орбитали; θ — угол между осью p -орбитали и $\mathbf{r}_{NN'}$. Для двухэлектронных членов угол θ равен углу между осями p -орбиталей. Наконец, контактный член $J_{3NN'}$ имеет вид

$$J_{3NN'}(\text{ДВ}) = \frac{1}{\hbar} (2\beta \hbar)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left\{ \left(\frac{8\pi}{3}\right)^2 \sum_{\alpha, \beta}^{K, K} a_{N\alpha} a_{N\beta} a_{N'\alpha} a_{N'\beta} \times \right. \\ \left. \times \langle \varphi_N^{\alpha}(s) | \delta(\mathbf{r}_{sN}) | \varphi_N^{\beta}(s) \rangle \langle \varphi_{N'}^{\beta}(t) | \delta(\mathbf{r}_{tN'}) | \varphi_{N'}^{\alpha}(t) \rangle \right\}. \quad (3.228)$$

Из выражений (3.225) — (3.228) следует, что константы спин-спинового взаимодействия всегда должны быть положительными, а это находится в противоречии с экспериментом. Постоянство знака рассчитанной константы $J_{NN'}$ обусловлено тем, что используется набор действительных ортогональных одноэлектронных орбиталей с парой электронов на каждой из них [62]. Отрицательные значения констант взаимодействия можно было бы получить, если строить молекулярные орбитали с учетом конфигурационного взаимодействия [68]. Еще одним недостатком формул (3.225) — (3.228) является то, что они не предсказывают уменьшения $J_{NN'}$ при увеличении числа химических связей, разделяющих N и N' [69].

¹⁾ Ошибка, допущенная Мак-Коннелом в выражении для $J_{2NN'}$, была исправлена Уильямсом и Гутовским [67].

3.14.3. Вычисление $J_{NN'}$ методом валентных связей

Трудности, которые неизбежно возникают, если для вычисления $J_{NN'}$ по формулам Рэмзи использовать волновые функции, полученные методом МО ЛКАО, почти полностью отпадают, если волновая функция построена по методу валентных связей. Волновая функция ψ_0 записывается в виде линейной комбинации функций, представляющих независимые валентные структуры.

$$\psi_0 = \sum_j c_j \psi_j. \quad (3.229)$$

Каждая из функций ψ_j представляет собой комбинацию $2n$ одноэлектронных орбиталей $a, b, c, \dots, 2n$, причем каждой орбитали приписана спиновая функция α или β . Значение j меняется от 1 до $(2n)!/[n!(n+1)!]$ в соответствии с числом независимых синглетных волновых функций, которые строятся из $2n$ орбиталей. Независимые валентные структуры, образующие канонический набор, легко найти с помощью диаграмм Румера [70]. Если обозначения $2n$ орбиталей расположить по кругу и те из них, которые относятся к связанным орбиталям, соединить линиями внутри круга, то каноническими будут структуры, не содержащие пересекающихся линий [66].

Функции ψ_j должны быть антисимметричными в координатах электронов [71]

$$\psi_j = \left(\frac{1}{2^{n/2}} \right) \sum_R (-1)^R R \left[\frac{1}{[(2n)!]^{1/2}} \right] \times \\ \times \sum_P (-1)^P P a(1) \beta(1) b(2) \alpha(2) \dots a(2n) \alpha(2n). \quad (3.230)$$

Здесь $a(1)$ — одна из $2n$ орбиталей [принято приписывать $a(1)$ спиновую функцию β]; P — оператор перестановки [66]; R означает операцию перестановки спиновых функций α и β каждой пары связанных орбиталей; $(-1)^R$ положительно при четном числе перестановок и отрицательно при нечетном.

Подставляя выражения (3.229) в формулу Рэмзи для $J_{3NN'}$ в приближении средней энергии и учитывая тождество Дирака [46]

$$P_{kk'}^s = \frac{1}{2} (1 + 4\mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_{k'}) \quad (3.231)$$

находим [72]

$$J_{3NN'} = - \left(\frac{1}{4\Delta E} \right) \left(\frac{2}{3\hbar} \right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{j,l} c_j \cdot c_l \left(\psi_j \left| \sum_{k,k'} \delta(\mathbf{r}_{kN}) \delta(\mathbf{r}_{k'N'}) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times (2P_{kk'}^s - 1) \right| \psi_l \right), \quad (3.232)$$

где $P_{kk'}^s$ представляет операцию перестановки спинов электронов k и k' . Интегралы в выражении (3.232) относятся к следующим двум типам:

$$I_1 = \left(\psi_j \left| \sum_{k,k'} \delta(\mathbf{r}_{kN}) \delta(\mathbf{r}_{k'N'}) \right| \psi_l \right), \quad (3.233)$$

$$I_2 = \left(\psi_j \left| \sum_{k,k'} \delta(\mathbf{r}_{kN}) \delta(\mathbf{r}_{k'N'}) P_{kk'}^s \right| \psi_l \right). \quad (3.234)$$

Подставляем в формулы для I_1 и I_2 выражение (3.230) вместо ψ_j . Если $2n$ орбиталей $a, b, \dots, 2n$ ортогональны и если можно пренебречь вкладом в электронную плотность вблизи ядер N и N' , вносимым всеми электронами, кроме централизованных на N и N' , то интегралы (3.233) и (3.234) приобретают вид

(см. [66], стр. 239)

$$I_1 = \left(\frac{1}{2^n}\right) \sum_{R, R'} (-1)^{R+R'} ([a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)\dots] \times \\ \times |\delta(\mathbf{r}_{kN})\delta(\mathbf{r}_{kN'})| [a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)\dots]), \quad (3.235)$$

$$I_2 = \left(\frac{1}{2^n}\right) \sum_{R, R'} (-1)^{R+R'} ([a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)\dots] \times \\ \times |\delta(\mathbf{r}_{kN})\delta(\mathbf{r}_{k'N'})P_{kk'}^s| [a(1)\beta(1)b(2)\alpha(2)\dots]). \quad (3.236)$$

Интеграл I_1 имеет вид *кулоновского интеграла* $(abc|\mathcal{H}|abc)$; различие заключается в том, что вместо гамильтониана в него входит $\delta(\mathbf{r}_{kN})\delta(\mathbf{r}_{k'N'})$. Соответственно I_2 имеет вид *обменного интеграла* $(abc|\mathcal{H}|bac)$, так как оператор $P_{kk'}^s$ влияет на спиновую ортогональность этого интеграла точно так же, как и оператор перестановки электронов $P_{kk'}$. Интегралы I_1 и I_2 можно вычислить путем наложения (суперпозиции) структур, предложенных Полингом [71]. Если после суперпозиции двух канонических структур ψ_j и ψ_l образуется i_{jl} замкнутых многоугольников, то коэффициент в кулоновском интеграле равен $1/2^{n-i_{jl}}$ и, следовательно,

$$I_1 = \left(\frac{1}{2^{n-i_{jl}}}\right) \varphi_N(0) \varphi_{N'}(0), \quad (3.237)$$

где $\varphi_N(0)$ и $\varphi_{N'}(0)$ — электронные плотности в месте расположения ядер N и N' соответственно. Коэффициент в обменном интеграле равен $\left(\frac{f_{jl}(P_{NN'})}{2^{n-i_{jl}}}\right)$, где $f_{jl}(P_{NN'})$ равно —1 (если N и N' входят в разные многоугольники), +1 (если они находятся в одном многоугольнике и разделены нечетным числом связей) и —2 (если они находятся в одном многоугольнике и разделены четным числом связей) [71]. Поэтому интеграл I_2 равен

$$I_2 = - \left[\frac{f_{jl}(P_{NN'})}{2^{n-i_{jl}}} \right] \varphi_N(0) \varphi_{N'}(0). \quad (3.238)$$

В результате подстановки выражений (3.237) и (3.238) в (3.232) получаем

$$J_{3NN'} = \left(\frac{1}{4\Delta E}\right) \left(\frac{2}{3\hbar}\right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3}\right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \varphi_N(0) \varphi_{N'}(0) \sum_{j,l} c_j c_l \times \\ \times \frac{1}{2^{n-i_{jl}}} [1 + f_{jl}(P_{NN'})]. \quad (3.239)$$

Если имеет место «идеальное спаривание», то достаточно рассмотреть только одну валентную схему. В этом случае $J_{3NN'}$ отвечает составляющей для соседних ядер N и N' [72]:

$$J_{3NN'} = \frac{3}{4\Delta E} \left(\frac{2}{3\hbar}\right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3}\right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \varphi_N(0) \varphi_{N'}(0), \quad (3.240)$$

поскольку составляющие для всех других пар ядер равны нулю. Поскольку контактный член является доминирующим для взаимодействия между протонами, то существование отличной от нуля константы взаимодействия между двумя непосредственно не связанными протонами требует, чтобы в полной волновой функции системы учитывались канонические структуры, не относящиеся к случаю идеального спаривания [72].

3.14.4. Вычисление $J_{NN'}$ вариационным методом

Вариационный метод решения векового уравнения, как было рассмотрено выше при расчете константы экранирования (разд. 3.6), позволяет обойтись без суммирования по возбужденным состояниям молекулы [73, 80]. При вычисле-

нии $J_{NN'}$ Стефен [73] пользовался разными вариационными функциями для членов, отражающих прямое взаимодействие ядерных спинов ($J_{1NN'}^{(1)} + J_{1NN'}^{(2)}$), и для членов ($J_{2NN'} + J_{3NN'}$). Гамильтониан $\mathcal{H}_1$ в выражении (3.197) можно представить в виде

$$\mathcal{H}_1 = I_{N\alpha} \mathcal{H}_\alpha^{(1)} + I_{N'\alpha} \mathcal{H}_\alpha^{(2)} + I_{N\alpha} I_{N'\beta} \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(3)}, \quad (3.241)$$

где греческие буквы означают тензорные индексы. Из (3.198) и (3.199) находим, что

$$\mathcal{H}_\alpha^{(1)} = -2\hbar\gamma_N \sum_k \frac{m_{kN\alpha}}{r_{kN}^3}, \quad (3.242)$$

$$\mathcal{H}_\alpha^{(2)} = -2\hbar\gamma_{N'} \sum_k \frac{m_{kN'\alpha}}{r_{kN'}^3}, \quad (3.243)$$

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(3)} = \left(\frac{\hbar^2 e^2}{Mc^2} \right) \gamma_N \gamma_{N'} \sum_k \left\{ \frac{(r_{kN} \cdot r_{kN'}) \delta_{\alpha\beta} - r_{kN\alpha} r_{kN'\beta}}{r_{kN}^3 r_{kN'}^3} \right\}. \quad (3.244)$$

Волновую функцию представляем в виде

$$\psi = \psi_0 (1 + I_{N\alpha} f_\alpha^{(N)} + I_{N'\alpha} f_\alpha^{(N')}), \quad (3.245)$$

где неизвестные функции $f_\alpha^{(N)}$ и $f_\alpha^{(N')}$ находят путем минимизации математического выражения энергии

$$E_{NN'} = \hbar J_{\alpha\beta} I_{N\alpha} I_{N'\beta} \quad (3.246)$$

Здесь $J_{\alpha\beta}$ — симметрический тензор взаимодействия, равный

$$\begin{aligned} J_{\alpha\beta}^{(1)} = & \langle 0 | \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{(3)} | 0 \rangle + \frac{\hbar^2}{2M} \left\langle 0 \left| \sum_k (\text{grad}_k f_\alpha^{(N)*} \cdot \text{grad}_k f_\beta^{(N')} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \text{grad}_k f_\alpha^{(N)} \cdot \text{grad}_k f_\beta^{(N')*}) \right| 0 \right\rangle + \\ & + \langle 0 | (f_\alpha^{(N)*} - f_\alpha^{(N)}) \mathcal{H}_\beta^{(2)} + (f_\beta^{(N')*} - f_\beta^{(N')}) \mathcal{H}_\alpha^{(1)} | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (3.247)$$

Минимизация выражения (3.247) путем варьирования $f_\alpha^{(N)}$ и $f_\alpha^{(N')}$ приводит к двум уравнениям: одно для $f_\alpha^{(N)}$

$$\sum_k \left[2\hbar\gamma_N \frac{m_{kN\alpha}}{r_{kN}^3} \psi_0 + \frac{\hbar^2}{2M} \psi_0 \nabla_k^2 f_\alpha^{(N)} + \frac{\hbar^2}{M} \text{grad}_k \psi_0 \cdot \text{grad}_k f_\alpha^{(N)} \right] = 0 \quad (3.248)$$

и другое аналогичное для $f_\alpha^{(N')}$. Соотношение (3.247) можно упростить, пользуясь эрмитовыми свойствами оператора m_{kN} и тем, что функции $f_\alpha^{(N)}$ и $f_\alpha^{(N')}$ — чисто мнимые. Выведенное Стефеном [73] новое выражение имеет вид

$$\begin{aligned} J_{\alpha\beta}^{(1)} = & \left(\frac{\hbar^2 e^2}{Mc^2} \right) \gamma_N \gamma_{N'} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{(r_{kN} \cdot r_{kN'}) \delta_{\alpha\beta} - r_{kN\alpha} r_{kN'\beta}}{r_{kN}^3 r_{kN'}^3} \right| 0 \right\rangle - \\ & - \frac{\hbar^2}{M} \left\langle 0 \left| \sum_k \text{grad}_k f_\alpha^{(N)} \cdot \text{grad}_k f_\beta^{(N')} \right| 0 \right\rangle - \\ & - 2\hbar \left\langle 0 \left| \sum_k \gamma_{N'} \frac{m_{kN'\beta}}{r_{kN'}^3} f_\alpha^{(N)} + \gamma_N \frac{m_{kN\alpha}}{r_{kN}^3} f_\beta^{(N')} \right| 0 \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.249)$$

Вклад в $J_{\alpha\beta}$, вносимый взаимодействием между электронами и ядрами, вычисляется аналогичным образом. Гамильтониан этого взаимодействия ($\mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3$) [ср. выражения (3.196), (3.201) и (3.206)] записывается в виде

$$(\mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3) = I_{N\alpha} \mathcal{H}_\alpha^{(4)} + I_{N'\alpha} \mathcal{H}_\alpha^{(5)} + I_{N\alpha} \mathcal{H}_\alpha^{(6)} + I_{N'\alpha} \mathcal{H}_\alpha^{(7)} \dots, \quad (3.250)$$

где

$$\mathcal{H}_\alpha^{(4)} = \frac{e\hbar^2}{Mc} \gamma_N \sum_k \left\{ \frac{3 (S_k \cdot r_{kN}) r_{kN\alpha} - r_{kN}^2 S_{k\alpha}}{r_{kN}^5} \right\}, \quad (3.251)$$

$\mathcal{H}_\alpha^{(6)}$ имеет такой же вид, но вместо N в него входит N'.

$$\mathcal{H}_\alpha^{(6)} = \frac{8\pi e\hbar^2}{3Mc} \gamma_N \sum_k \delta(r_{kN}) \cdot S_{k\alpha}, \quad (3.252)$$

$\mathcal{H}_\alpha^{(7)}$ имеет такой же вид, но вместо N в него входит N'. Для вычисления $(J_{2NN'} + J_{3NN'}) = J_{\alpha\beta}^{(2)}$ представим волновую функцию ψ в виде

$$\psi = \psi_0 [\varphi_s + \varphi_r (I_{N\alpha} p_\alpha^{(N)} + I_{N'\alpha} p_\alpha^{(N')})], \quad (3.253)$$

где φ_s — антисимметричная спиновая функция, а φ_r — симметричная триплетная спиновая функция; неизвестные функции $p^{(N)}$ и $p^{(N')}$ определяются вариационным методом. С волновой функцией (3.253) выражение для $J_{\alpha\beta}^{(2)}$ принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} J_{\alpha\beta}^{(2)} = (J_{2NN'} + J_{3NN'}) = \frac{\hbar^2}{4M} \left\langle 0 \left| \sum_k (\text{grad}_k p_\alpha^{(N)*} \cdot \text{grad}_k p_\beta^{(N')} + \right. \right. \\ \left. \left. + \text{grad}_k p_\alpha^{(N)} \text{grad}_k p_\beta^{(N')*}) \right| 0 \right\rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_0^* \varphi_s^* | (\mathcal{H}_\alpha^{(4)} + \mathcal{H}_\alpha^{(6)}) p_\beta^{(N')} + \\ + (\mathcal{H}_\beta^{(5)} + \mathcal{H}_\beta^{(7)}) p_\alpha^{(N)} | \varphi_r \psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \psi_0^* \varphi_r^* | (\mathcal{H}_\alpha^{(4)} + \mathcal{H}_\alpha^{(6)}) p_\beta^{(N')*} + \\ + (\mathcal{H}_\beta^{(5)} + \mathcal{H}_\beta^{(7)}) p_\alpha^{(N)*} | \varphi_s \psi_0 \rangle + \text{комплексно сопряженные члены.} \end{aligned} \quad (3.254)$$

Функции $p_\alpha^{(N)}$ и $p_\alpha^{(N')}$ определяются путем решения уравнения

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2} \langle \varphi_r^* | \mathcal{H}_\alpha^{(4)} + \mathcal{H}_\alpha^{(6)} | \varphi_s \rangle + \frac{1}{2} \langle \varphi_s^* | \mathcal{H}_\alpha^{(4)} + \mathcal{H}_\alpha^{(6)} | \varphi_r \rangle^* \right] \psi_0 - \\ - \frac{\hbar^2}{2M} \psi_0 \sum_k \nabla_k^2 p_\alpha^{(N)} - \frac{\hbar}{M} \sum_k \text{grad}_k \psi_0 \cdot \text{grad}_k p_\alpha^{(N)} = 0 \end{aligned} \quad (3.255)$$

и аналогичного уравнения для $p_\alpha^{(N')}$.

При быстром хаотическом движении молекул $\langle J_{\alpha\beta} \rangle = \frac{1}{3} (J_{xx} + J_{yy} + J_{zz})$.

3.15. Константа взаимодействия и анизотропия константы экранирования

Нарушение взаимной ориентации ядерных спинов, обусловленной прямым дипольным взаимодействием ядер, под влиянием хаотического движения происходит только при условии, что константы экранирования обоих ядер изотропны. Если константы экранирования имеют анизотропию, то появляется небольшой, но заметный вклад в константу взаимодействия. При взаимодействии между протонами дипольная компонента очень мала; более заметной она становится в случае тяжелых ядер. Чтобы найти приблизительное соотношение между константой взаимодействия $J_{1NN'}$ и анизотропией константы экранирования [74], будем рассматривать ядро N' как магнитный зонд, измеряющий магнитную поляризацию, создаваемую ядром N.

Если пренебречь межэлектронным взаимодействием, то гамильтониан $\mathcal{H}_1$ [см. выражение (3.197)] имеет вид:

$$\mathcal{H}_1 = \sum_k \frac{1}{2M} \left(\mathbf{p}_k + \frac{e}{c} \mathbf{A}_k \right)^2 + V. \quad (3.256)$$

Он описывает движение электронов в магнитном поле с векторным потенциалом $\mathbf{A}_k$. Если $\mathbf{A}_k$ создается ядерным моментом $\gamma\hbar\mathbf{I}_N$, то

$$\mathbf{A}_k = \frac{\gamma\hbar (\mathbf{I}_N \times \mathbf{r}_k)}{r_k^3}. \quad (3.257)$$

Другими словами, ядерный диполь создает наведенный электронный орбитальный ток, который можно представить индуцированным орбитальным магнитным моментом $\mu_{\text{орб}}$. Полный магнитный момент, обусловленный наведенным током, связан с константой экранирования ядра во внешнем магнитном поле. Рассмотрим энергию системы, которая находится в магнитном поле, образованном полем ядерного диполя и внешним полем. Векторный потенциал действующего поля

$$\mathbf{A}_k = \mathbf{A}'_k + \mathbf{A}''_k, \quad (3.258)$$

где $\mathbf{A}'_k$ — векторный потенциал поля ядерного диполя, $\mathbf{A}''_k$ — векторный потенциал внешнего поля. При вычислении энергии во втором приближении теории возмущений «перекрестные» члены, содержащие $\mathbf{A}'_k$ и $\mathbf{A}''_k$, отвечают энергии взаимодействия между внешним полем и наведенными орбитальными токами. Эти же члены определяют энергию взаимодействия между ядерным диполем и токами, наведенными внешним полем, т. е. тот эффект, который выражается конкретной константой экранирования. Пусть H_α — внешнее магнитное поле, тогда поле в том месте, где находится ядро, равно $(H_\alpha - \sigma_{\alpha\beta}H_\beta)$, где $\sigma_{\alpha\beta}$ — тензор экранирования. Поле в месте расположения ядра, созданное наведенными орбитальными токами, равно $-\sigma_{\alpha\beta}H_\beta$. Отсюда находим, что

$$\text{Энергия взаимодействия} = \gamma\hbar I_\alpha \sigma_{\alpha\beta} H_\beta = -\mu_{\text{орб}} \cdot \mathbf{H}.$$

Поэтому

$$\mu_{\text{орб}} = -\gamma\hbar \sigma_{\alpha\beta} I_\beta, \quad (3.259)$$

где $\mu_{\text{орб}}$ — полный магнитный момент, созданный всеми электронами в молекуле. Если межатомными токами можно пренебречь, то $\mu_{\text{орб}}$ можно рассматривать как обусловленный электронами, которые локализованы вблизи ядра N. Вклад в орбитальный магнитный момент, вносимый токами, циркулирующими в других атомах (кроме содержащего ядро N), равен

$$\mu_i = \gamma\hbar \{3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{R}_i) \cdot \mathbf{R}_i - R_i^2\mathbf{I}\} R_i^{-5} \chi_i, \quad (3.260)$$

где χ_i — магнитная восприимчивость атома, находящегося на расстоянии R_i от ядра N.

Энергия взаимодействия ядер N и N', обусловленная электронной орбитальной поляризацией, равна удвоенной энергии взаимодействия магнитного момента ядра N' с токами, наведенными ядром N. Эти токи можно разделить на следующие компоненты [74]:

- а) токи в атоме с ядром N,
- б) токи в атоме с ядром N',
- в) токи во всех остальных атомах.

Токи в атоме с ядром N создают в месте, где находится ядро N, магнитный момент $-\gamma\hbar \sigma_{\alpha\beta} I_\beta$. Магнитное поле в месте расположения ядра N', отвечающее этому наведенному диполю, равно $\gamma\hbar \varepsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\gamma} I_\gamma$, где $\varepsilon_{\alpha\beta}$ — тензор дипольного взаимодействия

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \{R^2 \delta_{\alpha\beta} - 3R_\alpha R_\beta\} R^{-5}, \quad (3.261)$$

а $\mathbf{R}$ — вектор положения N' относительно N.

Магнитный диполь $\gamma\hbar\mathbf{I}_N$ ядра N создает вблизи ядра N' (без учета экранирующего действия электронной оболочки N') поле $-\gamma\hbar \varepsilon_{\alpha\beta} I_\beta$. Следовательно, наведенные орбитальные токи в атоме с ядром N' вносят вклад $\gamma\hbar \varepsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\beta\gamma} I_\gamma$, где $\sigma_{\beta\gamma}$ — константа экранирования ядра N'.

Поле в месте, где находится ядро N' , обусловленное токами в других атомах, можно найти с помощью выражения (3.260). Если обозначить векторы положения третьего ядра относительно N и N' через R_i и R'_i , то момент атома i , наведенный токами в атоме N , можно записать в виде $-\gamma\hbar\epsilon_{i\alpha\beta}I_\beta\chi_i$. Тогда поле, созданное этим моментом в месте расположения ядра N' , равно $\gamma\hbar\chi_i\epsilon_{i\alpha\beta}\epsilon'_{i\beta\gamma}I_\gamma$.

Энергию взаимодействия, обусловленную токами во всех атомах (в том числе с ядрами N , N' , а также остальных), можно представить в виде [74]

$$E_{NN'}^{(opb)} = \hbar J_{\alpha\beta} I_\alpha I_\beta,$$

где

$$J_{\alpha\beta} = - \left(\frac{2}{\hbar} \right) \gamma_N \gamma_{N'} \hbar^2 \left[\epsilon_{\alpha\beta} (\sigma_{\beta\gamma} + \sigma'_{\beta\gamma}) + \sum_i^* \epsilon_{i\beta\gamma} \epsilon'_{i\alpha\beta} \chi_i \right] \quad (3.262)$$

(здесь $\sum_i^*$ означает суммирование по всем атомам, кроме N и N').

Если все ориентации молекул равновероятны, то

$$J_{NN'}^{(opb)} = \frac{1}{3} J_{\alpha\alpha} = - \left(\frac{2}{3\hbar} \right) \gamma_N \gamma_{N'} \hbar^2 \left[\epsilon_{\alpha\beta} (\sigma_{\alpha\beta} + \sigma'_{\alpha\beta}) + \sum_i^* \epsilon_{i\alpha\beta} \epsilon'_{i\alpha\beta} \chi_i \right], \quad (3.263)$$

где выражение

$$\epsilon_{\alpha\beta} \epsilon'_{\alpha\beta} = R^{-5} \{ R^2 \sigma_{\alpha\alpha} - 3 R_\alpha R_\beta \sigma_{\alpha\beta} \}$$

отличается от нуля только при наличии анизотропии тензора экранирования $\sigma_{\alpha\beta}$. Если каждое ядро имеет аксиально симметричное окружение, то $\sigma_{\alpha\beta}$ характеризуется двумя главными значениями $\sigma_{||}$ и $\sigma_{\perp}$, которые отвечают внешнему полю, направленному соответственно параллельно и перпендикулярно оси симметрии. Если обозначить степень анизотропии следующим образом:

$$\Delta\sigma = \sigma_{||} - \sigma_{\perp},$$

то величину $J_{NN'}^{(opb)}$ можно представить в виде

$$J_{NN'}^{(opb)} = - \left(\frac{2}{3\hbar} \right) \gamma_N \gamma_{N'} \hbar^2 \left\{ R^{-3} [\Delta\sigma (1 - 3 \cos^2 \theta) + \Delta\sigma' (1 - 3 \cos^2 \theta')] - 3 \sum_i^* \chi_i R_i^{-3} (R'_i)^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_i) \right\}, \quad (3.264)$$

где θ — угол между осью симметрии тензора экранирования и прямой, соединяющей ядра; θ_i — угол между прямыми, проведенными из ядра i в ядра N и N' .

ПАРАМАГНИТНЫЕ ВЕЩЕСТВА

3.16. Контактные сдвиги

В спектрах ЯМР парамагнитных комплексов, в которых диамагнитные лиганды связаны с атомом переходного металла, иногда для сигналов ядер лигандов наблюдаются необычайно большие химические сдвиги [106—109] (см. разд. 10.36). Например, спектр протонного резонанса водного раствора комплексного иона $[(H_2O)_4Ni(NH_2CH_2CH_2NH_2)]^{2+}$ состоит из двух групп линий, разность химических сдвигов которых составляет около 300 м. д. [109]. Считают, что такие большие химические сдвиги возникают вследствие переноса с парамагнитного иона небольшой доли плотности неспаренного электронного спина на лиганд. Передача неспаренного спина на атомы молекулы лиганда осуществляется контактным механизмом. Из качественного описания механизма распределения спиновой плотности в лиганде, приведенного в разд. 10.36,

можно заключить, что в комплексе никеля с этилендиамином суммарная поляризация спинов электронов связи N — H стремится быть антипараллельной направлению внешнего магнитного поля. В результате в том месте, где находятся протоны групп NH_2 , возникает наведенное поле, которое обуславливает сдвиг сигнала в сторону более сильного внешнего поля. В рассматриваемом комплексе спиновая плотность на связях C — H имеет положительный знак, и поэтому сигнал от протонов CH_2 находится в области более слабого поля.

Величина контактного сдвига ΔH_i для i -го ядра в лиганде определяется выражением [106, 107]

$$\frac{\Delta H_i}{H} = -a_i \frac{\gamma_e}{\gamma_N} \frac{g\beta(S+1)}{6kT}, \quad (3.265)$$

где g отвечает g -фактору для парамагнитной частицы со спином S ; a_i — константа сверхтонкого взаимодействия. Из соотношения (3.265) следует, что по направлению контактного сдвига можно судить о знаке a_i .

Контактный сдвиг наблюдается при условии, что

$$T_1^{-1} \gg a_i \quad \text{или} \quad T_e^{-1} \gg a_i,$$

где T_1 — время электронной спиновой релаксации, а T_e — характеристическое время электронного обмена для парамагнитных частиц.

Значениями a_i , найденными по формуле (3.265), можно воспользоваться для вычисления спиновой плотности ρ -электронов в месте, где находятся соответствующие ядра. Было показано [116], что для углеводородов величина a_H , найденная по контактным сдвигам для протонов, связана с плотностью ρ -электронов ρ_C на ближайшем к протону атоме углерода соотношением

$$a_H = Q\rho_C. \quad (3.266)$$

Найдено, что для фрагмента $\dot{\text{C}}\text{H}$ $Q = -22,5 \text{ эрстед}$ [117], а для $\dot{\text{C}}\text{CH}_3$ $Q = 27 \text{ эрстед}$ [118]. Филлипс и др. [108] показали, что если атомы, для ядер которых измеряется контактный сдвиг, принимают участие в π -электронном сопряжении, то соотношение (3.266) между a_i и плотностью электронных спинов становится неверным. Они предложили для контактного сдвига F^{19} в фторорганических соединениях следующее соотношение, связывающее a_F с ρ_C и ρ_F :

$$a_F = Q_{\text{CF}}^C \rho_C + Q_{\text{FC}}^F \rho_F, \quad (3.267)$$

где Q_{CF}^C — π - σ -составляющая, аналогичная Q для углеводородов, а Q_{FC}^F — составляющая, обусловленная π - σ -поляризацией $1s$ - и $2s$ -электронов фтора спиновой плотностью, центрированной на $2p$ -орбитали фтора. Кроме того, они предположили, что ρ_F определяется степенью двоевязности между углеродом и фтором. Тогда соотношение (3.267) можно записать в виде

$$a_F = Q_{\text{CF}}^C \rho_C + A Q_{\text{FC}}^F \rho_{\text{CF}} \rho_C,$$

где ρ_{CF} — степень двоевязности C — F, A — коэффициент пропорциональности.

3.17. Эффект Оверхаузера

Выше уже было показано, что системы ядерных и электронных спинов в растворах парамагнитных соединений не являются независимыми. Вследствие этого время спин-решеточной релаксации ядерных спинов очень мало, и наблюдение резонансных линий серьезно затруднено вследствие их большой ширины. Оверхаузер [110] указал еще на одно следствие электронно-ядерного взаимодействия: если действием излучения с соответствующей ларморовой частотой возбудить переходы между энергетическими уровнями электронных спинов, то одновременно индуцируются переходы в системе ядерных спинов¹⁾.

¹⁾ Об эффекте Оверхаузера см. обзор Г. Р. Хуцишвили [125]. — Прим. ред.

Если электронно-ядерное взаимодействие является основным процессом спин-ового обмена для ядер, то происходит увеличение поляризации ядерных спинов (изменение их распределения между возможными энергетическими уровнями), вследствие чего возрастает интенсивность сигнала резонансного поглощения ядер. Природа электронно-ядерного взаимодействия и механизм поляризации ядерных спинов в экспериментах Оверхаузера подробно рассмотрены Абрагамом [111] и Андерсоном [112].

Взаимосвязь систем ядерных и электронных спинов можно выразить феноменологическим соотношением [111, 112]

$$\langle I_z \rangle - I_0 = \left(1 - \frac{T_1}{T_{10}}\right) \rho (\langle S_z \rangle - S_0), \quad (3.268)$$

где $\langle I_z \rangle$ и $\langle S_z \rangle$ — квантовомеханические средние значения z -компонент операторов ядерного и электронного спинов; I_0 и S_0 — их значения в отсутствие облучения системы электронных спинов; T_1 и T_{10} — времена релаксации ядерных спинов в присутствии и в отсутствие парамагнитного вещества; ρ — коэффициент, зависящий от характера электронно-ядерного взаимодействия.

Взаимодействие может быть двух видов: диполь-дипольное (для которого $\rho = +\frac{1}{2}$) или скалярное взаимодействие, обусловленное контактной составляющей Ферми (для которого $\rho = -1$). Если с помощью сильного высокочастотного поля, частота которого равна ларморовой частоте для электронов, довести систему электронных спинов до насыщения, то $\langle S_z \rangle$ обращается в нуль и соотношение (3.268) принимает вид

$$\langle I_z \rangle - I_0 = \left(1 - \frac{T_1}{T_{10}}\right) \rho S_0.$$

Следовательно, ядерная поляризация увеличивается в

$$\left(1 - \frac{T_1}{T_{10}}\right) \rho \frac{\gamma_e}{\gamma_N}$$

раз. Величина этого множителя может достигать 1000. На практике интенсивность сигнала в эксперименте Оверхаузера для большинства растворов возрастает примерно в 100 раз [112].

Ричардс и Уайт [113—115] исследовали эффект Оверхаузера в растворах, содержащих небольшие количества свободных радикалов. Они показали, что эти опыты кроме увеличения интенсивности сигнала в 100 раз позволяют путем детального исследования поведения сигнала ядерного резонанса определять расстояния между ядрами взаимодействующих молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knight W. D., Phys. Rev., **76**, 1259 (1949).
2. Proctor W. G., Yu F. C., Phys. Rev., **77**, 717 (1950).
3. Dickinson W. C., Phys. Rev., **77**, 736 (1950).
4. Proctor W. G., Yu F. C., Phys. Rev., **81**, 20 (1951).
5. Gutowsky H. S., McCall D. W., Phys. Rev., **82**, 748 (1951).
6. Wimmert T. F., Phys. Rev., **91**, 476 (1953).
7. McConnell H. M., McLean A. D., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **23**, 1152 (1955).
8. Quinn W. E., Brown R. M., J. Chem. Phys., **21**, 1605 (1953).
9. Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P., J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
10. Roux D. P., Bene G. J., J. Chem. Phys., **26**, 968 (1957).
11. Rocard J. M., Archives des Sciences, **10**, 209 (1957).
12. Roux D. P., Archives des Sciences, **10**, 217 (1957).
13. Ramsey N. F., Purcell E. M., Phys. Rev., **85**, 143 (1952).
14. Lamb W. E., Phys. Rev., **60**, 817 (1941).

15. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Теория поля, ГИТТЛ, 1948.
16. Hüllerdaas E., Skavlem S., Phys. Rev., **79**, 117 (1950).
17. Dickinson W. C., Phys. Rev., **80**, 563 (1951).
18. Ramsey N. F., Phys. Rev., **78**, 699 (1950).
19. Ramsey N. F., Phys. Rev., **86**, 243 (1952).
20. Margenau H., Murphy G. M., The Mathematics of Physics and Chemistry, Van Nostrand, New York, 1943.
21. Van Vleck J. H., Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, 1932.
22. Van Vleck J. H., Frank A., Proc. Nat. Acad. Sci., **15**, 539 (1929).
23. Wick G. C., Z. Phys., **85**, 25 (1933).
24. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбал Дж., Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
25. Ito K., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3502 (1958).
26. Ito K., частное сообщение (1959).
27. Wick G. C., Phys. Rev., **73**, 51 (1948).
28. Brooks H., Phys. Rev., **59**, 925 (1941).
29. Рамзей Н., Молекулярные пучки, ИЛ, М., 1960.
30. Hameka H. F., Mol. Phys., **1**, 203 (1958).
31. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **27**, 226 (1957).
32. McConnell H. M., Ann. Rev. Phys. Chem., **8**, 105 (1957).
33. Ishiguro E., Koida S., Phys. Rev., **94**, 350 (1954).
34. Hornig J. F., Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., **23**, 474 (1955).
35. McGarvey B. R., J. Chem. Phys., **27**, 68 (1957).
36. Das T. P., Bersohn R., Phys. Rev., **104**, 849 (1956).
37. Stephen M. J., Proc. Roy. Soc., **A243**, 264 (1957).
38. Das T. P., Ghose T., J. Chem. Phys., **31**, 42 (1959).
39. Das T. P., Bersohn R., Phys. Rev., **115**, 897 (1959).
40. Fixman M., J. Chem. Phys., **35**, 679 (1961).
41. Tillieu J., Guy J., J. Chem. Phys., **24**, 1117 (1956).
42. Bersohn R., Ann. Rev. Phys. Chem., **11**, 369 (1960).
43. Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A239**, 541 (1957).
44. Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A239**, 550 (1957).
45. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, ГИИ, М., 1948.
46. Дирак П. А. М., Основы квантовой механики, ОНТИ, М.-Л., 1937.
47. Pauling L., J. Chem. Phys., **4**, 673 (1936).
48. Pople J. A., J. Chem. Phys., **24**, 1111 (1956).
49. Waugh J. S., Fessenden R. W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 846 (1957); (see J. Am. Chem. Soc., **80**, 6697 (1958) for a correction).
50. Johnson C. E., Bovey F. A., J. Chem. Phys., **29**, 1012 (1958).
51. Pople J. A., Mol. Phys., **1**, 175 (1958).
52. McWeeney R., Mol. Phys., **1**, 311 (1958).
53. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., **A191**, 39 (1947).
54. Marshall T. W., Pople J. A., Mol. Phys., **1**, 199 (1958).
55. Buckingham A. D., Can. J. Chem., **38**, 300 (1960).
56. Onsager L., J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1936).
57. Diehl P., Freeman R., Mol. Phys., **4**, 39 (1961).
58. Buckingham A. D., J. Chem. Phys., **30**, 1580 (1959).
59. Ramsey N. F., Phys. Rev., **91**, 303 (1953).
60. Fermi E., Z. Phys., **60**, 320 (1930).
61. McLachlan A. D., J. Chem. Phys., **32**, 1263 (1960).
62. Alexander S., J. Chem. Phys., **34**, 106 (1961).
63. Karplus M., Rev. Mod. Phys., **32**, 455 (1960).
64. Коулсон Ч., Валентность, изд. «Мир», М., 1965.
65. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **24**, 460 (1956).
66. Pauling L., Wilson E. B., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.
67. Gutowsky H. S., Williams G. A., J. Chem. Phys., **30**, 717 (1959).
68. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **30**, 126 (1959).
69. Aihara E., J. Chem. Phys., **26**, 1347 (1957).
70. Rumer G., Göttinger Nachr., 377 (1932).
71. Pauling L., J. Chem. Phys., **1**, 280 (1933).
72. Karplus M., Anderson D. H., J. Chem. Phys., **30**, 6 (1959).
73. Stephen M. J., Proc. Roy. Soc., **A243**, 274 (1957).
74. Pople J. A., Mol. Phys., **1**, 216 (1958).
75. Mott N. F., Sneddon I. N., Wave Mechanics and its Applications, Clarendon Press, Oxford, 1948, p. 94.
76. Snyder L. C., Parr R. G., J. Chem. Phys., **34**, 837 (1961).
77. Petrakis L., Sederholm C. H., J. Chem. Phys., **35**, 1174 (1961).
78. Ghosh S. K., Sinha S. K., J. Chem. Phys., **36**, 737 (1962).
79. O'Reilly D. E., J. Chem. Phys., **36**, 855 (1962).

80. O'Reilly D. E., J. Chem. Phys., **36**, 274 (1962).
81. Hamerka H. F., Nuovo Cimento, **11**, 395 (1959).
82. Dickinson W. C., Phys. Rev., **81**, 717 (1951).
83. Bothner-By A. A., Glick R. E., J. Chem. Phys., **26**, 1647 (1957).
84. Bothner-By A. A., Glick R. E., J. Chem. Phys., **26**, 1651 (1957).
85. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., J. Chem. Phys., **28**, 601 (1958).
86. Stephen M. J., Mol. Phys., **1**, 223 (1958).
87. Buckingham A. D., Schaefer T., Schneider W. G., J. Chem. Phys., **32**, 1227 (1960).
88. Howard B. B., Linder B., Emerson M. T., J. Chem. Phys., **36**, 485 (1962).
89. Linder B., J. Chem. Phys., **35**, 371 (1960).
90. Böttcher C. J. F., Theory of Electric Polarisation, Elsevier, New York, 1952.
91. London F., Z. Phys., **63**, 245 (1930).
92. Gordon S., Dailey B. P., J. Chem. Phys., **34**, 1084 (1961).
93. Evans D. F., J. Chem. Soc., **1960**, 877.
94. Freeman R., Murray G. R., Richards R. E., Proc. Roy. Soc., **A242**, 455 (1957).
95. Marshall T. W., Pople J. A., Mol. Phys., **3**, 339 (1960).
96. Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **31**, 1683 (1959).
97. Tiers G. V. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5585 (1957).
98. Tiers G. V. D., J. Chem. Phys., **29**, 963 (1958).
99. Ramsey N. F., Phys. Rev., **87**, 1075 (1952).
100. Marshall T. W., Mol. Phys., **4**, 61 (1961).
101. Hall G. G., Hardisson A., Proc. Roy. Soc., **A268**, 328 (1962).
102. Hall G. G., Hardisson A., Jackman L. M., Tetrahedron, **19**, suppl. 2, 101 (1963).
103. London F., J. Phys. Radium, **8**, 397 (1937).
104. Hückel E., Z. Phys., **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932).
105. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, изд. «Мир», М., 1965.
106. McConnell H. M., Chesnut D. B., J. Chem. Phys., **28**, 107 (1958).
107. McConnell H. M., Holm C. H., J. Chem. Phys., **27**, 314 (1957).
108. Eaton D. R., Josey A. D., Phillips W. D., Benson R. E., Mol. Phys., **5**, 407 (1962).
109. Milner R. S., Pratt L., Discuss. Faraday Soc., **34**, 88 (1962).
110. Overhauser A. W., Phys. Rev., **91**, 476 (1953).
111. Абрагам А., Ядерный магнетизм, ИЛ, М., 1963.
112. Андерсон В., в кн. «ЯМР- и ЭПР-спектроскопия», изд. «Мир», М., 1964, стр. 254.
113. Richards R. E., White J. W., Discuss. Faraday Soc., **34**, 96 (1962).
114. Richards R. E., White J. W., Proc. Roy. Soc., **A269**, 287 (1952).
115. Richards R. E., White J. W., Proc. Roy. Soc., **A269**, 301 (1962).
116. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **24**, 632 (1956).
117. Weissman S. I., Tuttle T. R., De Boer E., J. Phys. Chem., **61**, 28 (1957).
118. McLachlan A. D., Mol. Phys., **1**, 233 (1958).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

119. Александров И. В., Теория ядерного магнитного резонанса, изд. «Наука», М., 1964.
120. Ramsey N. F., Phys. Rev., **83**, 540 (1951).
121. Александров И. В., ДАН СССР, **119**, 671 (1958).
122. Александров И. В., ДАН СССР, **121**, 823 (1958).
123. Сергеев Н. М., Гримберг А. Н., Ж. структ. хим., **6**, 458 (1965).
124. Быстров В. Ф., Ершов В. В., Лезина В. П., Опт. и спектр., **17**, 538 (1964).
125. Хуцишвили Г. Р., УФН, **69**, 9 (1960).
126. Muller N., Reiter R. C., J. Chem. Phys., **42**, 3265 (1965).
127. O'Reilly D. E., Progress in NMR Spectroscopy, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1967, pp. i-62.

Расчет констант экранирования ядер в молекулах

Константа экранирования ядра в молекуле (σ) зависит от распределения электронов. Ее приближенное значение можно вычислить, если известен вид электронной волновой функции основного состояния молекулы. На практике расчеты с приемлемой точностью удается провести (методом возмущений или вариационным методом) только для протонов в простых молекулах. Для протонов в более сложных системах, а также для других ядер в простых молекулах были проведены теоретические расчеты экранирования при рассмотрении σ данного ядра как суммы вкладов от других ядер и связей молекулы. Этим способом можно предсказать ход изменения констант экранирования в рядах родственных соединений и найти соответствие между σ и другими параметрами молекул: дипольным моментом, электроотрицательностью заместителей и магнитной анизотропией связей. Данная глава посвящена расчетам констант экранирования ядер в молекулах; расчеты констант экранирования для атомов [1—3] здесь не рассматриваются.

4.1. Молекула водорода

Для вычисления константы экранирования протонов в молекуле водорода применялись почти все известные методы. Часто вычисление σ_{H_2} производилось для проверки правильности как методики расчета, так и вида волновых функций, которыми потом пользовались при вычислениях σ более сложных молекул. Для подобных расчетов молекула водорода является наиболее подходящей моделью не только из-за простоты электронной оболочки, но и потому, что результаты вычислений можно сравнить с полуэмпирическим значением σ_{H_2} . Последнее известно благодаря тому, что Рэмзи вычислил парамагнитный член σ^{para} для линейных молекул, исходя из константы спин-вращательного магнитного взаимодействия (см. разд. 3.5.3). Для линейной двухатомной молекулы выражение (3.46) принимает вид

$$\sigma = \frac{e^2}{3Mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_k \frac{1}{r_k} \right| 0 \right\rangle - \frac{\alpha^2 \mu_N R^2}{6\mu_N} \left(\frac{2Z\mu_N}{R^3} - \frac{\mu H_r}{M_p J} \right), \quad (4.1)$$

где R — расстояние между ядрами, а μ' — приведенная масса молекулы. Значение величины $\mu' H_r / M_p J$ определено экспериментально в опытах с молекулярными пучками [4]: оно равно $13,66 \pm 0,20$ эрстед. После подстановки этого значения и других параметров молекулы водорода находим [5], что второй член в выражении (4.1) равен $\sigma_{H_2}^{para} = (-5,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$. Это значение получено в предположении, что молекула жесткая. При дальнейшем уточнении Ньювелл [6] нашел, что значение $\sigma_{H_2}^{para}$, усредненное по нулевым колебаниям молекулы, равно $-5,5 \cdot 10^{-6}$. Диамагнитный член $\sigma_{H_2}^{dia}$ — первый член в выражении (4.1) — можно вычислить, если известна электронная волновая

функция основного состояния электронов молекулы. Ньювелл пользовался волновой функцией Нордсика [7] и получил $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{диа}} = 32,1 \cdot 10^{-6}$; отсюда константа экранирования протонов в молекуле водорода равна

$$\sigma_{\text{H}_2} = (32,1 - 5,5) \cdot 10^{-6} = 26,6 \cdot 10^{-6}.$$

Это значение σ_{H_2} наиболее точное из известных в настоящее время. Если определить химические сдвиги протонов других молекул относительно молекулярного водорода, то можно воспользоваться указанным значением для нахождения полуэмпирических значений констант экранирования. Большинство расчетов констант экранирования проведено для жестких молекул с равновесным межъядерным расстоянием, и поэтому вычисленные константы следует сравнивать с соответствующим значением для жесткой молекулы водорода, которое равно $26,8 \cdot 10^{-6}$ [5, 8].

Главная трудность при вычислении σ_{H_2} по теории возмущений (см. разд. 3.5) состоит в сложности выражения для парамагнитного члена $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{пара}}$: для точного вычисления $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{пара}}$ необходимо произвести суммирование по всем возбужденным состояниям молекулы, в том числе по непрерывному спектру. Это практически невыполнимо, поэтому значение $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{пара}}$ можно найти только приближенно. Один из приближенных методов вычисления $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{пара}}$ заключается во введении в формулу (3.29) средней энергии ΔE , что приводит к формуле (3.31), в которую входят только волновые функции основного состояния. Но такой прием не является принципиальным решением задачи, поскольку точное значение ΔE можно определить только опять же посредством суммирования в выражении (3.30). Снайдер и Парр [9] указали на встречающиеся при оценке ΔE неточности, особенно часто связанные с тем, что в расчетах не учитывают существование непрерывного спектра.

Относительные значения членов $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{диа}}$ и $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{пара}}$ зависят от выбора начала отсчета системы координат, в которой определен векторный потенциал $\mathbf{A}$, т. е. от градиентного представления $\mathbf{A}$. Если начало отсчета $\mathbf{A}$ поместить в точку, где находится ядро, то полуэмпирический расчет Рэмзи дает для $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{пара}}$ значение $-5,6 \cdot 10^{-6}$; однако градиентное представление $\mathbf{A}$ можно выбрать так, чтобы значение $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{пара}}$ было минимальным. Общее значение σ_{H_2} является градиентно инвариантным только при условии, что волновая функция разложена по полному набору функций. При вычислении σ_{H_2} во втором приближении теории возмущений это требование не выполняется. Гамека [10] предложил для преодоления этой трудности пользоваться градиентно инвариантными атомными орбиталями (ГИАО), имеющими вид

$$\chi_n = \varphi_n \exp \left[- \left(\frac{ie}{\hbar c} \right) \mathbf{A}_n \cdot \mathbf{r} \right],$$

где $\mathbf{A}_n$ — векторный потенциал (см. разд. 3.5) атомной орбитали φ_n в месте расположения ядра $\mathbf{R}_n$. Молекулярная орбиталь ψ_m строится путем линейной комбинации атомных орбиталей χ_n :

$$\psi_m = \sum_n C_{mn} \chi_n.$$

Вычисление σ_{H_2} с функциями ГИАО, основанными на функциях Коулсона [11], Ванга [12] и Розена [13], приводит к следующим результатам [10]:

$\sigma_{\text{H}_2} \cdot 10^6$	Функции
27,265	Коулсона
26,356	Ванга
26,235	Розена

Хотя в предложенном Гамекой методе ГИАО по-прежнему приходится пользоваться приблизительной оценкой величины средней энергии, влияние неточности такой оценки на конечный результат уменьшается в результате уменьшения самой величины $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{пара}}$. Ито [14] применил формулу (3.36), которая не требует ни знания средней энергии, ни суммирования по возбужденным состояниям. Выбрав молекулярную орбиталь Коулсона [11] в качестве ψ_0 , он вычислил $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{диа}} = 32,2 \cdot 10^{-6}$, $\sigma_{\text{H}_2}^{\text{пара}} = -5,5 \cdot 10^{-6}$, и, следовательно, $\sigma_{\text{H}_2} = 26,7 \cdot 10^{-6}$, что почти точно совпадает с полуэмпирическим значением, найденным Рэмзи [5]. К сожалению, область применения формулы (3.36) ограничивается либо высоко симметричными молекулами, либо такими, в которых электронные облака атомов перекрываются или очень сильно, или очень мало [15].

Преимущество вариационного метода расчета σ_{H_2} по сравнению с методом возмущений состоит в том, что он не требует суммирования по возбужденным состояниям. В вариационном методе необходима только функция, варьируя которую можно добиться минимального значения энергии. Большинство расчетов констант экранирования (как для молекулы водорода, так и для других молекул) проведено вариационным методом. Наилучшие результаты для молекулы водорода получены с применением варьируемой функции, подобной предложенной Тийе и Ги [16] при расчетах диамагнитной восприимчивости. В простейшей форме эта функция имеет вид

$$\psi = \psi_0 (1 + \mathbf{g} \cdot \mathbf{H}), \quad (4.2)$$

где $\mathbf{g}$ — варьируемый параметр, значение которого определяется из условия минимума полной энергии системы. Для молекулы водорода известно много ψ_0 различных видов, найденных с целью минимизации энергии диссоциации. Дас и Берсон [17] при расчете σ_{H_2} с варьируемой функцией вида (4.2) пользовались некоторыми функциями, построенными методом валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО). Полученные ими результаты (см. табл. 4.1) пока-

Таблица 4.1

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА σ_{H_2} ВАРИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ С РАЗЛИЧНЫМИ ФУНКЦИЯМИ ψ_0 [17]

	Функция ψ_0	$\sigma_{\perp}^{\text{диа}} \cdot 10^6$	$\sigma_{\parallel}^{\text{диа}} \cdot 10^6$	$\sigma^{\text{пара}} \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^6$
ВС	Гайтлера — Лондона	30,3	24,5	—5,9	24,4
ВС	Ванга	27,3	34,0	—7,5	24,6
ВС	Вейнбаума	27,7	34,6	—8,0	24,7
ВС	Розена	28,2	34,6	—9,0	24,5
ВС	Хиршфельдера — Линнета	28,5	35,1	—8,4	25,3
МО	Коулсона (без учета экранирования)	24,7	30,1	—5,7	22,7
МО	Коулсона (с учетом экранирования)	28,5	35,4	—8,2	25,5
МО	Уоллиса (с учетом конфигурационного взаимодействия)	28,1	34,9	—7,8	25,3
МО	Уоллиса (с ограниченной ионностью)	26,8	35,5	—9,8	23,3

зывают, что наилучшие функции МО и ВС дают почти одинаковые значения (ср. результаты, полученные с функцией Хиршфельдера — Линнета и с функцией Коулсона с учетом экранирования).

Функция Хиршфельдера — Линнета [18] имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\psi}{N} = & a(1)b(2)\{1 + \alpha Z^2[x_A(1)x_B(2) + y_A(1)y_B(2)] + \beta Z^2 z_A(1)z_B(2)\} + \\ & + a(2)b(1)\{1 + \alpha Z^2[x_A(2)x_B(1) + y_A(2)y_B(1)] + \beta Z^2 z_A(2)z_B(1)\} + \\ & + \gamma[a(1)a(2) + b(1)b(2)], \end{aligned} \quad (4.3)$$

где a (1) и b (1) — атомные $1s$ -функции, центрированные на ядрах A и B ; Z — эффективный заряд ядра. Функция Розена [13] отвечает формуле (4.3) с $\alpha = \gamma = 0$; при $\alpha = \beta = 0$ получаем функцию Вейнбаума [19], при $\alpha = \beta = \gamma = 0$ — функцию Ванга [12]; если, кроме того, $Z = 0$, то результат соответствует функции Гайтлера — Лондона [20]. Функции молекулярных орбиталей можно вывести аналогичным образом из функции Уоллиса [21]

$$\frac{\psi}{N} = a^A(1)b^B(2) + b^B(1)a^A(2) + b^A(1)a^B(2) + a^B(1)b^A(2) + \\ + \lambda [a^A(1)a^B(2) + b^A(1)b^B(2) + a^B(1)a^A(2) + b^B(1)b^A(2)], \quad (4.4)$$

где a^A и b^B — атомные $1s$ -функции, центрированные на ядрах A и B с эффективными зарядами Z_A и Z_B . При $\lambda = 1$ получают функцию незамкнутой оболочки (функцию Уоллиса), т. е. функцию с учетом конфигурационного взаимодействия; если λ выбирается в соответствии с минимизацией энергии связи, то функцию называют функцией Уоллиса с ограниченной ионностью. МО-функцию Коулсона с учетом экранирования [11] получают при $\lambda = 1$ и $Z_A = Z_B$, а функцию без учета экранирования — при $Z_A = Z_B = \lambda = 1$.

Варьируемую функцию (4.2) можно сделать более гибкой, добавив член

$$\psi = \psi_0(1 + \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{f} \cdot \boldsymbol{\mu}), \quad (4.5)$$

пропорциональный магнитному моменту ядра $\boldsymbol{\mu}$. Пользуясь этой функцией при вычислении σ_{H_2} , Стефен [22] (см. разд. 3.6) получил несколько более высокие значения, чем Дас и Берсон [17], хотя строго сравнивать можно только один результат, а именно тот, который Стефен получил с функцией Вейнбаума (см. табл. 4.2). Вряд ли такое усложнение метода вычисления оправдано полу-

Таблица 4.2
РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА σ_{H_2}
ВАРИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ
(СТЕФЕН [22])

Функция	Z	$\sigma \cdot 10^6$
BC	1,0	24,1
	1,193	26,9
МО	1,0	23,9
	1,193	26,4
Вейнбаума	1,193	29,1

ченными результатами. В табл. 4.2, как и выше, Z — эффективный заряд ядра; значение $Z = 1,193$ найдено путем минимизации энергии связи молекулы. Результаты вычислений Стефена с применением функций, полученных как методом валентных связей (BC), так и методом молекулярных орбиталей (МО), хорошо согласуются со значением $26,8 \cdot 10^{-6}$, полученным Рэмзи [5].

Следует отметить успешное применение вариационного метода Стефена при использовании весьма простой функции МО вида

$$\psi(k) = N [\gamma \psi_B^2(k) + (1 - \gamma) \psi_H^2(k)]^{1/2},$$

где $\psi_B(k)$ — атомная орбиталь, центрированная на соседнем атоме, а $\psi_H(k)$ — атомная орбиталь водорода. Эта функция была предложена Фиксменом [23] и применена при расчете σ молекулы водорода и некоторых простых гидридов. Для молекулы водорода она имеет вид

$$\psi(1) = 2^{-1/2} [\psi_a^2(1) + \psi_b^2(1)]^{1/2}, \quad (4.6)$$

где

$$\psi_a(1) = \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-Zr_{a1}), \quad (4.7)$$

Z — эффективный заряд ядра, r_{a1} — расстояние электрона (1) от ядра a . Варьируемым параметром является Z ; путем минимизации полной энергии получаем $Z = 1,13$. Подставляя это значение, находим для константы экранирования протонов в молекуле водорода значение $27,4 \cdot 10^{-6}$. Тот факт, что значение константы экранирования, полученное с простой функцией вида $[ЛК(АО)^2]^{1/2}$, хорошо согласуется с полуэмпирическим значением Рэмзи, показывает, что при расчете σ вид варьируемой функции более важен, чем вид волновой функции основного состояния. Это ясно видно из сравнения результата Фиксмена ($\sigma = 27,4 \cdot 10^{-6}$) и значения константы экранирования ($\sigma = 27,56 \cdot 10^{-6}$), найденного Исигуро и Коидой [24] с учетом 13 членов волновой функции Джеймса — Кулиджа [25].

4.2. Простые гидриды

4.2.1. Галогеноводороды

Следующую по сложности ступень после молекулы водорода занимают двухатомные молекулы HX , где X — галоген. Из общих соображений следует полагать, что экранирование протона будет убывать по мере увеличения электроотрицательности атома X вследствие симбатного уменьшения электронной плотности вблизи протона. Иначе говоря, следует ожидать, что протон в молекуле HF будет меньше экранирован, чем в молекуле HCl ; в HCl — меньше, чем в HBr и т. д. Действительно, эксперимент дал именно такой результат [26]; протонный резонанс в HF наблюдается при более слабом внешнем магнитном поле, чем в HI . Добавляя к значению σ_{H_2} , найденному Рэмзи, химические сдвиги для протонов в молекулах HX , измеренные относительно молекулярного водорода, получим полуэмпирические значения констант экранирования протона в этих молекулах. Химические сдвиги для молекул HX относительно молекулярного водорода непосредственно не измерялись, однако известны сдвиги для газообразных образцов относительно газообразного метана [26]

$$\delta = \frac{H_{HX} - H_{CH_4}}{H_{CH_4}} :$$

X	F	Cl	Br	I
δ , м. д.	— 2,5	0,4	4,4	13,3

Эти значения можно рассматривать как значения для изолированных молекул; но на сдвиги, измеренные в жидкой фазе, сильно влияют межмолекулярные взаимодействия, особенно в HF , для которого разность химических сдвигов в жидкости и в газе составляет 6,65 м. д. [26]. Пользуясь значением константы экранирования для метана ($30,4 \cdot 10^{-6}$), можно найти абсолютные значения σ для молекул HX :

X	F	Cl	Br	I
$\sigma_{HX} \cdot 10^6$	27,9	30,8	34,8	43,7

В литературе имеется три сообщения о расчетах констант экранирования для галогеноводородов. Эти расчеты основаны на предположении о тесной взаимосвязи между σ_{HX} и распределением зарядов в молекуле. Наиболее успешные вычисления провели Гамека [27] и Фиксмен [23], которые включили дипольные моменты молекул в число параметров выбранных волновых функций. Гамека [27] пользовался методом возмущений (метод Рэмзи; см. разд. 3.5), в котором σ_{HX} рассматривается состоящим из двух членов с противоположными знаками $\sigma_{HX}^{диа}$ и $\sigma_{HX}^{пара}$. Относительные значения этих составляющих определяются выбором начала отсчета для векторного потенциала A . Если применять градиентно инвариантные атомные орбитали, рассмотренные выше при вычислении σ_{H_2} , то $\sigma_{HX}^{диа}$ и $\sigma_{HX}^{пара}$ тоже будут градиентно инвариантными, и, следо-

вательно, начало координат при вычислении вкладов, вносимых различными электронами, можно выбирать произвольно. Так, протон удобно взять за начало отсчета для валентных электронов и для электронов, центрированных на протоне, а ядро атома галогена — для электронов, центрированных на этом ядре.

Гаека [27] предположил, что константа экранирования $\sigma_{\text{НХ}}$ определяется электронным зарядом, центрированным на протоне, и зарядом перекрывания, находящимся между ядрами водорода и галогена. Волновая функция записывается в виде произведения одноэлектронных функций, каждая из которых является либо атомной орбиталью, либо линейной комбинацией атомных орбиталей. Кроме этого, в волновую функцию входит варьируемый параметр λ , который подбирается таким образом, чтобы расчетное значение электрического дипольного момента молекулы совпало с экспериментальным. Если атомные орбитали галогена — тетраэдрические гибридные орбитали sp^3 , то волновая функция основного состояния молекулы HF имеет вид

$$\psi_0^{\text{HF}} = |s_{\text{F}}(1)|s_{\text{F}}(2)t_{1\text{F}}(4)t_{2\text{F}}(5)t_{2\text{F}}(6)t_{3\text{F}}(7)t_{3\text{F}}(8)\mu_{\text{F}}(9)\mu_{\text{F}}(10),$$

где

$$\mu_{\text{F}} = (1 + 2\lambda_{\text{F}}\Delta_{\text{F}} + \lambda_{\text{F}}^2)^{-1/2}(s_{\text{H}} + \lambda_{\text{F}}t_{4\text{F}}),$$

а

$$t_{4\text{F}} = a_{\text{F}}(2s_{\text{F}}) + b_{\text{F}}(2p_{z\text{F}}).$$

Здесь λ_{F} — варьируемый параметр переноса заряда, значение которого определяется, исходя из дипольного момента молекулы μ_{HF} ; Δ_{F} — интеграл перекрывания между s_{H} и $t_{4\text{F}}$; $t_{4\text{F}}$ — гибридная атомная орбиталь sp^3 ; a_{F} и b_{F} — коэффициенты гибридизации, равные в данном случае $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{2}\sqrt{3}$ соответственно.

Для вычисления $\sigma_{\text{НХ}}^{\text{пара}}$ с помощью выражения (3.31) необходимо знать ΔE . Гаека пользовался значением ΔE только для первого возбужденного состояния молекулы. Такое приближение может давать значительную ошибку, однако это не столь существенно, так как значение $\sigma_{\text{НХ}}^{\text{пара}}$ мало по сравнению с $\sigma_{\text{НХ}}^{\text{диа}}$. В табл. 4.3 приведены значения $\sigma_{\text{НХ}}^{\text{диа}}$, $\sigma_{\text{НХ}}^{\text{пара}}$ и $\sigma_{\text{НХ}}$, которые вычислил Гаека [27].

Таблица 4.3
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ
ЭКРАНИРОВАНИЯ ДЛЯ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ
[27]

X	$\sigma_{\text{НХ}}^{\text{диа}} \cdot 10^6$	$\sigma_{\text{НХ}}^{\text{пара}} \cdot 10^6$	$\sigma_{\text{НХ}} \cdot 10^6$
F	34,68	—6,82	27,9
Cl	38,26	—4,20	34,1
Br	40,34	—3,17	37,2
I	43,43	—1,66	41,8

В одном из первых вычислений $\sigma_{\text{НХ}}$ вариационным методом [28] применялась функция следующего вида:

$$\psi = \alpha\psi_0 + \beta\mathcal{H}_z\psi_0,$$

где α и β — варьируемые параметры, а $\mathcal{H}_z$ — гамильтониан вида

$$\mathcal{H}_z = \frac{e}{2Mc} \sum_k m_{zk}.$$

Мак-Гарви в отличие от Гамеки рассматривал атомные орбитали галогена как негибридизованные с эффективным зарядом $Z = 1,19$. Он вычислил σ для чисто ковалентной и для чисто ионной связи, после чего по степени ионности связи [29] нашел значения констант экранирования (в предположении, что σ находится в линейной зависимости от степени ионности связи). Полученные результаты (см. табл. 4.4) находятся в разумном согласии с экспериментальными дан-

Таблица 4.4
КОНСТАНТЫ ЭКРАНИРОВАНИЯ ДЛЯ МОЛЕКУЛ НХ,
НАЙДЕННЫЕ ВАРИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ [28]

X	$\sigma \cdot 10^6$		
	чисто ковалентная связь	чисто ионная связь	семиполярная связь (степень ионности связи, %)
F	44,0	3,9	9,9 (85)
Cl	48,2	3,9	30,5 (40)
Br	49,4	8,1	36,6 (31)
I	48,6	7,6	40,0 (21)

ными, исключение составляет значение σ для молекулы HF. Значительное расхождение в последнем случае (для HF) можно отнести за счет неточного определения степени ионности связи; однако это расхождение может быть и результатом неудачного выбора вида варьируемой функции [30].

Несколько более точные результаты были получены с применением варьируемой функции Стефена. При этом Фиксмен [23] пользовался волновой функцией, подобной той, которую он применял при вычислении $\sigma_{\text{НХ}}$:

$$\psi_{\text{НХ}}(k) = [\gamma \psi_{\text{Х}}^2(k) + (1 - \gamma) \psi_{\text{Н}}^2(k)]^{1/2}, \quad (4.7a)$$

где γ — параметр, определяемый с помощью электрического дипольного момента молекулы. Полная волновая функция представляет собой произведение k таких функций. Вычисления были выполнены для гибридных и негибридных атомных орбиталей галогена при эффективном заряде протона 1,0 и 1,2, а также для двух значений дипольных моментов молекул HF и HI. Для HF принято значение 2,00 *дебай* (для сравнения с результатами Гамеки), а также 1,74 *дебай* [31]. Для HI пользовались значениями 0,38 *дебай* [32] и —0,38 *дебай* [29]. Результаты вычислений, приведенные в табл. 4.5,

Таблица 4.5
РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ $\sigma_{\text{НХ}}$ ВАРИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ [23]

X	μ , <i>дебай</i>	$\sigma \cdot 10^6$			
		гибридизованный галоген		негибридизованный галоген	
		Z = 1	Z = 1,2	Z = 1	Z = 1,2
F	2,00	29,3	32,4	24,0	26,2
	1,74	27,9	30,7	22,6	24,6
Cl	1,03	32,3	36,8	26,2	29,2
Br	0,78	35,3	40,5	29,0	32,1
I	0,38	37,0	42,9	30,2	33,6
	—0,38	38,7	45,2	31,8	35,6

показывают, во-первых (столбец 3), что этот метод успешно конкурирует с методом Гамеки и, во-вторых, что нет необходимости в предположении о гибридизации орбиталей атома галогена (столбец 4), исключение составляет случай с I. Сравнивая результаты расчета (столбцы 4 и 6) с экспериментальными данными, можно оценить *s*-характер валентной орбитали атома галогена в связи Н — Х. Этим способом найдены следующие значения:

<i>s</i> -Характер, %		
HF	6	($\mu = 1,74$)
HCl	5	
HBr	8	
HI	25	($\mu = 0,38$)

4.2.2. Гидриды элементов VI группы

Экспериментальные данные о константе экранирования протонов в молекулах типа H_2X , где Х — атом кислорода, серы или селена, свидетельствуют о том, что в этом случае также выполняется ожидаемая зависимость от электроотрицательности Х; например, протоны воды экранированы слабее протонов селеноводорода. Значения σ (табл. 4.6) найдены исходя из химических сдви-

Таблица 4.6
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ
ЭКРАНИРОВАНИЯ ДЛЯ ГИДРИДОВ
ЭЛЕМЕНТОВ VI ГРУППЫ

	H_2O	H_2S	H_2Se (жидк.)
$\sigma \cdot 10^6$	29,8	30,3	33,8

гов, измеренных для газообразных образцов относительно метана [26]; соответствующие измерения для H_2Se проведены только для жидкой фазы [33]. Сдвиги, обусловленные самоассоциацией этих соединений (см. разд. 9.4), составляют 4,58 м. д. для воды, 1,50 м. д. для H_2S и приблизительно 1,0 м. д. для H_2Se . Хотя в ряду H_2O , H_2S , H_2Se соблюдается общий характер ожидаемой зависимости от электроотрицательности, однако диапазон изменения σ_{H_2X} гораздо меньше, чем в ряду галогеноводородов. На рис. 4.1 представлена зависимость σ_{HX} и σ_{H_2X} от разности электроотрицательностей водорода и атома Х. Более сильную зависимость от электроотрицательности σ_{HX} , чем σ_{H_2X} , разумнее всего объяснить влиянием наведенных локальных токов; обсуждение этого вопроса мы отложим до разд. 4.3.

Единственный полный расчет σ_{H_2X} был проведен Фиксменом [23], который пользовался рассмотренной выше функцией молекулярной орбитали простого вида [см. формулу (4.7a)]. В данном случае ψ_X представляет собой гибридную орбиталь вида

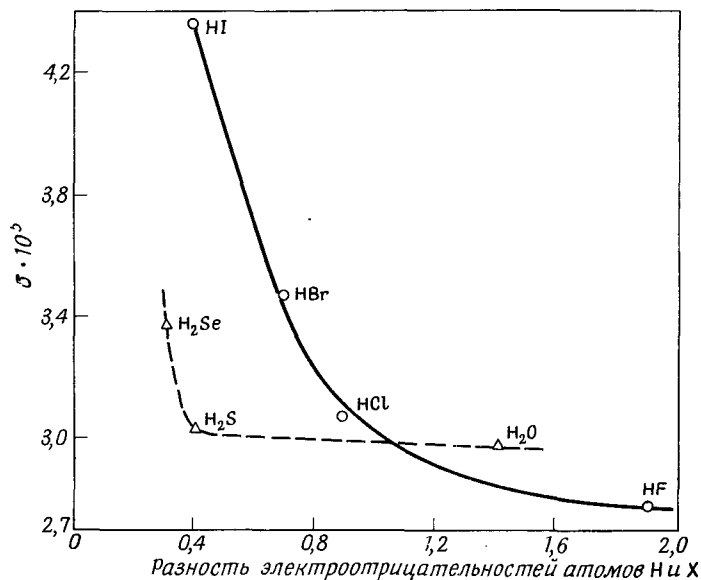
$$\psi_X = (1 + \lambda^2)^{-1/2} (s - \lambda p_z),$$

где атомная орбиталь p_z центрирована на ядре Х и ось z направлена в противоположную от протона сторону, λ — параметр гибридизации. Отдельно вычислены вклады, вносимые в σ_{H_2X} электронами, центрированными на Н и на Х, и делокализованными электронами.

Последний вклад обусловлен π -электронами несвязывающей p -орбитали ядра Х, направленной перпендикулярно плоскости молекулы; этот вклад обозначается σ_π . Результаты расчета приведены в табл. 4.7; они удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями, исключение вновь

составляет H_2Se . Частично расхождение между вычисленным и экспериментальным значением σ для H_2Se следует отнести за счет неучтенного влияния водородной связи в жидкости. Но тем не менее это расхождение действительно существует.

Дас и Гхош [30] вычислили константу экранирования протонов в воде; полученное ими значение намного меньше экспериментального ($13,5 \cdot 10^{-6}$).



Р и с. 4.1. Зависимости химического сдвига для протонов в молекулах H_2X и HX от разности электроотрицательностей (по Полингу [34]) атомов H и X.

В отличие от Фиксмена они нашли, что $\sigma_\pi = 2,9 \cdot 10^{-6}$. В пользу довольно малого значения σ_π , полученного Фиксменом, свидетельствует то обстоятельство, что сдвиг между этиленом и бензолом можно рассматривать как

Таблица 4.7
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ σ ДЛЯ МОЛЕКУЛ
ТИПА H_2X

X	$\sigma_{\text{H}} \cdot 10^6$	$\sigma_{\text{X}} \cdot 10^6$	$\sigma_\pi \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^6$
O	19,9	7,8	0,2	27,9
S	23,2	5,2	0,8	29,2
Se	23,6	4,5	0,8	28,9

следствие малого (или нулевого) значения σ_π в этилене и большого в бензоле. Интересно отметить, что если для расчета эффекта π -электронов в гидридах H_2X применить мак-коннелловский расчет экранирующего влияния групп, удаленных от рассматриваемого ядра, то найденное значение $\sigma_\pi = 0,4 \cdot 10^{-6}$ находится в хорошем согласии с полученным Фиксменом. Однако применимость соотношения (3.53) к электронам для расстояний, равных длине всего одной связи, весьма сомнительна.

4.2.3. Простые углеводороды

Константы экранирования для гидридов элементов VI и VII групп находятся в качественном соответствии с электроотрицательностью атома X. Поэтому можно было бы надеяться, что аналогичная зависимость соблюдается для простых углеводородов. Кислотность атома водорода возрастает в ряду CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , что свидетельствует о симбатном увеличении электроноакцепторной силы атома углерода. Однако константа экранирования протона не уменьшается в этом ряду. Так, сигнал протонного резонанса ацетилена находится между сигналами метана и этилена. Экспериментальные значения σ для газообразных образцов составляют [26]:

$$\sigma_{\text{CH}_4} = 30,4 \cdot 10^{-6}; \quad \sigma_{\text{C}_2\text{H}_4} = 25,2 \cdot 10^{-6}; \quad \sigma_{\text{C}_2\text{H}_2} = 29,0 \cdot 10^{-6}.$$

Стефен [22] и Фиксмен [23] провели расчет констант экранирования для этих молекул одинаковым вариационным методом. Оба автора вначале вычисляли константу экранирования протона в «изолированной» связи C—H, а затем оценивали вклад, вносимый остальными электронами молекулы. Стефен пользовался функцией МО ЛКАО вида

$$\psi_0 = N(\lambda\psi_{\text{H}} + \psi_{\text{C}}),$$

где ψ_{C} — гибридная sp^3 -, sp^2 - или sp -орбиталь углерода для молекул CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 соответственно; λ — параметр, с помощью которого учитывается разность электроотрицательностей между атомами C и H. Эффективный заряд протона принят Стефеном равным 1,0. Вклад, вносимый в σ электронами, не центрированными на связи C—H, был вычислен по формуле (3.53) по значениям диамагнитных восприимчивостей, найденным Тийё [35]. Для рассматриваемых молекул получены следующие результаты [22]:

$$\sigma_{\text{CH}_4} = 26,5 \cdot 10^{-6}; \quad \sigma_{\text{C}_2\text{H}_4} = 26,1 \cdot 10^{-6}; \quad \sigma_{\text{C}_2\text{H}_2} = 27,4 \cdot 10^{-6}.$$

Согласие с экспериментом наблюдается только для относительных значений $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_4}$ и $\sigma_{\text{C}_2\text{H}_2}$, тогда как σ_{CH_4} нарушает требуемую последовательность. Основная причина погрешности вычислений связана, по-видимому, с оценкой вклада электронов, не центрированных на связи C—H, так как соотношение (3.53) соблюдается только для электронов, находящихся на большом расстоянии от данного ядра.

Фиксмен [23] вычислил $\sigma_{\text{C-H}}$ с функцией типа (4.7а) при $\gamma = 0,5$ (что эквивалентно $\lambda = 1$) и $Z = 1,2$. Он предположил, что в метане и этилене вклад, вносимый электронами остальной части молекулы, пренебрежимо мал, а в ацетилене вклад π -электронов эквивалентен вкладу пары несвязывающих p_x - и p_y -орбиталей и составляет $5,2 \cdot 10^{-6}$. Результаты таковы:

$$\sigma_{\text{CH}_4} = 29,7 \cdot 10^{-6}; \quad \sigma_{\text{C}_2\text{H}_4} = 30,0 \cdot 10^{-6}; \quad \sigma_{\text{C}_2\text{H}_2} = 35,3 \cdot 10^{-6}.$$

Сравнивая эти результаты с экспериментальными данными, Фиксмен [23] подобрал значения γ таким образом, чтобы получить точное совпадение. Эти значения γ равны

	CH_4	C_2H_4	C_2H_2
γ	0,473	0,613	0,662

и следуют в порядке изменения кислотности ¹⁾.

¹⁾ Последовательный квантовомеханический расчет констант экранирования протонов в молекулах CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 проведен И. В. Александровым [99] с учетом влияния внешнего магнитного поля на волновые функции.— *Прим. ред.*

4.3. Расчет констант экранирования с помощью модели наведенных токов

В рассмотренных выше расчетах константы экранирования молекула принималась за единую систему. Однако в случае более сложных молекул такой способ расчета становится практически неосуществимым. Поэтому предпринимались попытки разделить константу экранирования на компоненты, отвечающие электронам, локализованным на атомах и на химических связях. Одним из способов такого разделения является модель наведенных токов, в которой константа экранирования σ_A ядра А в молекуле рассматривается как обусловленная наведенными электронными токами в атомах и связях, образующих молекулу. Константа экранирования σ_A записывается в виде

$$\sigma_A = \sigma_{AA}^{\text{диа}} + \sigma_{AA}^{\text{пара}} + \sum_{B \neq A} \sigma_{AB} + \sigma_A^{\text{делок}}. \quad (4.8)$$

Компонента $\sigma_{AA}^{\text{диа}}$ обусловлена диамагнитными токами, наведенными в атоме А; ее величина зависит от электронной плотности вблизи ядра А и, следовательно, от электроотрицательности групп, связанных с А. Составляющая $\sigma_{AA}^{\text{пара}}$ отвечает вкладу, вносимому в σ_A наведенными в атоме А парамагнитными токами; она является следствием смешивания основного и возбужденных электронных состояний под действием внешнего магнитного поля. Поппл [36] показал, что возбужденное состояние вносит вклад в локальный парамагнитный ток только в том случае, если оно отвечает переходу электрона между p - и d -орбиталями. Поэтому если электроны, локализованные на атоме А, находятся только в s -состоянии, то $\sigma_{AA}^{\text{пара}}$ равна нулю. Член σ_{AB} представляет собой вклад локальных токов, наведенных в других атомах молекулы. Знак σ_{AB} может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от диамагнитного или парамагнитного характера наведенных в атоме (или связи) В токов. Величина σ_{AB} зависит исключительно от природы В. Если атом (или связь) В находится от рассматриваемого атома А на расстоянии R_{AB} , значительно превосходящем радиус атома А, то

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{3R_{AB}^3 N_0} [(1 - 3 \cos^2 \theta_x) \chi_{xx} + (1 - 3 \cos^2 \theta_y) \chi_{yy} + (1 - 3 \cos^2 \theta_z) \chi_{zz}], \quad (4.9)$$

где N_0 — число Авогадро; χ_{xx} , χ_{yy} и χ_{zz} — три главные компоненты тензора магнитной восприимчивости χ атома (или связи) В; θ_x , θ_y , θ_z — углы между главными осями тензора и вектором, соединяющим ядра А и В. Если $\chi_{xx} \neq \chi_{yy} \neq \chi_{zz}$, а ось y или x выбрана так, что вектор R_{AB} лежит в плоскости zy (или zx), то выражение (4.9) принимает вид

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{3N_0 R_{AB}^3} (2\Delta\chi_1 - \Delta\chi_2 - \Delta\chi_1 \cdot 3 \cos^2 \theta_z), \quad (4.10)$$

где $\Delta\chi_1 = \chi_{zz} - \chi_{yy}$ и $\Delta\chi_2 = \chi_{zz} - \chi_{xx}$. Если группа В обладает аксиальной симметрией, то $\chi_{xx} = \chi_{yy} \neq \chi_{zz}$ и соотношение (4.9) сводится к виду (3.53) (см. разд. 3.5.4):

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{3N_0 R_{AB}^3} \Delta\chi_B (1 - 3 \cos^2 \theta_z), \quad (4.11)$$

где $\Delta\chi_B = \chi_B^{\parallel} - \chi_B^{\perp}$, θ_z — угол между осью анизотропии (ось z) и межъядерным вектором R_{AB} . Из формул (4.9) и (4.11) видно, что σ_{AB} не равно нулю только в том случае, когда тензор магнитной восприимчивости χ_B анизотропен; по этой причине σ_{AB} иногда называют эффектом анизотропии соседних

групп. Последний член в выражении (4.8) обусловлен наведенными токами электронов, не локализованных на каком-либо атоме или связи молекулы; его роль особенно велика в ароматических углеводородах (см. разд. 4.5).

Формула (4.8) является достаточно точным приближением только при условии, что электронные оболочки, локализованные на атоме А, не перекрываются заметным образом с оболочками атома В (см. разд. 3.5.4). Следовательно, применение этого выражения при расчете констант экранирования для простых молекул типа гидридов, рассмотренных в разд. 4.2.1—4.2.3, не имеет достаточно строгого обоснования. Однако несмотря на то, что константы экранирования для таких простых молекул могут быть найдены прямыми методами, оценка относительной величины вкладов по формуле (4.8) помогает объяснить наблюдаемое на опыте изменение σ_H . Поскольку электронная орбиталь атома водорода имеет пренебрежимо малый p -характер, то для экранирования протона А величина составляющей σ_{AA}^{para} гораздо меньше, чем σ_{AA}^{dia} . Кроме того, для гидридов компонента $\sigma_{AA}^{делок}$ равна нулю. В итоге константа экранирования σ_H протонов в гидридах представляет собой сумму членов σ_{AA}^{dia} и σ_{AB} . Если в ряду родственных соединений $\sigma_{AA}^{dia} \gg \sigma_{AB}$, то значение σ_H должно однозначно зависеть от электроотрицательности атома В. Если, однако, величина σ_{AB} сравнима с σ_{AA}^{dia} , то характер изменения σ_H в ряду соединений будет более сложным.

Как было отмечено выше, значение σ_H для галогеноводородов НХ убывает с увеличением электроотрицательности Х. Из этого наблюдения весьма заманчиво сделать вывод, что для этих молекул преобладающим членом в формуле (4.8) является σ_{HH}^{dia} . Однако такой вывод опровергается следующими фактами: во-первых, значение константы экранирования протона в молекуле НН почти такое же, как для воды; во-вторых, константы σ_H в изоэлектронном ряду CH_4 , NH_3 , OH_2 , FH имеют практически одинаковые значения [26]:

	CH_4	NH_3	OH_2	FH
$\sigma \cdot 10^6$	30,4	30,5	29,8	27,8

Константы экранирования для всех других галогеноводородов превосходят σ_H для метана, тогда как, исходя из электроотрицательности, следовало бы ожидать обратного. Эту аномалию можно объяснить величиной и знаком составляющей σ_{AB} (σ_{HX}). Тензор диамагнитной восприимчивости χ_X имеет аксиальную симметрию относительно направления связи Н — Х, т. е. σ_{HX} определяется выражением (4.11). Если направление внешнего поля параллельно оси связи Н — Х, то наведенные электронные токи, циркулирующие вокруг этого направления, не встречают препятствий и, следовательно, компонента $\chi_{||}$ имеет достаточно большое положительное значение. Если внешнее поле направлено перпендикулярно оси связи Н — Х, то электроны атома Х не могут беспрепятственно циркулировать и $\chi_{\perp}$ имеет небольшое значение. Таким образом, $\Delta\chi$ в формуле (4.11) представляет собой положительную величину. Поскольку для молекул НХ угол θ_x равен нулю, то σ_{HX} имеет положительное значение (знак такой же, как у σ_{HH}^{dia}), возрастающее с увеличением размеров атома Х. Итак, в галогеноводородах обе составляющие σ_{HH}^{dia} и σ_{HX} возрастают с уменьшением электроотрицательности Х, что обуславливает большие значения σ_H в этом ряду соединений. В изоэлектронном ряду CH_4 , NH_3 , OH_2 , FH только последняя молекула является линейной и имеет большое значение $\Delta\chi_x$, а также максимальное значение $(1 - 3 \cos^2 \theta)$. Остальные молекулы этого ряда не являются линейными и имеют меньшие значения σ_{AB} . Попл [37] в приближении точечного диполя нашел следующие значения σ_{AB} для этих молекул:

	CH_4	NH_3	OH_2	FH
$\sigma_{AB} \cdot 10^6$	0,0	0,3	2,8	3,0

В этом ряду σ_{AB} возрастает, а $\sigma_{HH}^{диа}$ должно убывать, поэтому изменение σ_H невелико.

Другие линейные молекулы, например, ацетилен, также должны иметь большие положительные значения σ_{AB} . Если внешнее поле направлено вдоль оси связи C — C, то препятствий для циркуляции электронов в атомах углерода меньше, чем в случае, когда внешнее поле перпендикулярно оси связи. Поэтому $\Delta\chi$ для ацетилена имеет положительное значение. Другие две молекулы в ряду CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 нелинейны и имеют меньшие значения σ_{AB} . Поппл [37] вычислил, что в ацетилене σ_{AB} составляет около $10 \cdot 10^{-6}$ и достаточно велика, чтобы значение константы экранирования σ_H для ацетилена превосходило σ_H для этилена.

4.4. Константы экранирования и магнитная анизотропия химической связи

Подход, заключающийся в разделении константы экранирования на локальные вклады, имеет гораздо более важное значение для молекул большего размера, чем для простых гидридов. Формулы (4.8) — (4.11) особенно полезны, если в одной молекуле два или более протонов находятся в одинаковом непосредственном окружении (и, следовательно, имеют одинаковые значения составляющих $\sigma_{HH}^{диа}$ и $\sigma_{HH}^{пара}$), но различаются по положению относительно некоторой удаленной группы В в молекуле. Если известны значения главных компонент магнитной восприимчивости группы В и геометрия молекулы, то можно вычислить химический сдвиг между этими протонами; и наоборот, если измерен химический сдвиг, то можно найти анизотропию магнитной восприимчивости. Некоторые примеры таких вычислений приведены в разд. 4.4.1—4.4.3.

4.4.1. Внутренний химический сдвиг для амидов

Молекула амида $\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ O \end{array} - N \begin{array}{l} \diagup H(1) \\ \diagdown H(2) \end{array}$ содержит два магнитно неэквива-

лентных протона, обозначенных индексами (1) и (2). При низких температурах им отвечают два отдельных резонансных сигнала. При более высоких температурах частота заторможенного вращения вокруг связи C — N возрастает и становится больше, чем химический сдвиг между этими двумя линиями. В результате наблюдается их слияние (см. разд. 9.5.2). Поскольку непосредственное электронное окружение протонов NH (1) и NH (2) почти одинаково, то появление химического сдвига δ_{1-2} связано с тем, что межъядерные векторы $R_{ОН(1)}$ и $R_{ОН(2)}$ и соответствующие векторы R_{RN} различаются по величине и направлению.

Разность констант экранирования $\Delta\sigma_{12}$ протонов (1) и (2) определяется составляющей σ_{AB} в формуле (4.8), где В — электроны, локализованные на связях C = O и C — R. В формамиде заместителем R является атом водорода, и поскольку связь C — H аксиально симметрична, то для σ_H , σ_{CH} справедлива формула (4.11). Связь C = O не имеет оси симметрии, и σ_H , $\sigma_{C=O}$ следует определять по формуле (4.10). Итак, $\Delta\sigma_{12}$ определяется следующим выражением [39]:

$$\Delta\sigma_{12} = \frac{1}{3N_0} \left\{ \left[\frac{2\Delta\chi_1 - \Delta\chi_2 - \Delta\chi_1 \cdot 3 \cos^2 \theta_{01}}{R_{O1}^3} + \frac{\Delta\chi_{CH} (1 - 3 \cos^2 \theta_{H1})}{R_{H1}^3} \right] - \left[\frac{2\Delta\chi_1 - \Delta\chi_2 - \Delta\chi_1 \cdot 3 \cos^2 \theta_{02}}{R_{O2}^3} + \frac{\Delta\chi_{CH} (1 - 3 \cos^2 \theta_{H2})}{R_{H2}^3} \right] \right\}, \quad (4.12)$$

где $\Delta\chi_1$ и $\Delta\chi_2$ характеризуют связь $C=O$. Так как значения $\Delta\chi_1$ и $\Delta\chi_2$ неизвестны, то выражением (4.12) нельзя воспользоваться для вычисления $\Delta\sigma_{12}$. Нарасимхан и Роджерс [39] применили это выражение для определения $\Delta\chi_1$ и $\Delta\chi_2$, исходя из измеренной разности химических сдвигов, которую они приравнивали $\Delta\sigma_{12}$. Авторы предположили, что в ряду амидов и N-метиламидов значения трех главных компонент тензора χ связи $C=O$ не меняются. Для вычисления χ_{xx} , χ_{yy} и χ_{zz} связи $C=O$ они пользовались, кроме выражения (4.12), также аналогичным выражением для сдвига между сигналами N-метильных групп в N,N-диметилформамиде и средним значением восприимчивости

$$\chi_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}).$$

Две основные трудности, встречающиеся при таком способе расчета, состоят в следующем. Во-первых, невозможно однозначно выбрать знак разности химических сдвигов $\Delta\sigma_{12}$. Во-вторых, величины R_{01} и R_{02} зависят от положения наведенного магнитного диполя на связи $C=O$. Этот диполь, вероятно, следует помещать в центре тяжести заряда связи, положение которого зависит от таких свойств, как ионный характер и гибридизация орбиталей. Однако для связи $C=O$ в амидах эти параметры не определены. Нарасимхан и Роджерс вычислили главные восприимчивости связи $C=O$ для отрицательного и положительного $\Delta\sigma$, причем расчет производился для разных положений наведенного диполя на связи $C=O$, начиная с расстояния $0,81 \text{ \AA}$ от атома углерода с последующим смещением этой точки в сторону атома кислорода. Найденные таким способом значения компонент магнитной восприимчивости были использованы для расчета $\Delta\sigma$ для ацетамида и диметилацетамида. В результате было установлено, что положение диполя не влияет на $\Delta\sigma$ (при условии, что в процессе вычисления значений $\Delta\chi$ и $\Delta\sigma$ это положение не менялось). Даже если магнитный диполь поместить в центр атома кислорода, то и в этом случае не будет существенного расхождения с экспериментом. Вычисленные значения $\Delta\sigma$ для ацетамида и диметилацетамида представлены в табл. 4.8. Два значения $\Delta\chi_{C-H}$, приведенные в этой таблице, найдены Тийё и Ги [16] с применением разных волновых функций.

Таблица 4.8

ВНУТРЕННИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ДЛЯ АЦЕТАМИДА И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА, НАЙДЕННЫЕ ИСХОДЯ ИЗ ЗНАЧЕНИЙ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРА МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ, ВЫЧИСЛЕННЫХ ДЛЯ ФОРМАМИДА И ДИМЕТИЛФОРМАМИДА [39]

		$\Delta\chi_{C-H} \cdot 10^6$	$\Delta\sigma \cdot 10^6$		$\Delta\sigma_{\text{набл}} \cdot 10^6$
			$\Delta\sigma (-)$	$\Delta\sigma (+)$	
Ацетамид	{	+0,26	-0,163	0,310	—
		+0,49	-0,178	0,324	
Диметилацетамид	{	+0,26	-0,143	0,231	$\pm 0,221$
		+0,49	-0,153	0,241	

При сравнении вычисленных и экспериментальных значений $\Delta\sigma$ важно помнить, что измерения проводились для неразбавленных жидкостей, и, следовательно, полученные данные могут существенно отличаться от химических сдвигов для изолированных молекул. Для рассмотренных выше соединений следует ожидать дополнительных сдвигов за счет образования водородной связи, особенно для формамида и ацетамида, в которых наблюдаются явления, свидетельствующие о наличии в твердом состоянии сильной водородной свя-

зи [40]. Кроме того, при вычислении предполагается, что вся величина наблюдаемого химического сдвига обусловлена эффектом магнитной анизотропии, тогда как определенная доля сдвига для этих полярных молекул отвечает влиянию электрического поля, рассмотренному Бакингом (см. разд. 3.9).

4.4.2. Расчет внутренних химических сдвигов для насыщенных углеводородов и магнитная анизотропия связей C—C и C—H

Простейшим насыщенным углеводородом, в спектре которого наблюдается больше одного резонансного сигнала, является пропан $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$. Его спектр протонного резонанса [41] отвечает системе A_2B_6 с химическим сдвигом между двумя группами протонов $\delta = 0,44$ м. д. ($\Delta\sigma = 0,44 \cdot 10^{-6}$). Локальная компонента экранирования ($\sigma_{\text{HH}}^{\text{диа}} + \sigma_{\text{HH}}^{\text{пара}}$) для каждого протона пропана зависит от плотности заряда на соответствующей связи C—H. Если считать, что валентные орбитали всех атомов углерода имеют одинаковую гибридизацию, то ее значение можно вычислить с помощью простой молекулярной орбитали вида

$$\psi_{\text{C-H}} = N(\varphi_{\text{C}} + \lambda\varphi_{\text{H}}),$$

где λ — параметр, зависящий от распределения заряда на связи C—H. Принимается, что поскольку дипольный момент молекулы равен нулю, то для всех связей в пропане его значение одинаково. Таким образом, можно полагать, что для всех протонов пропана величина $\sigma_{\text{HH}} = (\sigma_{\text{HH}}^{\text{диа}} + \sigma_{\text{HH}}^{\text{пара}})$ почти одинакова и что наблюдаемая разница химических сдвигов обусловлена разницей составляющей σ_{HV} для протонов метильной и метиленовой групп [42]. В данном случае В означает электроны, локализованные на связях C—C и C—H. Поскольку электронное строение этих связей обладает аксиальной симметрией, то члены $\sigma_{\text{H,C-C}}$ и $\sigma_{\text{H,C-H}}$ можно вычислить по формуле (4.11). Исходя из размеров молекулы и учитывая быструю переориентацию метильных групп, Нарасимхан и Роджерс [42] нашли, что разность констант экранирования протонов метильной и метиленовой групп равна

$$\Delta\sigma_{\text{HV}} = 0,106\Delta\chi^{\text{C-C}} - 0,124\Delta\chi^{\text{C-H}}, \quad (4.13)$$

где $\Delta\sigma_{\text{HV}} = \sigma_{\text{CH}_3\text{В}} - \sigma_{\text{CH}_2\text{В}}$. Подставляя вычисленные Тийё [43] значения $\Delta\chi^{\text{C-C}} = 1,21 \cdot 10^{-6}$ и $\Delta\chi^{\text{C-H}} = 0,24 \cdot 10^{-6}$ или $1,50 \cdot 10^{-6}$, находим

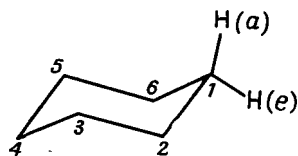
$$\Delta\sigma_{\text{HV}} = 0,098 \cdot 10^{-6} \quad (\Delta\chi^{\text{C-H}} = 0,24 \cdot 10^{-6})$$

$$\Delta\sigma_{\text{HV}} = -0,053 \cdot 10^{-6} \quad (\Delta\chi^{\text{C-H}} = 1,50 \cdot 10^{-6}).$$

Сравнение этих значений $\Delta\sigma_{\text{HV}}$ с наблюдаемым химическим сдвигом 0,44 м. д. заставляет предположить, что в действительности член $\Delta\sigma_{\text{HH}}$ не только отличен от нуля, но и вносит основной вклад в $\Delta\sigma$. Величину $\Delta\sigma_{\text{HH}}$ для пропана можно найти либо по зависимости химического сдвига от электроотрицательности атома X, установленной для соединений $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ [44, 45], либо по распределению электронного заряда в молекуле пропана, вычисленному Сандорфи [73]. Оба метода дают для $\Delta\sigma_{\text{HH}}$ близкие результаты: $0,317 \cdot 10^{-6}$ и $0,338 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Принимая $\Delta\sigma_{\text{HH}} = 0,338 \cdot 10^{-6}$ и $\Delta\sigma_{\text{HV}} = 0,098 \cdot 10^{-6}$, получаем расчетное значение разности констант экранирования $\Delta\sigma = 0,436 \cdot 10^{-6}$, которое великолепно согласуется с наблюдаемым сдвигом.

Если предположить, что наблюдаемый в спектре пропана химический сдвиг между сигналами от протонов метильной и метиленовой групп можно полностью отнести за счет влияния магнитной анизотропии связей C—C и C—H, то значение $\Delta\chi^{\text{C-C}}$, найденное по формуле (4.13), должно составлять $(4,3-5,6) \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Это значение $\Delta\chi^{\text{C-C}}$ значительно больше вычисленного Тийё [43], однако оно подтверждается также другими данными, например, химическим сдвигом между аксиальными и экваториальными протонами

в циклогексане [74]. При комнатной температуре спектр протонного резонанса циклогексана представляет собой синглетный сигнал, но с понижением температуры спектр приобретает вид, характерный для системы АВ [75] с разностью химических сдвигов 0,46 м. д. Этот химический сдвиг отвечает разности экранирования протонов, находящихся в аксиальном и экваториальном положениях «кресловидной» конформации молекулы циклогексана



Распределение заряда и степень гибридизации должны быть одинаковы для всех связей С — Н, и поэтому всю наблюдаемую величину химического сдвига можно отнести влиянию анизотропии связей С — С и С — Н. Связи С₁ — С₆, С₁ — С₂ и экваториальные связи С — Н при атомах С₂ и С₆ имеют одинаковую ориентацию относительно протонов Н (а) и Н (е), и таким образом, не вносят вклада в разность констант экранирования $\Delta\sigma_{ae}$. Пренебрегая влиянием электронов, удаленных от Н (а) и Н (е) более чем на три связи, будем полагать, что основной вклад в $\Delta\sigma_{ae}$ обусловлен магнитной анизотропией связей С₂ — С₃, С₅ — С₆ и аксиальных связей С — Н при атомах С₂ и С₆. При условии, что $r_{C-C} = 1,54 \text{ \AA}$ и $r_{C-H} = 1,10 \text{ \AA}$, что валентные углы имеют тетраэдрические значения и что наведенный диполь связи С — С находится в середине связи, а диполь связи С — Н отстоит на 0,77 $\text{\AA}$ от атома углерода, получаем следующее соотношение [74]:

$$\Delta\sigma_{ae} = 0,1073 (\Delta\chi^{C-C} - \Delta\chi^{C-H}).$$

Приравнявая $\Delta\sigma_{ae}$ наблюдаемому для циклогексана сдвигу 0,46 м. д., получаем, что $(\Delta\chi^{C-C} - \Delta\chi^{C-H}) = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Аналогичные вычисления для молекулы изобутана [74] дают $4,15 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Обе эти величины согласуются со значением, вычисленным по разности химических сдвигов в пропане.

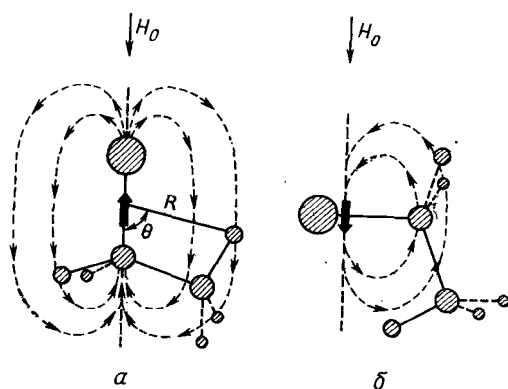
Машер [46] вычислил $\Delta\chi^{C-C}$, исходя из химического сдвига между сигналами аксиальных и экваториальных протонов для ряда производных циклогексанола и декалола. Найденное им значение $\Delta\chi^{C-C} = (5,0 \pm 0,6) \times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$ находится в превосходном согласии с результатами вычислений для циклогексана, пропана и изобутана. Однако, поскольку молекулы циклогексанола и декалола содержат полярные группы, возможно, что на их химический сдвиг существенное влияние оказывает электрическое поле этих групп [76, 77].

4.4.3. Химические сдвиги для соединений типа AlkX и магнитная анизотропия связи С — Х

Характер зависимости константы экранирования протонов в молекулах типа CH_3X и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ от природы заместителя Х определяется составляющими σ_{HH} и $\sigma_{\text{H,CH}}$. Величина σ_{HH} линейно уменьшается с ростом электроотрицательности Х, а $\sigma_{\text{H,CH}}$ зависит от магнитной анизотропии связи С — Х и от геометрии молекулы. Если следить за изменением химического сдвига для CH_3X и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ при изменении электроотрицательности Х, то можно произвести относительную оценку вкладов, вносимых σ_{HH} и $\sigma_{\text{H,CH}}$ в экранирование протонов метильной и метиленовой групп. В табл. 10.2 приведены химические сдвиги для протонов групп CH_3 и CH_2 ряда газообразных алкильных производных относительно газообразного метана в качестве внутреннего

эталона [45]. На рис. 10.2 и 10.4 показана зависимость этих сдвигов от электроотрицательности X [47]. Для X = H, C, N, O и F соблюдается линейное соответствие между химическим сдвигом и электроотрицательностью; в случае X = Cl, Br, I и S наблюдается отклонение от прямой зависимости. Величина отклонения для протонов метильных и метиленовых групп соединений CH_3X и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ возрастает в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, S, причем все отклонения имеют отрицательный знак¹⁾.

Величину и знак $\sigma_{\text{H,сх}}$ можно найти путем рассмотрения токов, наведенных в облаке электронов, которые локализованы на связи C—X [45]. Рассмотрим изображенную на рис. 4.2 молекулу $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$, где X — тяжелый



Р и с. 4.2. Наведенное магнитное поле в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ [45].

а — связь C—X ориентирована вдоль внешнего поля H_0 ; б — связь C—X ориентирована перпендикулярно направлению поля H_0 .

атом. Если внешнее поле H_0 направлено вдоль связи C—X (рис. 4.2, а), то возбуждается свободная диамагнитная циркуляция электронов относительно оси связи и, следовательно, возникает наведенный магнитный дипольный момент, направленный навстречу H_0 . При этом направление вторичного магнитного поля в местах, где находятся протоны метильной и метиленовой групп, совпадает с направлением H_0 . Если ось связи C—X ориентирована перпендикулярно направлению поля H_0 (рис. 4.2, б), то электроны не могут свободно циркулировать относительно направления H_0 , т. е. наряду с диамагнитной появляется па-

рамагнитная составляющая наведенного диполя. Этот парамагнитный диполь (рис. 4.2, б) создает в месте расположения протонов поле, направленное навстречу H_0 . Поскольку, однако, величина парамагнитного диполя меньше, чем диамагнитного, то как при перпендикулярной, так и при параллельной ориентации поля H_0 и связи C—X следует ожидать уменьшения константы экранирования α - и β -протонов.

Величина $\sigma_{\text{H,сх}}$ определяется соотношением (4.11); она была вычислена Мак-Коннеллом [38] для X-атомов галогена. Мак-Коннелл предположил, что $\Delta\chi$ составляет 20% от значения восприимчивости отрицательных ионов галогенов, и помещал наведенный диполь в центр атома X. В результате было найдено, что $\sigma_{\text{H,сх}}$ для X = F, Cl, Br, I составляет $\pm 0,1 \cdot 10^{-6}$, $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$, $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$, $\pm 0,4 \cdot 10^{-6}$ соответственно. Отклонения на рис. 10.2 имеют значительно более высокое значение; например, для $\sigma_{\text{H,Cl}}$ имеем $-1,5 \cdot 10^{-6}$ [45]. Несоответствие может быть результатом того, что при вычислении $\sigma_{\text{H,сх}}$ наведенный диполь был помещен в центр атома галогена.

Еще более серьезное расхождение между экспериментальными и вычисленными значениями констант экранирования наблюдается при рассмотрении химических сдвигов для ядер C^{13} в соединениях CH_3X и $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ [45]. Зависимость химического сдвига от электроотрицательности X показана на рис. 12.15 и 12.16. Снова для галогенов наблюдаются значительные отклонения от линейной корреляции, но константы экранирования ядра $\alpha\text{-C}^{13}$ в соединениях CH_3X и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ имеют более высокое значение, чем следовало бы ожидать. Отсюда следует, что $\sigma_{\alpha\text{C,сх}}$ имеет положительное значение, тогда как для ядра $\beta\text{-C}^{13}$ в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ величина $\sigma_{\beta\text{C,сх}}$ имеет отрицательное значение. Эти эксперимен-

¹⁾ Экранирование ядер в моногалогенопроизводных метана и этана подвержено влиянию внутримолекулярного дисперсионного эффекта, который обуславливает смещение сигнала в сторону слабого поля [100].— Прим. ред.

тальные факты удовлетворительно объясняются моделью наведенного диполя. На рис. 4.2 показано, что вторичное поле в месте, где находится ядро α -С, имеет противоположное направление по сравнению с полем вблизи ядра β -С и протонов. Если отклонение от прямой зависимости (см. рис. 12.15) было бы обусловлено только магнитной анизотропией связи С — Х, то вычисленное значение $\sigma_{\text{C,CI}}$ для CH_3I составило бы $54 \cdot 10^{-6}$. Ядро β -С в $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$ и протоны в CH_3X занимают относительно атома Х почти одинаковое положение. Следовательно, значения $\sigma_{\text{H,CH}}$ и $\sigma_{\beta\text{C,CH}}$ для этих ядер должны быть одинаковы, если учесть, что эти составляющие константы экранирования зависят только от магнитной анизотропии связи С — Х и параметров θ_X и R в формуле (4.11). В действительности эти величины имеют разные значения, например:

$$\sigma_{\beta\text{C,CI}} = 18 \cdot 10^{-6} (\beta\text{-C в } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}),$$

$$\sigma_{\text{H,CI}} = 1,5 \cdot 10^{-6} (\text{H в } \text{CH}_3\text{I}).$$

Отсюда следует, что химический сдвиг для молекул CH_3X и $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ (Х — атом галогена) в основном определяется не магнитной анизотропией, а другими важными факторами.

Значительный вклад в экранирование ядер C^{13} в соединениях, содержащих связи С — Х, может быть обусловлен влиянием постоянного и наведенного электрических дипольных моментов молекулы. Бакингом показал, что на константу экранирования ядра в связи Х — Y влияют компоненты поля E_z , направленная вдоль связи, и квадрат полного электрического поля E^2 в месте, где находится ядро:

$$\sigma_E = -AE_z - BE^2. \quad (4.13a)$$

Кроме электрического поля, создаваемого постоянными дипольными моментами в молекуле, в величину E^2 вносят вклад вандерваальсовы взаимодействия между атомами (см. разд. 3.9 и 3.10). Зависящие от времени дипольные моменты атомов обуславливают отличное от нуля значение среднего квадрата электрического поля $\langle E^2 \rangle$, величина которого на расстоянии r определяется приближенным соотношением

$$\langle E^2 \rangle = \frac{3\alpha I}{r^6}, \quad (4.14)$$

где α — электронная поляризуемость атома, а I — первый ионизационный потенциал. Значения A и B в формуле (4.13a) зависят от природы атома и его окружения. Для водорода в углеводородах $A \simeq +2 \cdot 10^{-12}$, $B \simeq +1 \cdot 10^{-18}$. Для других ядер величины A и B могут быть значительно больше, но B всегда имеет положительный знак, тогда как знак A может быть любым. Значения A и B для C^{13} еще не определены, но наблюдаемые смещения резонансных сигналов от C^{13} под влиянием растворителя показывают, что важным фактором для экранирования C^{13} является эффект электрического поля [92].

4.4.4. Разность химических сдвигов F^{19} для перфторциклогексана

Разность химических сдвигов между сигналами от аксиальных и экваториальных протонов циклогексана составляет 0,46 м. д. и объясняется влиянием диамагнитной анизотропии связей С — С и С — Н. Однако разность химических сдвигов $\Delta\sigma_{ae}$ для ядер F^{19} перфторциклогексана, равную $\pm 18,2$ м. д., невозможно полностью отнести за счет диамагнитной анизотропии связей С — F и С — С. Вклад этого эффекта в $\Delta\sigma_{ae}$ едва ли может превышать 0,46 м. д. Эмсли [93] показал, что наблюдаемое большее значение $\Delta\sigma_{ae}$ можно объяснить, если рассмотреть значения E_z , E^2 и $\langle E^2 \rangle$ электрического поля вблизи аксиальных и экваториальных ядер F^{19} , обусловленного полярными связями С — F и поляризуемостью электронов в связях С — F и С — С. Значение проекции вектора электрического поля E_z на направление связи

C—F и значение квадрата полного поля, созданного постоянными дипольными моментами связей в месте, где находится ядро F^{19} , были вычислены в предположении, что каждая связь C—F имеет дипольный момент 1,4 *дебай*, расположенный в центре связи. При этом принимали, что молекула перфторциклогексана имеет конформацию «кресла», что длины связей равны

$$C-F = 1,32 \text{ \AA},$$

$$C-C = 1,55 \text{ \AA}$$

и что все углы тетраэдрические. При вычислении $\langle E^2 \rangle$, обусловленного электронами связей C—F и C—C, в формуле (4.14) были использованы следующие значения α и I [88, 89]:

$$\alpha_{C-F} = 0,683 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

$$\alpha_{C-C} = 0,58 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3,$$

$$I_{C-F} = 28,5 \cdot 10^{-12} \text{ эрг},$$

$$I_{C-C} = 18,03 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}.$$

Значение r принималось равным расстоянию между ядром F^{19} и серединой рассматриваемой связи. Вычисленные значения ΔE_z , ΔE^2 и $\Delta \langle E^2 \rangle$ равны соответственно

$$\Delta E_z = E_z(a) - E_z(e) = -0,0484 \cdot 10^6 \text{ эл.-ст. ед.},$$

$$\Delta E^2 = E^2(a) - E^2(e) = 0,0933 \cdot 10^{12} \text{ эл.-ст. ед.},$$

$$\Delta \langle E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle(a) - \langle E^2 \rangle(e) = 0,3033 \cdot 10^{12} \text{ эл.-ст. ед.}$$

Подставляя эти значения в выражение (4.13а), находим

$$\Delta \sigma_{ae} = (-0,0484 \cdot 10^6) A - (0,4266 \cdot 10^{12}) B. \quad (4.15)$$

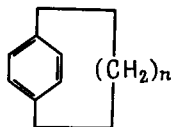
Экспериментальные исследования зависимости химического сдвига F^{19} для фторсодержащих соединений от давления позволяют сделать вывод, что A имеет отрицательное значение порядка $-10 \cdot 10^{-12}$, а B — положительное порядка $(10 \div 40) \cdot 10^{-18}$. Если пользоваться значениями A и B , найденными для CHF_3 [94] ($-10 \cdot 10^{-12}$ и $+15 \cdot 10^{-18}$ соответственно), то по формуле (4.15) $\Delta \sigma_{ae} = -7,88 \cdot 10^{-6}$. При этом остается необъясненным сдвиг еще на $-10,3$ м. д. С другой стороны, если считать, что вся величина наблюдаемого сдвига $-18,2$ м. д. обусловлена эффектом диамагнитной анизотропии и электрического поля, то, принимая $A = -10 \cdot 10^{-12}$, получаем из выражения (4.13а) вполне разумное значение $B = +44,9 \cdot 10^{-18}$.

4.5. Химические сдвиги протонов в ароматических молекулах

Основной особенностью константы экранирования протонов бензола является ее значительное отличие от константы экранирования протонов этилена. Сигнал протонного резонанса бензола смещен относительно сигнала этилена на 1,5 м. д. в сторону слабого поля. Вклад, вносимый в константу экранирования σ_H циркуляцией электронов, локализованных на атомах водорода, зависит от характера гибридизации связи C—H и поэтому в обоих случаях должен быть примерно одинаковым. Влияние анизотропии магнитной восприимчивости связей C—C и C—H в этих двух молекулах будет различным, однако величина этого вклада в $\Delta \sigma_H$ невелика; кроме того, его можно в значительной степени исключить, сравнивая экранирование протонов бензольного кольца и этиленовых протонов циклогексана-1,3, для которых разность химических сдвигов равна 1,48 м. д. Эта разность химических сдвигов, по-видимому, обусловлена делокализацией π -электронов бензольного кольца, которые в присутствии внешнего магнитного поля, направленного

вдоль гексагональной оси молекулы, свободно движутся по замкнутому контуру (см. разд. 3.8).

Наведенный ток в бензоле создает вторичное магнитное поле, которое внутри контура с током ослабляет напряженность внешнего поля, а вне контура увеличивает напряженность поля. Этот эффект можно рассмотреть на примере химических сдвигов метиленовых протонов 1,4-полиметилбензолов



В соединениях с небольшим значением n протоны групп CH_2 расположены непосредственно над плоскостью ароматического цикла, т. е. в пространстве, где наведенный кольцевой ток обуславливает увеличение экранирования. Например, в 1,4-полиметилбензолах с $n = 10$ и 12 сигналы групп CH_2 , находящихся в центре полиметиленовой цепи, смещены на 6,50 и 6,30 м. д. в сторону более сильного поля относительно бензола, тогда как в спектре 1,2-гексаметиленбензола сигнал наиболее удаленных от бензольного кольца групп CH_2 смещен только на 5,8 м. д. в сторону сильного поля. Эта область характерна для метиленовых групп в насыщенных циклических углеводородах. Сигналы групп $\alpha\text{-CH}_2$ 1,4-полиметилбензолов находятся в той же области поля, что и сигнал группы CH_2 этилбензола, — факт, свидетельствующий о том, что наведенный кольцевой ток в одинаковой степени уменьшает экранирование протонов CH_2 в обоих соединениях.

Величину сдвига для бензола, отвечающую кольцевому току, можно вычислить с помощью чисто классической модели (см. разд. 3.8), согласно которой π -электроны рассматриваются как движущиеся по двум круговым контурам, расположенным над и под плоскостью атомов углерода¹⁾. Радиус контуров принимается равным длине связи $\text{C} - \text{C}$ (1,39 Å), а расстояние между ними 1,28 Å. Пользуясь этими значениями, Джонсон и Бови [48] с помощью выражения (3.83) вычислили обусловленный кольцевым током химический сдвиг для протона, находящегося в произвольном положении относительно бензольного кольца; полученные ими результаты приведены в приложении II.

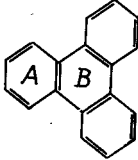
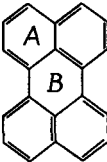
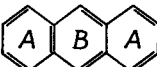
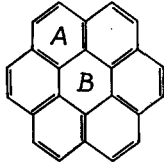
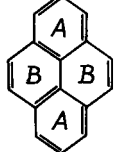
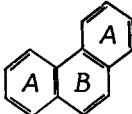
4.5.1. Полициклические ароматические углеводороды

При первой попытке вычислить эффект кольцевых токов для полициклических ароматических углеводородов исходили из предположения о том, что сила тока, индуцированного в каждом шестичленном кольце, равна силе тока в бензоле [49]. Суммарное влияние токов определялось по методу точечного диполя Попла (см. разд. 3.8). Поскольку спектры этих соединений получены для неразбавленных жидкостей, то наблюдаемые химические сдвиги не соответствуют значениям для изолированных молекул, так как на эти сдвиги могут оказывать значительное влияние межмолекулярные взаимодействия. Впоследствии Джонатан, Гордон и Дейли [50] исследовали некоторые соединения в разбавленных растворах в CCl_4 или CS_2 и определили химические сдвиги относительно бензола. Они также вычислили для этих соединений сдвиги, обусловленные кольцевыми токами. Сила тока в каждом шестичленном цикле определена методом молекулярных орбиталей Попла (см. разд. 3.8), и затем для ароматических протонов с помощью таблиц Джонсона и Бови (приложение II) найдены сдвиги за счет кольцевых токов.

¹⁾ Анализ основных способов оценки влияния π -тока на экранирование ядер в ароматических молекулах см. в работе Дейли [101]. — Прим. ред.

В табл. 4.9 приведены значения токов, найденные методом МО. Эти результаты показывают, что предположение о равенстве токов во всех шестичленных циклах полициклических углеводородов является довольно грубым приближением.

Таблица 4.9
ВЫЧИСЛЕННЫЕ (ОТНОСИТЕЛЬНО БЕНЗОЛА) ЗНАЧЕНИЯ СИЛЫ КОЛЬЦЕВЫХ ТОКОВ [50]

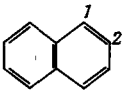
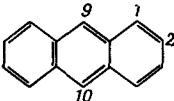
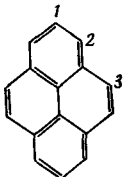
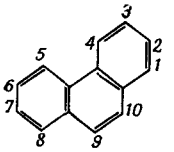
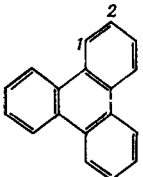
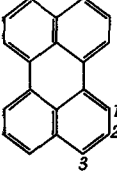
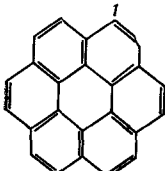
Молекула	Кольцо	Сила тока I	Молекула	Кольцо	Сила тока I
	A	1,000		A B	1,111 0,747
	A	1,093		A B	0,979 0,247
	A B	1,085 1,280		A B	1,460 1,038
	A B	1,329 0,964			
	A B	1,133 0,975			

В табл. 4.10 представлены экспериментальные и вычисленные химические сдвиги (относительно бензола), обусловленные влиянием кольцевого тока. В основном при составлении таблицы были использованы данные Джонатана и др. [50], а при отсутствии таких данных — результаты ранних работ Бернштейна, Шнейдера и Попла [49]. Как видно из табл. 4.10, вычисленные значения сдвигов для полициклических ароматических молекул правильно отражают последовательность наблюдаемых сигналов, но при этом вычисленные сдвиги систематически превышают измеренные примерно на 0,5 м. д. Довольно неожиданно, что наиболее точное совпадение отмечается для протонов, находящихся в положениях, где существенное значение приобретает стерический фактор. Например, в фенантрене для положений 4,5 разность $\sigma_{\text{вычисл}}^{\text{л}} - \sigma_{\text{эксп}}^{\text{л}}$ составляет всего —0,06 м. д. В этом случае стерический эффект для атомов водорода 4 и 5 обуславливает уменьшение экранирования протонов, во-первых, вследствие сильного вандерваальсова взаимодействия и, во-вторых, за счет нарушения копланарности молекулы. Рид [51] вычислил, что для фенантрена сдвиг, обусловленный вандерваальсовым взаимодействием, составляет около 0,5 м. д.¹⁾

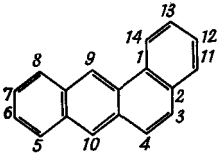
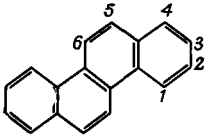
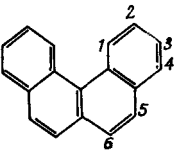
¹⁾ О влиянии стерического взаимодействия химически несвязанных атомов на экранирование протонов см. также в [106]. — Прим. ред.

Таблица 4.10

СДВИГИ (ОТНОСИТЕЛЬНО БЕНЗОЛА), ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ВЛИЯНИЕМ КОЛЬЦЕВЫХ ТОКОВ
В ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Молекула	Положение протона	$\sigma_{\pi}^{\text{эксп}}$, м.д.	$\sigma_{\pi}^{\text{вычисл'}}$ м.д.	Литература
	1 2	0,54 0,19	0,85 0,42	50
	1 2 9,10	0,64 0,12 1,04	1,14 0,55 1,83	50
	1 2 3	0,72 0,89 0,79	1,12 1,55 1,40	50
	9,10 4,5 3,6 2,7 1,8	0,44 1,44 0,16—0,73	0,99 1,38 0,61 0,56 0,99	50
	1 2	1,29 0,34	1,34 0,91	50
	1 2 3	0,82 0,14 0,33	1,03 0,50 0,84	50
	1	1,57	2,74	50

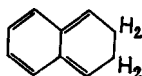
Продолжение табл. 4.10

Молекула	Положение протона	$\sigma_{\text{эксп}}^{\pi}$, м.д.	$\sigma_{\text{вычисл}}^{\pi}$, м.д.	Литература
	3	}	0,93	49
	4		1,03	
	5		0,84	
	6	}	0,35	
	7		0,37	
	8		0,91	
	9	}	1,82	
	10		1,34	
	11		0,79	
	12	}	0,36	
	13		0,43	
	14		1,45	
	1	}	1,35	
	6		1,45	49
	2	}	0,42	
	3		0,36	
	4		0,80	
	5		0,98	
	1	}	2,61	49
	2		0,90	
	3		0,40	
	4	}	0,81	
	5		0,95	
	6		0,99	

Наиболее значительные расхождения между теоретическими и экспериментальными результатами наблюдаются для протонов, находящихся в циклах, с которыми связаны два или несколько бензольных колец, а также для протонов, для которых стерический фактор отсутствует. Например, для положений 9 и 10 в антрацене разность $\sigma_{\text{вычисл}} - \sigma_{\text{эксп}} = + 0,79$ м. д., а для протонов в коронене $\sigma_{\text{вычисл}} - \sigma_{\text{эксп}} = + 1,17$ м. д. Один из методов улучшения соответствия между теорией и экспериментом состоит в варьировании расстояния r между контурами с током, расположенными над и под плоскостью бензольного кольца. Джонсон и Бови [48] изменяли величину r , добиваясь точного совпадения наблюдаемого и теоретического сдвигов между протонами в бензоле и этиленовыми протонами в циклогексадиене-1,3. Джонатан и др. [50] подбирали величины r по совпадению сдвига между протонами бензола и нафталина. На рис. 4.3 представлено изменение сдвига, обусловленного действием кольцевых токов, для бензола и α -, β -протонов нафталина в зависимости от расстояния между контурами с током. При условии совпадения вычисленного и экспериментального значений экранирования α -протонов r должно составлять $2,09 \text{ \AA}$; однако при таком r вычисленный сдвиг для бензола равен всего $0,5$ м. д. Соответствие между $\sigma_{\text{вычисл}}$ и $\sigma_{\text{эксп}}$ для β -протонов требует, чтобы r было равно $2,78 \text{ \AA}$, что отвечает уменьшению $\sigma_{\text{вычисл}}$ для бензола почти до нуля.

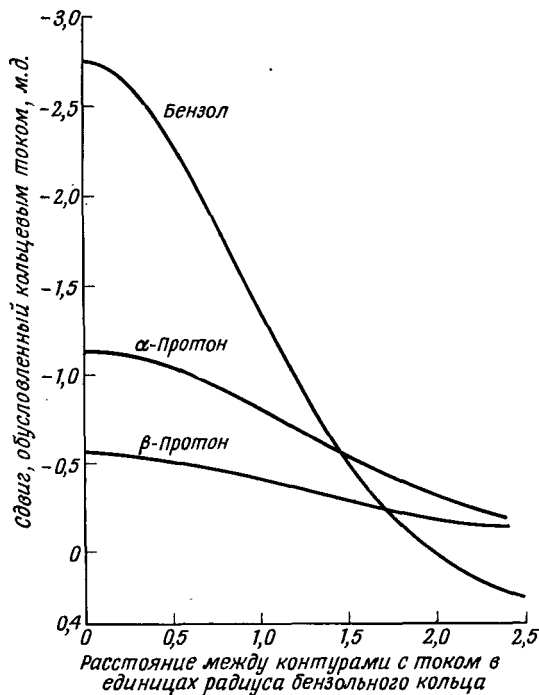
Значительное различие в величинах $\sigma_{\text{вычисл}}$ и $\sigma_{\text{эксп}}$, по-видимому, означает, что наблюдаемые сдвиги для протонов полициклических ароматических соединений не определяются целиком эффектом кольцевого тока. Сдвиг, обусловленный влиянием кольцевых токов в нафталине, можно определить

экспериментально, если сравнить химические сдвиги для нафталина и 1,2-дигидронафталина



Джонатан и др. [50] показали, что в конденсированных ароматических системах сдвиг, отвечающий разности анизотропии ближайшего окружения, составляет не более 0,05 м. д.

Более точные расчеты кольцевых токов проведены Холлом [52—54] методом самосогласованного поля (ССП) в рамках теории молекулярных орбиталей для ароматических систем, тогда как Поппл и Мак-Уини пользовались методом



Р и с. 4.3. Теоретические значения сдвигов, обусловленных кольцевыми токами, для α - и β -протонов нафталина (относительно бензола) и абсолютный сдвиг для бензола, также обусловленный кольцевым током [50].

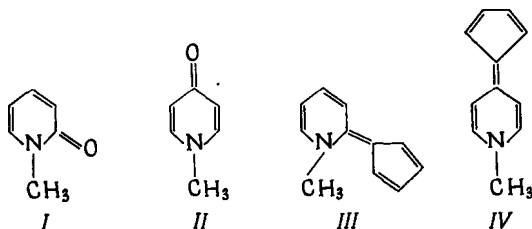
Хюккеля. Хотя метод ССП в применении к альтернантным углеводородам дает лучшие результаты, все же между $\sigma_{\text{вычисл}}$ и $\sigma_{\text{эксп}}$ по-прежнему остается значительное несоответствие. В табл. 4.11 сопоставлены результаты расчетов для нафталина по методу Хюккеля и методу ССП [52].

Таблица 4.11
ЗНАЧЕНИЯ СДВИГОВ (ОТНОСИТЕЛЬНО БЕНЗОЛА),
ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ВЛИЯНИЕМ КОЛЬЦЕВЫХ ТОКОВ,
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ДЛЯ НАФТАЛИНА МЕТОДАМИ
ХЮККЕЛЯ И ССП

Положение протона	$\sigma_{\text{вычисл}}$, м. д.		$\sigma_{\text{эксп}}$, м. д. [50]
	метод Хюккеля	метод ССП	
1	0,78	0,72	0,54
2	0,44	0,37	0,19

4.5.2. Гетероциклические ароматические молекулы

Рассмотренные выше молекулы с кольцевыми токами представляют собой альтернантные углеводороды с одинаковыми π -электронными плотностями заряда на атомах углерода. При введении гетероатома в кольцо происходит поляризация углеродных σ -связей, что вызывает нарушение распределения плотности заряда π -электронов на атомах углерода. Расчеты, выполненные Холлом и др. [52] методом ССП, привели к результатам, которые существенно отличаются от результатов метода Хюккеля. Следует заметить, что применение метода Хюккеля приводит, как правило, к завышенным значениям силы кольцевого тока. Результаты вычисления кольцевых токов в четырех молекулах



методами Хюккеля и ССП приведены в табл. 4.12. При расчете принимали, что кольца представляют собой правильные многоугольники со стороной 1,40 Å, что длина связей C—H составляет 1,09 Å и что резонансные интегралы имеют такие же значения, как в бензоле. Поскольку значения кулоновских интегралов для атомных $2p\pi$ -орбиталей азота и кислорода неизвестны, то расчеты проводились для нескольких значений этих параметров (h_N и h_O в табл. 4.12).

Таблица 4.12

ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СИЛЫ КОЛЬЦЕВЫХ ТОКОВ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ I—IV (ОТНОСИТЕЛЬНО БЕНЗОЛА)

Параметры ^a		I		II		III		IV	
h_N	h_O	метод Хюккеля	ССП	метод Хюккеля	метод ССП	метод Хюккеля	метод ССП	метод Хюккеля	метод ССП
1,02	0,19	0,52	0,33	0,53	0,18			0,83	0,44
1,02	0,49	0,64	0,49 [16]	0,65	0,37				
1,02	0,79	0,71	0,62 [13]	0,73	0,52				
1,52	0,19	0,42	0,24	0,44	0,14	0,74	0,42	0,75	0,34
1,52	0,49	0,55	0,37 [13]	0,56	0,29				
1,52	0,79	0,63	0,48 [11]	0,64	0,41				
2,02	0,19	0,34	0,16	0,36	0,11	0,65	0,31	0,67	0,26
2,02	0,49	0,47	0,28 [12]	0,48	0,23				
2,02	0,79	0,55	0,38 [10]	0,56	0,33				

^a $h_{N(O)} = (\alpha_{N(O)} - \alpha_C)/\beta$.

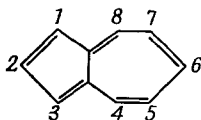
Экспериментальные данные для этих соединений [54] свидетельствуют о том, что сила кольцевых токов подчиняется следующим соотношениям:

$$I > II, \quad III > IV, \quad III > I,$$

что согласуется с результатами, полученными методом ССП, и не согласуется с результатами, полученными по методу Хюккеля.

4.5.3. Азулен

Для расчета кольцевого тока в неальтернантном углеводороде азулене



применялись как простые классические методы, так и МО-теория Попла, Мак-Уини и Холла.

В реальном спектре азулена сигналы протонов пятичленного кольца находятся в области более слабого поля, чем сигналы протонов семичленного кольца; причем сигнал протона в положении 2 пятичленного кольца находится в области более слабого поля, чем сигналы протонов в положениях 1 и 3. Результаты расчета предсказывают обратное, а именно: протоны в положениях 1 и 3 экранированы слабее, чем в положении 2 (см. результаты Холла и Хардисона [52], приведенные в табл. 4.13).

Таблица 4.13
ЗНАЧЕНИЯ СДВИГОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ
КОЛЬЦЕВЫМИ ТОКАМИ ДЛЯ АЗУЛЕНА
(ОТНОСИТЕЛЬНО БЕНЗОЛА) [52]

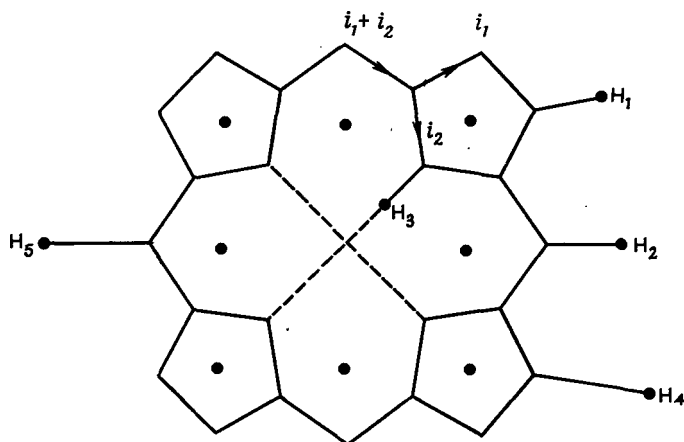
Положение протона	Значения сдвига, м. д.	
	вычисленный	эксперименталь- ный [79]
2	1,37	1,04
1,3	1,23	1,37
4,8	1,32	1,61
5,7	1,18	0,82
6	1,16	1,11

Серьезные расхождения между теорией и экспериментом в случае азулена отчасти можно объяснить несостоятельностью предположения об одинаковой гибридизации углеродных атомов в пяти- и семичленном кольцах [54], но главная причина таких расхождений заключается в неравномерном распределении плотности зарядов π -электронов на атомах углерода азулена [83] (см. разд. 4.5.5).

4.5.4. Порфирины

В молекуле порфирина (рис. 4.4) имеется длинный замкнутый контур, образованный сопряженными связями. Экспериментально показано, что сигналы некоторых протонов соединений такого типа испытывают весьма значительные сдвиги под влиянием кольцевых токов. Сигнал от периферийных протонов H_1 , H_2 , H_4 и H_5 смещен в сторону слабого поля на 2,7 м. д. относительно бензола, тогда как сигнал протона группы $N-H$ смещен на +3,89 м. д. в сторону более сильного поля относительно тетраметилсилана [55]. Сравнивая химические сдвиги для протонов групп NH порфирина и пиррола, можно заключить, что кольцевой ток обуславливает смещение в сторону сильного поля на 11 м. д. [56]. Расчет по модели кольцевого тока с восемнадцатью электронами, циркулирующими по контуру радиусом 3,3 Å, приводит к значению сдвига, примерно в два раза превосходящему наблюдаемое смещение, и, кроме того, не объясняет различие в экранировании мезо- и β -протонов.

Абрагам [56] вычислил сдвиги за счет кольцевых токов, пользуясь теорией Полинга о диамагнитной анизотропии ароматических молекул [57] (см. разд. 3.8). В этой теории э. д. с., наведенная в контуре, пропорциональна площади



Р и с. 4.4. Геометрическая модель молекулы порфирина (в масштабе) [56].

этого контура, а сопротивление контура пропорционально числу связей. Рассматривая кольцо порфирина как состоящее из четырех циклов пиррола и большого внутреннего кольца, находим [56]:

$$\text{э. д. с. в пирроле} = KT = R(3i_1 - 2i_2),$$

$$\text{э. д. с. во внутреннем кольце} = KS = R[8(i_1 + i_2) + 8i_2]$$

и

$$\text{э. д. с. в бензоле} = KS_6 = R(6i_6),$$

где T , S и S_6 — площади циклов, K — константа, i_6 — сила кольцевого тока в бензоле. Полагая, что связи $C-C$ и $C-N$ имеют одинаковое сопротивление, и решая эти уравнения с учетом размеров молекул порфирина и бензола, находим силу токов

$$i_1 = 1,91i_6, \quad i_2 = 0,89i_6.$$

Напряженность эффективного магнитного поля в месте, где находятся протоны, определяли следующим путем. Сдвиги для периферийных протонов H_1 , H_2 , H_4 и H_5 были вычислены с помощью модели наведенного диполя Попла с учетом токов в кольцах пиррола и в четырех шестиугольниках (площадь $S/4$, сила тока $i_1 + i_2$). Влияние тока в кольцах пиррола на экранирование протонов групп $N-H$ вычисляли в дипольном приближении, но влияние тока в большом внутреннем кольце (площадь S) вычисляли методом Уо и Фессендена с помощью таблиц Джонсона и Бови (см. приложение II). Ток в кольце S рассматривался, как и для бензола, разделенным между двумя контурами (над и под плоскостью кольца); радиус контура $r = 2,81 \text{ \AA}$ определен по площади $S = \pi r^2$. Поле внутри кольца в точке p , лежащей в плоскости молекулы, находили по значению p/r из таблиц Джонсона и Бови для бензола, а затем вносили поправку на различие в размерах колец и токов в порфирине и бензоле. Результаты расчетов приведены в табл. 4.14. Сопоставление с экспериментальными данными показывает, что вычисленные сдвиги примерно на 50% больше измеренных. До некоторой степени это расхождение отражает большое число сделанных при расчете допущений, а также является следствием приближенного характера классической модели [56].

Таблица 4.14

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ДЛЯ ПРОТОНОВ ПОРФИРИНА, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ
КОЛЬЦЕВЫМИ ТОКАМИ [56]

	β-Протоны (H ₁)		Мезо-протоны (H ₂)		Протоны групп N—H (H ₃)		β-Метильные группы (H ₄)		Мезо-метильные группы (H ₅)	
	R, Å	δ, м. д.	R, Å	δ, м. д.	R, Å	δ, м. д.	R, Å	δ, м. д.	R, Å	δ, м. д.
Вклад от колец пиррола	2,30	2,33	3,25	0,83	2,16	2,81	3,15	0,91	3,90	0,48
	5,24	0,20	3,25	0,83	3,25	0,83	5,74	0,15	3,90	0,48
	6,70	0,09	7,15	0,08	3,25	0,83	7,55	0,07	7,96	0,06
	8,16	0,05	7,15	0,08	4,06	0,43	8,95	0,04	7,96	0,06
Вклад от шестиугольных колец	3,46	1,88	2,50	4,97			4,15	1,09	3,35	2,07
	4,50	0,85	5,05	0,60			5,32	0,51	5,85	0,39
	6,43	0,30	5,05	0,60			7,10	0,22	5,85	0,39
	7,04	0,21	6,70	0,26			7,85	0,16	7,57	0,19
Вклад от большого кольца					—21,2					
Суммарный сдвиг		5,91		8,25	—16,3			3,15		4,31
Вычисленное значение сдвига $\times \frac{2}{3}$		3,9		5,5	—10,9			2,1		2,9
Экспериментальное значение сдвига		4,2		5,5	—11,0			1,8		2,9

4.5.5. Химический сдвиг и плотность заряда в ароматических молекулах

Введение в бензольное кольцо заместителя вызывает изменение констант экранирования протонов в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях по сравнению с незамещенным бензолом. Электроноакцепторные группы уменьшают константы экранирования, т. е. сигналы *орто*-, *мета*- и *пара*-протонов смещаются в сторону более слабого поля относительно сигнала от бензола. Электронодонорные заместители вызывают смещение сигнала в сторону более сильного поля. Изменение химического сдвига рассматривают как следствие изменения плотности $\Delta\rho$ заряда π -электронов на атомах углерода (см. разд. 10.12.7), причем полагают, что наблюдаемый сдвиг δ прямо пропорционален $\Delta\rho$ [81—83] ¹⁾:

$$\delta = k\Delta\rho. \quad (4.16)$$

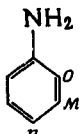
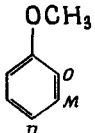
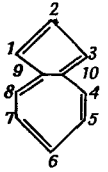
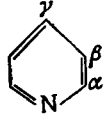
Наблюдаемое значение сдвига обусловлено не только изменением ρ , так как существенное влияние могут оказывать магнитная анизотропия заместителя, постоянный и наведенный электрические моменты, межмолекулярные ассоциации и эффект растворителя. Соотношение (4.16) справедливо также для ароматических ионов и неальтернантных ароматических молекул, однако в этом случае в наблюдаемую величину сдвига δ необходимо вводить поправку на разницу кольцевых токов в разных молекулах.

¹⁾ См. также [102].— Прим. ред.

Значение k в формуле (4.16) можно найти эмпирически, сравнивая наблюдаемый для какой-либо молекулы с известной плотностью заряда сдвиг относительно бензола. Наиболее надежное значение, полученное этим способом, было найдено Шефером и Шнейдером [83]. Они сравнили сдвиги для симметричных молекул $C_5H_5^-$, C_6H_6 и $C_7H_7^+$ и получили значение $k = +10,7$ м. д. на 1 электрон с возможной ошибкой ± 1 м. д. на 1 электрон. Найденным значением k можно пользоваться для определения экспериментальных значений ρ . В табл. 4.15 приведены результаты, полученные для некоторых типичных

Таблица 4.15

НАБЛЮДАЕМЫЕ И ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЛОТНОСТЕЙ В НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

Соединение	Положение	$\delta_{\text{эксп}}^a$ м. д.	δ^a , м. д. а	$\delta_{\text{испр}}^b$ м. д. б	$\rho_{\text{эксп}}$	$\rho_{\text{вычисл}}^в$	Литература
 Анилин	о	+0,75			1,071	1,081	85
	м	+0,20			1,019	0,997	
	п	+0,62			1,059	1,064	
 Анизол	о	+0,42			1,039		
	м	+0,04			1,004		
	р	+0,37			1,035		
 Азулен	2	-0,583	+0,29	-0,29	0,97	0,988	86
	1,3	-0,067	+0,55	+0,49	1,05	1,059	
	4,8	-0,945	+0,52	-0,43	0,96	0,954	
	5,7	+0,28	+0,17	+0,45	1,04	1,011	
	6	-0,17	+0,12	-0,05	0,99	0,969	
	9,10				(0,97)	0,998	
 Пиридин	α	-1,31				0,952	87
	β	+0,155			1,014	1,004	
	γ	-0,26			0,976	0,981	

^a δ^a — поправка для химического сдвига δ на разницу кольцевых токов для данной молекулы и бензола.

^б $\delta_{\text{испр}} = \delta_{\text{эксп}} + \delta^a$.

^в Значения $\rho_{\text{вычисл}}$ найдены методом МО.

ароматических молекул. Заместители, обладающие значительной магнитной анизотропией, не были включены в рассмотрение; для небензольных соединений введена поправка δ^a , учитывающая разницу кольцевых токов по сравнению с бензолом. Шефер и Шнейдер [83] вычислили ρ для ряда неальтернантных ароматических молекул и нашли, что формула (4.16) с $k = 10,7$ м. д./электрон дает хорошее согласие между наблюдаемым и вычисленным значениями плотности заряда π -электронов¹⁾. Они не обнаружили каких-либо данных в пользу введения в выражение (4.16) члена, пропорционального ρ^2 .

¹⁾ Критический подход к зависимости (4.16) и анализ факторов, влияющих на экранирование протона в ароматических молекулах, см. в работе [105].— Прим. ред.

Шуг и Дек [84] измерили химические сдвиги для протонов в ряде фенолов относительно бензола. Они нашли, что после учета влияния постоянных дипольных моментов и экстраполяции сдвигов к значению диэлектрической проницаемости среды, равному единице, наблюдаемые сдвиги удовлетворяют выражению

$$\delta = k_1\rho_1 + k_2\rho_2 + k_3\rho_3,$$

где ρ_1 , ρ_2 и ρ_3 — соответственно плотности заряда π -электронов на ближайшем к протону атоме углерода, на двух соседних атомах углерода и на атоме кислорода, находящемся в *орто*-положении к данному протону. Значения коэффициентов k_1 , k_2 и k_3 найдены путем расчета распределения плотности заряда π -электронов с помощью простого метода молекулярных орбиталей Хюккеля. Результат существенно зависит от выбранных в расчетах по методу Хюккеля значений кулоновского и обменного интегралов. Авторы полагают, что следует принять следующие значения коэффициентов: $k_1 = 7,61$, $k_2 = 1,26$ и $k_3 = 0$ м. д./электрон.

4.6. Расчет химических сдвигов для ядер фтора

Диапазон химических сдвигов, наблюдаемых для ядер фтора, значительно превосходит диапазон протонных сдвигов. Например, резонансный сигнал от F^{19} в молекуле UF_6 наблюдается в поле, на 955 м. д. более слабом, чем для молекулы HF [57]. Такие большие химические сдвиги обусловлены тем, что для ядер фтора важную роль играет парамагнитная составляющая Рэмзи [см. уравнение (3.29)], отвечающая электронам, локализованным на данном ядре. При использовании выражения (4.8) в случае экранирования ядер фтора (т. е. когда A представляет собой F^{19}) можно видеть, что в противоположность случаю протонного экранирования основной вклад вносит составляющая σ_{AA}^{para} . Важная роль σ_{AA}^{para} обусловлена тем, что атом фтора имеет валентные p -электроны, которые при образовании межатомных связей могут испытывать существенные отклонения от сферической симметрии (см. разд. 3.7). Для сферического иона фтора парамагнитный вклад пренебрежимо мал, и в этом случае значение σ_{FF}^{para} равно нулю. Для молекулы F_2 составляющая σ_{FF}^{para} имеет большое отрицательное значение, и поэтому резонансный сигнал для газообразного F_2 наблюдается в поле, на 630 м. д. более слабом, чем для жидкого HF [33]. Между этими двумя крайними случаями электронного строения наблюдается почти линейная зависимость химического сдвига для ядер фтора в двухатомных молекулах от электроотрицательности атома, связанного с фтором (см. гл. 11). Исключительно большое значение σ_{FF}^{para} для некоторых молекул типа UF_6 обусловлено наличием низколежащих электронных возбужденных состояний с симметрией, которая обеспечивает отличные от нуля матричные элементы оператора m_{zh} в выражении (3.29) [59].

Сайка и Сликтер [60] вычислили разность химических сдвигов для молекулы F_2 и иона F^- в предположении, что наблюдаемый сдвиг отвечает значению σ_{FF}^{para} для молекулы фтора. Таким образом, расчет сводится к вычислению матричных элементов оператора m_{zh} между основным и возбужденными состояниями. Вычисления еще более упрощаются, если в выражении (3.31) для σ_{AA}^{para} проводить суммирование только по p -электронам; тогда разность констант экранирования определяется следующей формулой [60]:

$$\Delta\sigma = -\frac{2}{3} \left(\frac{e^2\hbar^2}{Mc^2} \right) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} \cdot \frac{1}{\Delta E}, \quad (4.17)$$

где $\langle 1/r^3 \rangle_{2p}$ — среднее значение $1/r^3$ для $2p$ -электронов и ΔE — средняя энергия возбуждения. Основное состояние молекулы фтора представляет собой ${}^1\Sigma_g^+$ -состояние; низшим возбужденным состоянием, имеющим симметрию

с ненулевыми матричными элементами оператора m_{zk} , является $^1\pi_g$ -состояние, соответствующее переходу электрона на незанятую $2p$ -орбиталь. Известно [61], что энергия возбуждения для перехода из состояния $^1\Sigma_g^+$ в $^1\pi_u$ составляет 4,3 эв; энергия перехода $^1\Sigma_g^+ - ^1\pi_g$ должна быть примерно такой же. Подставляя в соотношение (4.17) это значение ΔE и $\langle 1/r^3 \rangle_{2p} = 8,89/a_H^3$, где a_H — боровский радиус [62], получаем разность констант экранирования [60]

$$\Delta\sigma = -20 \cdot 10^{-4}.$$

Экспериментальное значение разности сдвигов между F_2 и HF , равное $-6,3 \cdot 10^{-4}$, в принципе можно согласовать с расчетом, если учесть частично ковалентный характер связи $H - F$. Полагая, что для HF ионность связи составляет 0,43 и средняя энергия возбуждения 7,7 эв, Сайка и Сликхтер [60] вычислили разность химических сдвигов между F_2 и HF . Найденное значение $-14 \cdot 10^{-4}$ несколько лучше согласуется с экспериментальным, но все же значительно его превышает. Расхождение, вероятно, можно объяснить множеством сделанных предположений и особенно пренебрежением высшими возбужденными состояниями.

Карплус и Дас [63] развили рассмотренный выше метод расчета химических сдвигов для F^{19} путем введения в выражение Рэмзи для $\sigma_{AA}^{пара}$ (метод возмущений) молекулярной орбитали. Эти авторы нашли зависимость экранирования ядра фтора в молекулах сходного строения от ионного характера, порядка связи и степени гибридизации рассматриваемого атома фтора. Молекулярная орбиталь для основного состояния молекулы записывается в виде

$$\psi_0 = [(2n)!]^{-1/2} |\psi_1(1)\beta(1)\psi_1(2)\alpha(2)\psi_2(3)\beta(3)\dots\psi_n(2n)\alpha(2n)|, \quad (4.18)$$

где каждая двухэлектронная молекулярная орбиталь $\psi_j(k)$ строится из атомных орбиталей $\varphi_v(k)$ методом ЛКАО

$$\psi_j(k) = \sum_v a_{vj} \varphi_v(k). \quad (4.19)$$

Подставляя (4.18) и (4.19) в выражение для константы экранирования в приближении средней энергии [формула (3.31)], находим

$$\sigma_{диа} = \frac{e^2}{2Mc^2} \sum_{v,\mu} p_{\mu v} \left\langle \varphi_v(k) \left| \frac{\mathbf{r}_k^2 \delta - \mathbf{r}_k \mathbf{r}_k}{r_k^3} \right| \varphi_\mu(k) \right\rangle, \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{пара} = & \frac{-e^2}{\Delta E M^2 c^2} \sum_{v,\mu} p_{\mu v} \left\{ \left\langle \varphi_v(k) \left| \frac{\mathbf{m}_k \cdot \mathbf{m}_k}{r_k^3} \right| \varphi_\mu(k) \right\rangle - \right. \\ & \left. - \sum_{\lambda \rho} \frac{1}{2} p_{\rho \lambda} \left\langle \varphi_v(k) \left| \frac{\mathbf{m}_k}{r_k^3} \right| \varphi_\rho(k) \right\rangle \left\langle \varphi_\lambda(k) \left| \mathbf{m}_k \right| \varphi_\mu(k) \right\rangle \right\}, \quad (4.21) \end{aligned}$$

где $p_{\mu v}$ — элементы матрицы зарядов и порядков связей. Суммирование в выражениях (4.20) и (4.21) производится по атомным орбитальям, заполненным в основном состоянии. При применении формулы (4.21) для расчета экранирования ядра фтора, входящего в состав молекулы, необходимо рассматривать только атомные орбитали, центрированные на атоме фтора. Более того, поскольку s -орбитали не вносят вклада в $\sigma_{FF}^{пара}$, то орбитали φ_v в формуле (4.21) представляют собой просто $2p$ -орбитали φ_x , φ_y и φ_z . Теперь легко вычислить интегралы, так как результатом действия компоненты оператора $\mathbf{m}_k$ на функцию p -орбитали φ_v может быть либо нуль, либо другая p -орбиталь:

$$\left. \begin{aligned} m_{xk} \varphi_x(k) &= 0, \\ m_{xk} \varphi_y(k) &= -(\hbar/i) \varphi_z(k), \\ m_{xk} \varphi_z(k) &= (\hbar/i) \varphi_y(k). \end{aligned} \right\} \quad (4.22)$$

После усреднения выражений (4.21) и (4.22) по всем ориентациям молекулы находим

$$\sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}} = \sigma_0 \left\{ (p_{xx} + p_{yy} + p_{zz}) - \frac{1}{2} (p_{xx}p_{yy} + p_{yy}p_{zz} + p_{zz}p_{xx}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (p_{xy}p_{yx} + p_{yz}p_{zy} + p_{zx}p_{xz}) \right\}, \quad (4.23)$$

где p_{xx} , p_{yy} и p_{zz} — заселенности орбиталей и

$$\sigma_0 = - \left(\frac{2e^2\hbar^2}{3M^2c^2\Delta E} \right) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p}. \quad (4.24)$$

Последнее совпадает с соотношением, полученным Сайка и Сликтером [60] для разности химических сдвигов между атомами фтора, участвующими в ковалентной и ионной связях.

Для частного случая, когда атом фтора непосредственно связан только с одним другим атомом, Карплус и Дас [63] показали, что

$$\sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}} = \sigma_0 \left\{ 1 - s - I + \frac{1}{2} (\rho_x + \rho_y) + \frac{1}{2} [2Is + (\rho_x + \rho_y)(I + s - Is) - \rho_x\rho_y] \right\}, \quad (4.25)$$

где I — ионность связи, s — степень sp -гибридизации, ρ_x и ρ_y — доли двоевязности, равные

$$\rho_x = 2 - p_{xx}, \quad \rho_y = 2 - p_{yy}.$$

Если значения s , I , ρ_x и ρ_y достаточно малы, то членами выражения (4.25), в которые входят их произведения, можно пренебречь. При этом

$$\sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}} = \sigma_0 \left[1 - s - I + \frac{1}{2} (\rho_x + \rho_y) \right]. \quad (4.26)$$

Казалось бы, вывод формулы (4.26) из выражения для σ в приближении средней энергии является ее недостатком, однако Карплус и Дас показали, что формулу можно также получить, исходя из полного выражения для σ .

4.6.1. Химические сдвиги для фторбензолов

Наиболее полезным применением формулы (4.26) является вычисление разности констант экранирования ядер фтора в ряду родственных молекул, поскольку можно полагать, что для всех членов ряда σ_0 будет иметь постоянное значение.

Карплус и Дас [63] успешно применили формулу (4.26) при вычислении химических сдвигов для F^{19} в полифторбензолах. Если атом фтора входит в ароматическую молекулу, кольцо которой лежит в плоскости yz , то ρ_y равно нулю,

$$\sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}} = \sigma_0 \left\{ 2 - \frac{1}{2} p_{zz}p_{xx} \right\},$$

и далее, пренебрегая лишь членом $-\frac{1}{2} \rho/s$, находим

$$\sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}} = \sigma_0 \left\{ 1 - s - I + Is + \frac{\rho}{2} + \frac{\rho}{2} (s + I) \right\}, \quad (4.27)$$

где вместо ρ_x пишется ρ . Химические сдвиги для F^{19} в полифторбензолах относительно эталонного монофторбензола находим по формуле

$$\Delta\sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}} = \sigma_{\text{эт}}^{\text{пара}} - \sigma_{\text{с}}^{\text{пара}},$$

а так как составляющей $\Delta\sigma_{\text{FF}}^{\text{диа}}$ можно пренебречь, то $\Delta\sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}}$ приравняем наблюдаемому сдвигу

$$\Delta\sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}} = \frac{H_{\text{эт}} - H_{\text{с}}}{H_{\text{эт}}}. \quad (4.28)$$

Подставляя в формулу (4.26)

$$\Delta I = I_{\text{эт}} - I_{\text{с}}, \quad \Delta s = s_{\text{эт}} - s_{\text{с}}, \quad \Delta \rho = \rho_{\text{эт}} - \rho_{\text{с}},$$

получаем

$$\Delta \sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}} = \sigma_0 \{ -\Delta I + \Delta \rho/2 - \Delta s + (I_{\text{эт}} - \Delta I + s_{\text{эт}} - \Delta s) \Delta \rho/2 + \\ + [(2s_{\text{эт}} + \rho_{\text{эт}})/2] \Delta I + [(\rho_{\text{эт}}/2) + I_{\text{эт}}] \Delta s - \Delta I \Delta s \}. \quad (4.29)$$

Степень *sp*-гибридизации в соединениях фтора весьма невелика ($s \approx 0,05$), и поэтому Δs можно пренебречь. Принимая, что σ_0 остается постоянным, и пренебрегая членами второго порядка по ΔI и $\Delta \rho$, находим

$$\Delta \sigma_{\text{FF}}^{\text{пара}} = \sigma_0 \{ -\Delta I (1 - \rho_{\text{эт}}/2 - s_{\text{эт}}) + \Delta \rho/2 (1 + I_{\text{эт}} + s_{\text{эт}}) \}. \quad (4.30)$$

Значение σ_0 было найдено сравнением выражения (4.30) для двух молекул — F_2 и монофторбензола. Для молекулы фтора I и ρ равны нулю, а вычисленное значение s составляет 0,02 [64]. Значение $I = 0,75$ для монофторбензола найдено исходя из предложенной Дейли и Таунсом [58], а также Горди [29] зависимости ионности связи от электроотрицательности атомов. Для s принято значение 0,05 [65], и, наконец, значение $\rho = 0,126$ определено путем вычисления методом МО в приближении Хюккеля. Пользуясь этими значениями I , ρ и s , а также экспериментально определенным значением сдвига, равным —543 м. д. [33], находим

$$\sigma_0 = -863 \cdot 10^{-6}.$$

Подставляя приведенные выше значения в выражение (4.30), получаем

$$\Delta \sigma^{\text{пара}} = 765 \Delta I - 777 \Delta \rho. \quad (4.31)$$

По определению [см. выражение (4.28)] положительное значение $\Delta \sigma$ соответствует сигналу от рассматриваемого соединения в более слабом поле, чем эталонный сигнал монофторбензола. Таким образом, согласно формуле (4.31), положительное значение ΔI ($I_{\text{эт}} > I_{\text{с}}$) должно приводить к смещению сигнала в сторону слабого поля, а положительное $\Delta \rho$ ($\rho_{\text{эт}} > \rho_{\text{с}}$) обуславливает сдвиг сигнала в сильное поле ¹⁾.

Чтобы формулу (4.31) применить для вычисления $\Delta \sigma$ в полифторбензолах, необходимо найти значения ΔI и $\Delta \rho$. Значения $\Delta \rho$ можно вычислить методом Хюккеля. Для определения ΔI были рассмотрены данные для трех дифторбензолов. На основании экспериментальных значений $\Delta \sigma$ и вычисленных по уравнению (4.31) значений $\Delta \rho$ найдем ΔI ; результаты этих вычислений приведены в табл. 4.16, где составляющая $\Delta \sigma(\rho)$ равна $777 \Delta \rho$.

Таблица 4.16
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ΔI ДЛЯ ДИФТОРБЕНЗОЛОВ

Дифторбензол	$\Delta \rho$	$\Delta \sigma(\rho) \cdot 10^6$	$\Delta \sigma_{\text{эксп}} \cdot 10^6$	ΔI
<i>орто</i>	0,0093	—7,2	—26,0 [33]	—0,0246
<i>мета</i>	0,0003	—0,2	3,0 [66]	0,0042
<i>пара</i>	0,0115	—8,9	—6,5 [66]	0,0031

Для *m*- и *p*-дифторбензола найденные значения ΔI хорошо согласуются со значениями ΔI для дихлор- и дибромбензола, определенными на основании констант квадрупольного взаимодействия [63]. Большое отрицательное значение ΔI для *o*-дифторбензола представляется маловероятным и может служить

¹⁾ Ву и Дейли [102] на основании теории Попла [103] вывели соотношение, аналогичное выражению (4.31), но имеющее несколько другие значения коэффициентов.—*Прим. ред.*

указанием на то, что при близком соседстве двух атомов фтора возникает дополнительный эффект, который не был учтен при выводе выражения (4.31). Если для полифторбензолов найти методом Хюккеля значения $\Delta\rho$ и принять, что ΔI составляет 0,0042 и +0,0031 для атомов фтора в *мета*- и *пара*-положениях, то вычисленные по формуле (4.31) значения $\Delta\sigma$ достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако, если атом фтора находится в *орто*-положении, то между вычисленными и экспериментальными значениями отмечается расхождение, которое отвечает дополнительному смещению сигнала в сторону более сильного поля на 16,7 м. д. В табл. 4.17 приведены

Таблица 4.17
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ $\Delta\sigma$ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ О-ПОЛИФТОРБЕНЗОЛОВ

о-Полифторбензол	$\Delta\rho$	$\Delta\sigma(\rho) \cdot 10^6$	ΔI	$\Delta\sigma(I) \cdot 10^6$	$\Delta\sigma_{\text{вычисл}} \cdot 10^6$	$\Delta\sigma_{\text{эксп}} \cdot 10^6$ [33]	$\Delta\sigma_{\text{орто}} \cdot 10^6$
1,2,4	0,0088	-6,8	0,0042	3,2	-3,6	-20,4	-16,8
1,2,4	0,0204	-15,9	0,0031	2,4	-13,5	-30,3	-16,8
1,2,4,5	0,0200	-15,5	0,0073	5,6	-9,9	-26,5	-16,6

вычисленные значения $\Delta\sigma$ для ряда полифторбензолов с атомами фтора в *орто*-положении, а также значения $\Delta\sigma$, полученные экспериментально. В этой таблице представлены разности между константами экранирования $\Delta\sigma$ для выделенных жирным шрифтом положений ядер фтора в полифторбензолах и константой экранирования ядра фтора в монофторбензоле. Значение «*орто*-эффекта» $\Delta\sigma_{\text{орто}}$ в полифторбензолах, как правило (см. табл. 4.17), остается постоянным, исключение составляет *орто*-дифторбензол, для которого найдено более высокое значение —18,8 м. д.

Вычисленные значения $\Delta\sigma$ для ядер фтора в некоторых других полифторбензолах [63] приведены в табл. 4.18. Для ядер фтора, по отношению к которым

Таблица 4.18
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ $\Delta\sigma$ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИФТОРБЕНЗОЛОВ [63]

Полифторбензол	$\Delta\rho$	$\Delta\sigma(\rho) \cdot 10^6$	ΔI	$\Delta\sigma(I) \cdot 10^6$	$\Delta\sigma_{\text{вычисл}} \cdot 10^6$	$\Delta\sigma_{\text{эксп}} \cdot 10^6$
1,3,5	0,0006	-0,4	0,0084	6,4	6,6	5,3 [33]
1,3,4	0,0103	-8,0	0,0073	5,6	-2,4	-2,5 [33]
1,3,4,5	0,0109	-8,5	0,0115	8,8	0,3	—
1,2,3	0,0117	-9,1	0,0042	3,2	-22,3	—
1,2,3,5	0,0109	-8,5	0,0084	6,4	-18,8	—
1,2,3,4	0,0210	-16,3	0,0073	5,6	-27,4	—
1,2,3,4,5	0,0204	-15,9	0,0115	8,8	-23,8	-25,5 [67]

соседние атомы фтора находятся в *орто*-положении, введена эмпирическая поправка на «*орто*-эффект», равная —16,7 м. д.

Орто-эффект слишком велик, чтобы его можно было отнести за счет анизотропии ближайшего окружения или поляризации электронного облака соседними атомами фтора. Одно из возможных объяснений [63] состоит в том, что вследствие больших размеров атома фтора по сравнению с атомом водорода молекула деформируется, становится неплоской, в результате чего уменьшается степень двоясвязности. Этому должно соответствовать большое положительное значение $\Delta\rho$, равное 0,023. Однако существование такого стерического

эффекта не подтверждается сдвигами, наблюдаемыми для хлорфторбензолов. Если атом фтора в такой молекуле имеет соседний атом хлора в *орто*-положении, то отмечается заметный сдвиг сигнала F^{19} в сторону более слабого поля ($\sim 21,7$ м. д.), тогда как следовало бы ожидать, что подобное увеличение объема соседнего атома вызовет еще большее увеличение $\Delta\rho$. Уменьшение константы экранирования ядра фтора, вызываемое атомом хлора в *орто*-положении, можно объяснить влиянием локального электрического поля, создаваемого полярными связями $C-F$ и $C-Cl$, а также вандерваальсовым взаимодействием (см. разд. 3.10.1) [97].

Исследование констант экранирования ядер F^{19} , проведенное Карплусом и Дасом, было развито Проссером и Гудменом [90]. Не ограничиваясь рассмотрением вкладов, вносимых в константу экранирования F^{19} электронами, локализованными на рассматриваемом атоме, эти авторы [90] разработали теорию, учитывающую влияние распределения π -электронов по всей молекуле. Согласно этой теории, для фторароматических соединений значительное влияние на константу экранирования оказывают плотности заряда π -электронов на атоме фтора $q(F_z)$, на $C-F$ -связи $p(C_zF_z)$ и на атоме углерода $q(C_z)$, связанном с рассматриваемым атомом. Проссер и Гудмен показали, что указанные параметры связаны с разностью сдвигов для двух ядер F^{19} соотношением

$$\delta = 488\Delta E^{-1} [11,9\Delta q(F_z) + 3,9\Delta p(C_zF_z) + 0,1\Delta q(C_z)]. \quad (4.32)$$

Эту формулу применили Тафт и др. [91] для интерпретации экспериментальных данных о соединениях ряда $n-X-C_6H_4F^1$.

4.7. Расчеты химического сдвига для других ядер

Расчеты констант экранирования для других ядер, кроме протонов и фтора, весьма немногочисленны. Метод вычисления, предложенный Сайка и Сликтером, был применен для ядер фосфора [68, 69] и кобальта [70]; для обоих ядер основной вклад в экранирование вносит парамагнитная составляющая в формуле Рэмзи. Совершенно другим способом, на основании вариационного метода, проведен расчет констант экранирования ядер алюминия [71]. Позднее Попл и Карплус разработали теорию химических сдвигов для углерода [78, 98]²). Бакингом и Шнейдер [96], пользуясь простой моделью типа «атом в молекуле», рассмотрели химические сдвиги для ядер Hg^{199} , Tl^{205} и Rb^{207} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Dickinson W. C., Phys. Rev., 80, 563 (1950).
2. Ormand F. T., Matsen F. A., J. Chem. Phys., 30, 368 (1959).
3. Glick R. E., J. Phys. Chem., 65, 1871 (1961).
4. Kellogg J. M. B., Rabi I. I., Ramsey N. F., Zacharias J. R., Phys. Rev., 57, 677 (1940).
5. Ramsey N. F., Phys. Rev., 78, 699 (1950).
6. Newell G. F., Phys. Rev., 80, 476 (1950).
7. Nordsieck A., Phys. Rev., 57, 556 (A) (1940).
8. Anderson W., Phys. Rev., 76, 1460 (1949).
9. Snyder L. C., Parr R. G., J. Chem. Phys., 34, 837 (1961).
10. Hamerka H. F., Rev. Mod. Phys., 34, 87 (1962).
11. Coulson C. A., Trans. Faraday Soc., 33, 1479 (1937).
12. Wang S., Phys. Rev., 31, 579 (1928).
13. Rosen N., Phys. Rev., 38, 2099 (1931).

¹) На основании соотношений типа (4.31) и (4.32) проведено рассмотрение химических сдвигов ЯМР- F^{19} фторароматических соединений [107, 108] и фторолефинов [109, 110]. — Прим. ред.

²) Применение этой теории к экранированию ядер C^{13} в производных бензола см. в работе [104]. — Прим. ред.

14. Ito K., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3502 (1958).
15. Kurita Y., Ito K., J. Am. Chem. Soc., **82**, 296 (1960).
16. Tillieu J., Guy J., J. Chem. Phys., **24**, 1117 (1956).
17. Das T. P., Bersohn R., Phys. Rev., **115**, 897 (1959).
18. Hirschfelder J. O., Linnet W., J. Chem. Phys., **18**, 130 (1950).
19. Weinbaum S., J. Chem. Phys., **1**, 593 (1933).
20. Sugiura Y., Z. Phys., **45**, 484 (1927).
21. Wallis R. F., J. Chem. Phys., **23**, 1256 (1955).
22. Stephen M. J., Proc. Roy. Soc., **A243**, 264 (1957).
23. Fixman M., J. Chem. Phys., **35**, 679 (1961).
24. Ishiguro E., Koida S., Phys. Rev., **94**, 350 (1954).
25. James H. M., Coolidge A. S., J. Chem. Phys., **1**, 825 (1933).
26. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., J. Chem. Phys., **28**, 601 (1958).
27. Hameka H. F., Mol. Phys., **2**, 64 (1959).
28. McGarvey B. R., J. Chem. Phys., **27**, 68 (1957).
29. Gordy W., J. Chem. Phys., **19**, 792 (1951); **22**, 1470 (1954).
30. Das T. P., Ghose T., J. Chem. Phys., **31**, 42 (1959).
31. Baker M. R., Anderson C. H., Pinkerton J., Ramsey N. F., Bull. Am. Phys. Soc., **6**, 19 (1961).
32. Zahn C. T., Phys. Rev., **24**, 400 (1924).
33. Gutowsky H. S., Hoffman C. J., J. Chem. Phys., **19**, 1259 (1951).
34. Pauling L., Nature of the Chemical Bond, 2nd ed., Oxford University Press, 1950, p. 59.
35. Tillieu J., Thesis, University of Paris, 1956.
36. Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A239**, 541 (1957).
37. Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A239**, 550 (1957).
38. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **27**, 226 (1957).
39. Narasimhan P. T., Rogers M. T., J. Phys. Chem., **63**, 1388 (1959).
40. Post B., Ladell J., Acta Cryst., **7**, 559 (1954).
41. Whitman D. R., Saunders M., Onsager L., Dobb H. E., J. Chem. Phys., **32**, 67 (1960).
42. Narasimhan P. T., Rogers M. T., J. Chem. Phys., **31**, 1302 (1959).
43. Tillieu J., Ann. Phys., **2**, 471, 631 (1957).
44. Dailey B. P., Shoolery J. N., J. Am. Chem. Soc., **77**, 3977 (1955).
45. Spiesecke H., Schneider W. G., J. Chem. Phys., **35**, 722 (1961).
46. Musher J. I., J. Chem. Phys., **35**, 1159 (1961).
47. Waugh J. S., Fessenden R. W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 846 (1957).
48. Johnson C. E., Bovey F. A., J. Chem. Phys., **29**, 1012 (1958).
49. Bernstein H. J., Schneider W. G., Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A236**, 515 (1956).
50. Jonathan N., Gordon S., Dailey B. P., J. Chem. Phys., **36**, 2443 (1962).
51. Reid C., J. Mol. Spect., **1**, 18 (1957).
52. Hall G. G., Hardisson A., Proc. Roy. Soc., **A268**, 328 (1962).
53. Hall G. G., Hardisson A., Jackman L. M., Discuss. Faraday Soc., **34**, 15 (1962).
54. Hall G. G., Hardisson A., Jackman L. M., Tetrahedron, **19**, suppl., 2, 101 (1963).
55. Becker E. D., Bradley R. B., J. Chem. Phys., **31**, 1413 (1959).
56. Abraham R. J., Mol. Phys., **4**, 145 (1961).
57. Shoolery J. N., Weaver H. E., Ann. Rev. Phys. Chem., **6**, 433 (1955).
58. Dailey B. P., Townes C. H., J. Chem. Phys., **23**, 118 (1955).
59. Pitcher E., Buckingham A. D., Stone F. G. A., J. Chem. Phys., **36**, 124 (1962).
60. Saika A., Slichter C. P., J. Chem. Phys., **22**, 26 (1954).
61. Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 1, 2nd ed., Van Nostrand, New York, 1950.
62. Sternheimer R., Phys. Rev., **84**, 244 (1951).
63. Karplus M., Das T. P., J. Chem. Phys., **34**, 1683 (1961).
64. Ransil B. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 245 (1960).
65. Gutowsky H. S., Anderson D. H., Frank P. J., J. Chem. Phys., **32**, 196 (1960).
66. Taft R. W., Ehrenson S., Lewis I. C., Glick R. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5352 (1959).
67. Boden N., Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H., неопубликованные данные.
68. Muller N., Lauterbur P. C., Goldenson J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3557 (1956).
69. Parks J. R., J. Am. Chem. Soc., **79**, 757 (1957).
70. Griffith J. S., Orgel L. E., Trans. Faraday Soc., **53**, 601 (1957).

71. O'Reilly D. E., J. Chem. Phys., **32**, 1007 (1960).
72. Powles J. G., Rept. Prog. Phys., **22**, 433 (1959).
73. Sandorfy C., Can. J. Chem., **33**, 1337 (1955).
74. Moritz A. G., Sheppard N., Mol. Phys., **5**, 361 (1962).
75. Jensen F. R., Noyce D. S., Sederholm C. H., Berlin A. J., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1256 (1960).
76. Musher J. I., J. Chem. Phys., **37**, 192 (1962).
77. Musher J. I., J. Chem. Phys., **37**, 34 (1962).
78. Karplus M., Pople J. A., J. Chem. Phys., **38**, 2803 (1963).
79. Spiesscke H., Schneider W. G., Tetrahedron Letters, 468 (1961).
80. Коулсон Ч., Валентность, изд. «Мир», М., 1965.
81. Fraenkel G., Carter R. E., McLachlan A., Richards J. H., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5846 (1960).
82. Smith I. C., Schneider W. G., Can. J. Chem., **39**, 1158 (1961).
83. Schaeffer T., Schneider W. G., Can. J. Chem., **41**, 966 (1963).
84. Schug J. C., Deck J. C., J. Chem. Phys., **37**, 2618 (1962).
85. Baba H., Suzuki S., J. Chem. Phys., **32**, 1706 (1960).
86. Brown R. D., Heffernan M. L., Australian J. Chem., **13**, 38 (1960).
87. Brown R. D., Heffernan M., Australian J. Chem., **12**, 554 (1959).
88. Landolt H. H., Börnstein R., Zahlenwerte und Functionen, Springer-Verlag, Berlin, I. Band, I. Teil, 1950, and III. Teil, 1951.
89. LeFevre R. J. W., J. Proc. Roy. Soc. N. S. W., **95**, 1 (1961).
90. Prosser F., Goodman L., J. Chem. Phys., **38**, 374 (1963).
91. Taft R. W., Prosser F., Goodman L., Davis G. T., J. Chem. Phys., **38**, 380 (1963).
92. Schneider W. G., частное сообщение.
93. Emsley J. W., неопубликованные данные.
94. Petrakis L., Bernstein H. J., J. Chem. Phys., **38**, 1562 (1963).
95. Hall G. G., частное сообщение.
96. Buckingham A. D., Schneider W. G., Discuss. Faraday Soc., **34**, 147 (1962).
97. Boden N., Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H., Mol. Phys., **8**, 133 (1964).
98. Pople J. A., Mol. Phys., **7**, 301 (1964).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

99. Александров И. В., ДАН СССР, **121**, 823 (1958).
100. Schaefer T., Reynolds W. F., Yonemoto T., Can. J. Chem., **41**, 2969 (1963).
101. Dailey B. P., J. Chem. Phys., **41**, 2304 (1964).
102. Wu T. K., Dailey B. P., J. Chem. Phys., **41**, 2796 (1964).
103. Pople J. A., J. Chem. Phys., **37**, 53, 60 (1962).
104. Maciel G. E., Natterstad J. J., J. Chem. Phys., **42**, 2427 (1965).
105. Gawer A. H., Dailey B. P., J. Chem. Phys., **42**, 2658 (1965).
106. Быстров В. Ф., Ершов В. В., Лезина В. П., Опт. и спектр., **17**, 538 (1964).
107. Быстров В. Ф., Диссертация ИХФ АН СССР, М., 1963.
108. Быстров В. Ф., в кн.: Жданов Ю. А., Минкин В. И., Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского ун-та, 1966, разд. VII, гл. 1.
109. Сергеев Н. М., Диссертация, Каз. гос. унив. им. В. И. Ульянова-Ленина, 1966.
110. Сергеев Н. М., Шапетько Н. Н., Теор. и эксперим. хим., **2**, 813 (1966).

Теоретический расчет констант спин-спинового взаимодействия для простых молекул

Теория спин-спинового взаимодействия, развитая Рэмзи [1], Мак-Коннелом [2] и Карплусом [3, 4], была использована при расчетах констант спин-спинового взаимодействия для целого ряда молекул. В большинстве опубликованных работ вычисляются константы взаимодействия между протонами. Это в значительной степени объясняется простотой соответствующих молекулярных волновых функций, а также наличием большого экспериментального материала.

Теоретические расчеты выявили две интересные особенности констант спин-спинового взаимодействия. Во-первых, Карплус и сотрудники, применяя метод валентных связей (ВС), показали, что существование отличной от нуля константы взаимодействия между несвязанными атомами водорода является чувствительным индикатором отклонения от структур с «полным спариванием». Во-вторых, расчеты, проведенные как методом ВС, так и методом МО, свидетельствуют о том, что значения $J_{HH'}$ в некоторых молекулах зависят от углов между связями, и потому по величине $J_{HH'}$ можно в известной степени судить о строении молекул ¹⁾.

5.1. Молекула HD

Экспериментальные исследования показали, что спин-спиновое взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами не наблюдается. (Квантовомеханическое объяснение этого факта подробно изложено в разд. 8.12.) По этой причине спектр молекулы водорода состоит из одной узкой линии; это, однако, не означает, что константа $J_{HH'}$ в этой молекуле равна нулю. Величину константы можно определить экспериментально, измерив J_{HD} в молекуле HD, так как отношение $J_{HD}/J_{HH'}$ равно отношению гиромагнитных отношений двух ядер: $\gamma_D/\gamma_H = 0,154$. Небольшую поправку к этой величине за счет разности амплитуд в основном колебательном состоянии этих молекул [112] можно не учитывать, так как она изменяет величину $J_{HH'}$ на несколько десятых долей герца.

Спектр протонного резонанса молекулы HD состоит из трех линий равной интенсивности, возникающих за счет взаимодействия протона с дейтроном, спин которого равен единице. Константа взаимодействия J_{HD} , определенная из эксперимента, составляет $43,0 \pm 0,5$ гц [5, 6].

При расчете констант Рэмзи [1] рассмотрел четыре типа взаимодействия и записал константу взаимодействия в виде суммы четырех членов (см. разд. 3.14):

$$J_{HD} = J_{1HD}^{(1)} + J_{1HD}^{(2)} + J_{2HD} + J_{3HD}. \quad (5.1)$$

¹⁾ Современное состояние теории спин-спинового взаимодействия и вопросов расчета констант J изложено в обзоре Барфильда и Гранта [120]. — Прим. ред.

Для связанных ядер наибольшим несомненно является член контактного взаимодействия, т. е. $J_{\text{ЗНД}}$. Величину $J_{\text{ЗНД}}$ можно получить из выражения (3.215). Если допустить, что волновую функцию основного состояния можно представить в виде произведения орбитальной и спиновой функций, и использовать приближенное значение средней энергии, то выражение (3.215) можно записать в таком виде:

$$J_{\text{ЗНД}} = - \left(\frac{4}{3\hbar\Delta E_3} \right) \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \chi_{\text{H}} \chi_{\text{D}} (\psi_{e0} | \delta(r_{1\text{H}}) \delta(r_{2\text{D}}) | \psi_{e0}) (\psi_{es} | \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 | \psi_{es}), \quad (5.2)$$

где ψ_{e0} и ψ_{es} — орбитальная и спиновая составляющие электронной волновой функции, ΔE_3 — средняя энергия, определенная из формулы (3.216) при замене $\mathcal{H}_3$ на $\mathcal{H}$. Электронные спиновые члены в (5.2) можно легко оценить, так как

$$(\psi_{es} | \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 | \psi_{es}) = \left(\psi_{es} \left| \frac{1}{2} \{ \mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2 \} \right| \psi_{es} \right) = -\frac{3}{4}.$$

Подстановка этого значения в выражение (5.2) дает

$$J_{\text{ЗНД}} = \left(\frac{64\beta^2\hbar\chi_{\text{H}}\chi_{\text{D}}}{9\Delta E_3} \right) |\psi_{e0}|_{2\text{H2D}}^2, \quad (5.3)$$

где величина $|\psi_{e0}|_{2\text{H2D}}^2$ определяет вероятность того, что электрон 1 находится у протона, а электрон 2 — у дейтрона. Подставляя в выражение (5.3) функцию Джеймса и Кулиджа вместо ψ_{e0} , получаем [1]

$$J_{\text{ЗНД}} = \frac{55,8}{\Delta E_3} \text{ эц}. \quad (5.4)$$

В этой формуле ΔE_3 выражено в ридбергах¹⁾. В настоящее время нельзя найти значение ΔE_3 для выражения (3.215), однако можно найти его вероятное предельное значение [1]. Джеймс, Кулидж и Презент [7] показали, что нижнее триплетное состояние водорода на $0,67\text{Ry}$ превышает основное состояние при расстоянии $1,4a_0$ (a_0 — боровский радиус между ядрами), в то время как энергия, необходимая для полной ионизации молекулы при том же расстоянии между ядрами, равна $3,77\text{Ry}$. Для средних энергий возбуждения ΔE , используемых в теориях, учитывающих электронные вклады во вращательное и спин-вращательное магнитные взаимодействия, Брукс [8] выбрал значения 1,9 и 1,1 Ry соответственно. Рэмзи [1] предположил, что $J_{\text{ЗНД}}$ равна 40 эц (экспериментально определенная величина составляет 43 эц). При этом ΔE_3 , определенная по формуле (5.4), оказывается равной 1,4Ry, что согласуется с приведенными выше оценками. Рэмзи установил, что $J_{2\text{НД}}$ составляет около 3 эц и сумма $J_{1\text{НД}}^{(1)} + J_{1\text{НД}}^{(2)}$ не превышает 0,5 эц.

Вариационные расчеты Стефена [9] (см. разд. 3.14.4) дают для $J_{1\text{НД}}^{(1)} + J_{1\text{НД}}^{(2)}$ и $J_{2\text{НД}} + J_{\text{ЗНД}}$ значения 1,46 и 47,68 эц соответственно, если в качестве пробной берется функция, полученная методом ВС, и 2,08 и 47,49 эц при использовании МО-функции. Хотя эти результаты отличаются от полученных Рэмзи, они подтверждают, что $J_{\text{ЗНД}}$ и $J_{2\text{НД}}$ вносят основной вклад в $J_{\text{НД}}$. Ишигуро [10] улучшил расчеты Стефена, используя более удобную пробную функцию, а также приняв в расчет нулевые колебания молекулы. Вычисления были проведены для межъядерных расстояний $1,3a_0$, $1,4a_0$ и $1,5a_0$, а затем $J_{\text{НД}}$ было усреднено по нулевым колебаниям. В результате были получены следующие значения [10]:

$$J_{1\text{НД}}^{(1)} = -0,254 \text{ эц},$$

$$J_{1\text{НД}}^{(2)} = +0,354 \text{ эц},$$

$$J_{2\text{НД}} = +0,202 \text{ эц},$$

и

$$J_{\text{ЗНД}} = +36,837 \text{ эц}$$

¹⁾ 1Ry (1 ридберг) = 13,60 эв = $2,18 \cdot 10^{-11}$ эрг. — Прим. ред.

и общее значение $J_{\text{HD}} = 37,138$ гц, которое хорошо согласуется с экспериментальным значением 43,0 гц, особенно если при вычислении не пользуются приближением средней энергии. Основное различие между результатами расчетов Ишигуро и Рэмзи заключается в оценке величины $J_{\text{HD}}^{(1)} + J_{\text{HD}}^{(2)} + J_{\text{2HD}}$. Рэмзи предположил, что вклад этой величины в J_{HD} составляет 3 гц, в то время как, согласно расчету Ишигуро, он равен всего 1 гц, и потому $J_{\text{2HD}} = 42,0$ гц. При этом значении J_{2HD} формула (5.4) дает $\Delta E_z = 1,35$ Ry.

Поскольку J_{2HD} — наибольший член суммы (5.1), константа спин-спинового взаимодействия положительна, т. е. преимущественной ориентацией ядерных спинов является антипараллельная ориентация. Можно ожидать, кроме того, что J_{2NN} имеет наибольшую величину и для других непосредственно связанных ядер, и потому константа спин-спинового взаимодействия для них также будет положительной. Однако Тирс [38] обнаружил, что это заключение неверно, по крайней мере в одном случае. Он показал, что в молекуле CHFCI_2 константы $J_{\text{C}^{13}\text{H}}$ и $J_{\text{C}^{13}\text{F}}$ имеют разные знаки (см. разд. 5.3.3.). Бакингом и Ловеринг [11] предложили метод определения абсолютных знаков констант взаимодействия, но до настоящего времени он был использован только при определении $J_{\text{HH}}^{\text{орто}}$ в *n*-нитротолуоле, причем эта константа оказалась положительной [100]. Этот знак константы совпадает со знаком, предсказанным косвенным методом, который основан на предположении, что константа $J_{\text{C}^{13}\text{H}}$ имеет положительный знак¹⁾.

Метод Бакингема и Ловеринга состоит в определении воздействия сильного электрического поля E на спектр ядерного магнитного резонанса. Эти авторы показали, например, что в системе АХ эффективное магнитное поле, действующее на ядро А в случае, когда электрическое и магнитное поля E и H параллельны, равно

$$(H_A)_E = H [1 - \sigma - (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) Z] - 2\mu_X m_X \left(\frac{J_{\text{AX}}}{4\mu_A \mu_X} - \frac{3Z}{R^3} \right), \quad (5.5)$$

где $\sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{\perp}$ — компоненты константы экранирования ядра А, соответственно параллельная и перпендикулярная оси молекулы; R — межъядерное расстояние, а Z определяется выражением

$$[Z = \frac{2E^2}{45kT} \left[(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) + \frac{\mu^2}{kT} \right], \quad (5.6)$$

в котором $\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$ — компоненты статической электрической поляризуемости, параллельная и перпендикулярная оси молекулы; μ — дипольный момент молекулы. Если $R = 2 \cdot 10^{-8}$ см, $\mu_A = \mu_X = 10^{-23}$ эрг/э и $Z = 10^{-4}$, то величина $12\mu_A \mu_X Z / R^3$ равна 2,3 гц. Эта величина вычитается из константы невозмущенного расщепления, если J положительна, и прибавляется к ней, когда J отрицательна²⁾.

5.2. Метан

Взаимодействие между протонами в метане нельзя наблюдать непосредственно, поскольку все четыре протона магнитно эквивалентны. Однако при исследовании протонного спектра молекул CH_3D было получено значение константы J_{HH} , равное $12,4 \pm 0,6$ гц. Из других экспериментов можно заключить, что эта константа отрицательна [27] (см. разд. 5.3.3). Первая попытка расчета константы J_{HH} для метана была предпринята Мак-Коннелом [2],

¹⁾ Недавние расчеты Машера [116] показывают, что константа J_{2HD} отрицательна. Расчет Попла и Сентри [117], выполненный методом МО, дает положительное значение для $J_{\text{C}^{13}\text{H}}$, но отрицательное для $J_{\text{C}^{13}\text{F}}$.

²⁾ Барфильд [124] разработал метод расчета констант взаимодействия протонов в двух-, трех- и четырехэлектронных системах с применением матрицы плотности. — Прим. ред.

использовавшим метод МО. Мак-Коннел пришел к заключению, что величина константы взаимодействия между несвязанными протонами определяется в основном контактным членом Ферми, поэтому $J_{\text{HH}'} \sim J_{\text{зHH}'}$. Для ядер водорода формула (3.228) дает

$$J_{\text{зHH}'} = h^{-1} (2\beta\hbar)^2 \gamma_{\text{H}}^2 \frac{1}{\Delta E} \left[\frac{1}{4} \left(\frac{2\pi}{3} \right)^2 \eta_{\text{HH}'}^2 \varphi_{\text{H}}^2(0) \varphi_{\text{H}'}^2(0) \right], \quad (5.7)$$

где $\eta_{\text{HH}'}$ подобна величине, использованной Коулсоном и Лонге-Хиггинсом [13] для определения порядка связи между парами атомов углерода, непосредственно связанных друг с другом в ароматических молекулах, и $\varphi_{\text{H}}^2(0)$ — электронная плотность в точке, где находится ядро. Значение средней энергии возбуждения ΔE было принято равным 10 эв; оно вряд ли превышает истинное более чем в 5 раз. При этом значении ΔE и эффективном заряде протона, равном 1,00, выражение (5.7) дает

$$J_{\text{HH}'} \sim \frac{200}{2\pi} \eta_{\text{HH}'}^2 \text{ эц}. \quad (5.8)$$

Коулсон [14] методом МО ЛКАО для молекулы метана приблизительно вычислил $|\eta_{\text{HH}'}| = 0,118$; при подстановке этого значения в формулу (5.8) получаем $J_{\text{HH}'} = 0,44 \text{ эц}$, в то время как экспериментальное значение этой константы равно $12,4 \pm 0,6 \text{ эц}$. Если предположить, что формула (5.8) справедлива, то более подходящим для $\eta_{\text{HH}'}$ было бы значение 0,62, которое, по-видимому, совершенно неправдоподобно.

Расчет Мак-Коннела, выполненный методом МО, помимо того, что он дает слишком малую величину константы $J_{\text{HH}'}$, предсказывает, что величина $J_{\text{HH}'}$ остается постоянной, когда число связей между Н и Н' растет, а также что все константы взаимодействия между протонами должны быть положительными. Метод валентных связей, разработанный Карплусом и Андерсоном [3] в приложении к расчету констант взаимодействия, позволяет обойти указанные трудности и представляется в этом смысле более удобным, поскольку в нем рассматриваются непосредственно спины электронов в молекулах и отпадает необходимость в использовании точных волновых функций. К сожалению, при расчетах методом ВС получается неправильный знак константы $J_{\text{HH}'}^{\text{сем}}$. В случае взаимодействия между протонами выражение (3.240) дает

$$J_{\text{HH}'} = \frac{1,395 \cdot 10^3}{\Delta E (\text{эв})} \sum_{j,l} c_j c_l \frac{1}{2^{n-ijl}} [1 + 2f_{jl} p_{\text{HH}'}], \quad (5.9)$$

где c_j и c_l относятся к полному набору канонических структур. Чтобы воспользоваться выражением (5.9), следует сначала определить волновую функцию основного состояния ψ_0 в виде линейной комбинации канонических структур, а затем подставить значения c_j вместе с остальными коэффициентами в формулу (5.9) (см. разд. 3.14.3). Метан рассматривался как восьмизлектронная система с 4 водородными 1s-орбиталями (b, d, f, h) и 4 углеродными гибридными sp^3 -орбиталями (a, c, e, g), направленными к атомам водорода. В результате получаются 14 канонических структур при условии, что на каждой из восьми орбиталей находится по одному электрону. Общая волновая функция образуется путем определения линейных комбинаций этих канонических структур, которые составляют базис неприводимого представления группы с тетраэдрической симметрией (см. разд. 8.9). Карплус и Андерсон [3] использовали симметризованные функции, которые Эйринг, Фрост и Туркевич [15] получили для метана из неканонического набора. Тогда основное состояние A_1 метана определяется комбинацией трех функций

$$\psi_0 = 1,08\psi_1 + 0,001\psi_2 - 0,028\psi_3, \quad (5.10)$$

где ψ_1 соответствует полностью спаренной структуре¹⁾

$$\psi_1 = (ab)(cd)(ef)(gh),$$

¹⁾ Скобки указывают на спаривание соответствующих орбиталей.

а ψ_2 и ψ_3 относятся к структурам с неполным спариванием:

$$\begin{aligned}\psi_2 &= (ah)(bg)(cf)(de) + (ad)(bc)(ef)(fg) + (af)(be)(ch)(dg), \\ \psi_3 &= (ab)(ch)(dg)(fe) + (af)(be)(cd)(hg) + (ah)(bg)(cd)(fe) + \\ &+ (ab)(cd)(eh)(gf) + (ad)(bc)(ef)(hg) + (ab)(cf)(de)(hg).\end{aligned}$$

Отличное от нуля значение $J_{\text{HH}'}$ получается в силу существования ψ_2 и ψ_3 , поскольку вклад ψ_1 для несвязанных между собой ядер равен нулю. Функция основного состояния, определяемая соотношением (5.10), не может быть сразу использована в формуле (5.9), поскольку ψ_0 получена из неканонического набора. Однако Карплусу и Андерсону удалось использовать выражение (5.10) с помощью разложения каждой из неканонических структур по полному каноническому набору; согласно их расчетам $J_{\text{HH}'} = \frac{113}{\Delta E(\text{эВ})} \text{ гц}$. Следовательно, при ΔE , равном 9,0 эВ, $J_{\text{HH}'} = +12,5 \text{ гц}$, что плохо согласуется с экспериментальным значением $J_{\text{HH}'}$, равным $-12,4 \pm 0,6 \text{ гц}$.

Хироике [16] развил метод валентных связей, с тем чтобы при расчете констант взаимодействия не было необходимости в предположении об ортогональности атомных орбиталей (АО). Волновая функция основного состояния выражается как линейная комбинация независимых канонических структур ψ_j , т. е.

$$\psi = c_0 \psi_0 + \sum_{j \neq 0} c_j \psi_j, \quad (5.11)$$

где ψ_0 — каноническая структура, в которой все связи являются химическими связями. Подстановка выражения (5.11) в формулу Рэмзи для $J_{\text{3NN}'}$ (формула 3.125) дает

$$J_{\text{HH}'} = \frac{-2}{3\hbar\Delta E} \left(\frac{8\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_{\text{H}}^2 \sum_{j,l} c_j c_l \left(\psi_j \left| \sum_{i,m} \delta(\mathbf{r}_{i\text{H}}) \delta(\mathbf{r}_{m\text{H}'}) S_i S_m \right| \psi_l \right). \quad (5.12)$$

Структуры с неполным спариванием можно подразделить далее на структуры, включающие связь HH' (группа j), и структуры, в которых эта связь отсутствует (группа k). Эти группы описываются с помощью функций и коэффициентов ψ_j , c_j , ψ_k , c_k с соответствующими индексами; и выражение (5.11) можно записать в виде

$$\psi = c_0 \psi_0 + \sum_j c_j \psi_j + \sum_{k>n} c_k \psi_k. \quad (5.13)$$

Структуры группы j несомненно составляют наиболее важные члены формулы (5.12), так как

$$T^2 (\psi_j \left| \sum_{i,m} \delta(\mathbf{r}_{i\text{H}}) \delta(\mathbf{r}_{m\text{H}'}) S_i S_m \right| \psi_0) \sim (\psi_k \left| \sum_{i,m} \delta(\mathbf{r}_{i\text{H}}) \delta(\mathbf{r}_{m\text{H}'}) S_i S_m \right| \psi_0),$$

где T — порядок интегралов перекрытия между АО, относящимися к ядрам, между которыми не существует химической связи ($T \ll 10^{-1}$). Таким образом, основными членами в уравнении (5.12) являются

$$J_{\text{HH}'} = \frac{-4}{3\hbar\Delta E} \left(\frac{8\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_{\text{H}}^2 \sum_j c_j c_0 \left(\psi_j \left| \sum_{i,m} \delta(\mathbf{r}_{i\text{H}}) \delta(\mathbf{r}_{m\text{H}'}) S_i S_m \right| \psi_0 \right). \quad (5.14)$$

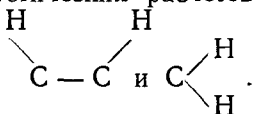
Пренебрежение членами ψ_k вносит ошибку порядка 20%, когда число связей не превышает 10.

С помощью формулы (5.14) была определена константа $J_{\text{HH}'}$ для метана. При вычислении предполагали, что ΔE равно 10 эВ, и использовали значения обменных интегралов, вычисленные Ван-Флекум [17]. В этом случае $J_{\text{HH}'}$ равнялась $+11,9 \text{ гц}$ [16]; если, следуя Карплусу и Андерсону [3], выбрать ΔE равным 9 эВ, то $J_{\text{HH}'} = +13,2 \text{ гц}$.

Дальнейшее обсуждение ограничений метода валентных связей проводится в разд. 5.3.2.

5.3. Этан, этилен и их производные

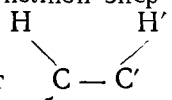
В этих молекулах представляют интерес константы взаимодействия между протонами, которые находятся при одном и том же атоме углерода (геминальные протоны), и между протонами при соседних атомах углерода (вицинальные протоны). Общей чертой выполненных до сих пор теоретических расчетов

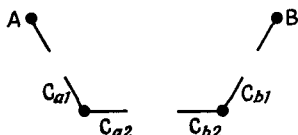
является то, что в них рассматриваются фрагменты .

Рассмотрение задачи как методом ВС, так и методом МО предсказывает существование зависимости вицинальной константы от величины двугранного угла между C—H связями. Экспериментальные данные, полученные для несимметрично замещенных углеводородов, находятся в хорошем соответствии с теоретическими соотношениями. Наибольший интерес для теории представляют экспериментальные значения $J_{HH'}$ в исходных молекулах: этане и этилене. Однако константы связи в этих молекулах не поддаются непосредственному определению из-за магнитной эквивалентности протонов (см. разд. 8.12). Необходимая неэквивалентность может быть получена при изотопном замещении водорода на дейтерий или углерода C^{12} на C^{13} .

5.3.1. Константы вицинального взаимодействия

Расчет константы вицинального взаимодействия, т. е. константы спин-спинового взаимодействия для протонов, находящихся при соседних атомах углерода, был проведен Карплусом [4, 18], развившим метод валентных связей. Величина $J_{HH'}$ в этом случае также определяется в основном контактным членом $J_{зnn'}$, и потому предполагается, что остальными членами в формуле (3.211) можно пренебречь. Если волновая функция выражена в виде (5.13), так что ψ_0 относится к структурам с полным спариванием, ψ_j — к структурам с неполным спариванием, включающим связь H—H', а ψ_k — к таким же структурам, не содержащим этой связи, то в расчет должны приниматься лишь перекрестные члены между ψ_0 и ψ_j при условии, что $c_0 \gg c_j, c_k$. Члены между ψ_0 и ψ_k не вносят вклада в величину константы. Среди структур ψ_j встречаются структуры с «разрывами» двух, трех и более связей. Структуры с разрывом двух и трех связей (последние структуры встречаются редко) можно не учитывать, так как их вклад в функцию основного состояния ψ мал. Кроме того, электроны и орбитали, относящиеся к одним и тем же валентным связям, во всех выбранных структурах можно не учитывать, поскольку при расчете $J_{HH'}$ с помощью формулы (5.9) сталкиваются с необходимостью определения не полной энер-

гии, а коэффициентов c_0 и c_j , входящих в формулу (5.13). Фрагмент  в этане и этилене рассматривался как шестиэлектронная, шестиорбитальная система вида



где A и B — 1s-атомные орбитали водорода, C_{a1} и C_{b1} — направленные *sp*-гибридные АО углерода. Поэтому структуру с полным спариванием можно записать как

$$\psi_0 = (A, C_{a1})(C_{a2}, C_{b2})(C_{b1}, B), \quad (5.15)$$

и две структуры со связями АВ имеют вид

$$\psi_1 = (A, B) (C_{a1}, C_{b1}) (C_{a2}, C_{b2}) \quad (5.16)$$

и

$$\psi_2 = (A, B) (C_{a1}, C_{a2}) (C_{b1}, C_{b2}). \quad (5.17)$$

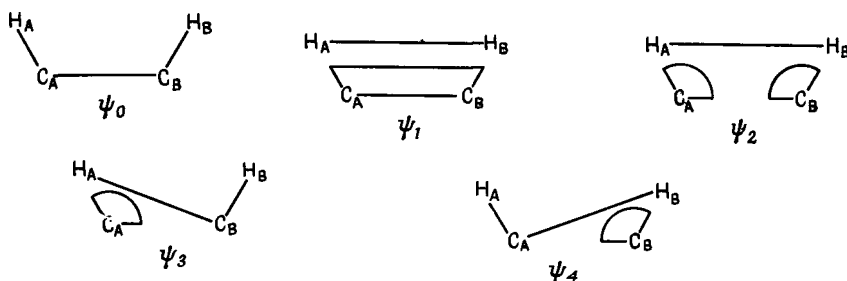
Шестиэлектронная система имеет пять канонических структур. Оставшиеся две структуры можно записать в форме

$$\psi_3 = (A, C_{b2}) (C_{a1}, C_{a2}) (C_{b1}, B) \quad (5.18)$$

и

$$\psi_4 = (A, C_{a1}) (C_{a2}, B) (C_{b1}, C_{b2}). \quad (5.19)$$

Эти канонические структуры схематически можно представить следующим образом:



Суперпозиция этих канонических форм дает коэффициенты $i_{j,l}$ и $f_{j,l}$, которые фигурируют в выражении (5.9) (см. разд. 3.14.3). Коэффициенты c_0 и c_j определяются из векового уравнения [19]:

$$(\mathcal{H}_{ij} - S_{ij}E) c_j = 0, \quad (5.20)$$

где $\mathcal{H}_{ij}$ — интеграл $\int \psi_i \mathcal{H} \psi_j d\tau$; S_{ij} — интеграл перекрывания $\int \psi_i \psi_j d\tau$. Карплус [4] включает в выражение (5.20) только атомные интегралы ближайших соседей, пренебрегая всеми другими интегралами, кроме интегралов вида $[A, C_{a1}]$, $[A, C_{a2}]$, $[C_{a1}, C_{a2}]$, $[C_{a1}, C_{b2}]$, $[C_{a1}, C_{b1}]$ и $[C_{a2}, C_{b2}]$, где

$$[XY] = \int X(1) Y(2) \mathcal{H} Y(1) X(2) d\tau.$$

Обменные интегралы $[A, C_{a1}]$ и $[A, C_{a2}]$ зависят от угла AC_aC_b , который обозначим θ , и от других обменных интегралов; интегралы, включающие только орбитали углерода, зависят не только от угла θ , но также и от двугранного угла φ между плоскостями AC_aC_b и C_aC_bB .

В случае этана [4] предполагалось, что орбитали углерода обладают тетраэдрической sp^3 -гибридизацией и расстояние между атомами углерода равно 1,543 Å. Для значений φ от 0 до 180° с интервалами в 30° были рассчитаны коэффициенты c_0 и c_j ; результаты сведены в табл. 5.1. В последнем столбце этой таблицы приведены значения констант $J_{HH}^{внч}$, вычисленные с помощью формулы (5.9) в предположении, что $\varphi_H(0)$ — значение 1s-волновой функции свободного атома водорода; ΔE было принято равным 9,0 эв. Вычисленные значения $J_{HH}^{внч}$ оказались приблизительно пропорциональными $\cos^2 \varphi$:

$$J_{HH}^{внч} = 8,5 \cos^2 \varphi - 0,28 \text{ гц} \quad 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ,$$

$$J_{HH}^{внч} = 9,5 \cos^2 \varphi - 0,28 \text{ гц} \quad 90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ.$$

Асимметрия кривой относительно $\varphi = 90^\circ$ возникает из-за приближенного вычисления обменных интегралов $[C_{a1}, C_{b1}]$.

Для этана в шахматной (staggered) конформации (см. разд. 9.5.5) для пары вицинальных протонов φ составляет либо 180° (транс-конфигу-

Таблица 5.1

КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ
ПРОТОНАМИ ПРИ СОСЕДНИХ АТОМАХ УГЛЕРОДА В ЭТАНЕ

φ , град	c_0	c_1	c_2	c_3, c_4	$J_{\text{HH}'}$, гц
0	1,013	0,0010	0,0168	-0,0217	8,2
30	1,015	0,0012	0,0120	-0,0217	6,0
60	1,020	0,0016	0,0026	-0,0217	1,7
90	1,022	0,0017	0,0016	-0,0217	-0,28
120	1,019	0,0015	0,0037	-0,0217	2,2
150	1,014	0,0011	0,0140	-0,0217	6,9
180	1,011	0,0009	0,0191	-0,0216	9,2

рация), либо 60° (*гош*-конфигурация) и соответственно существуют две константы взаимодействия: $J^{\text{транс}}$ и $J^{\text{гош}}$. Однако при комнатной температуре скорость взаимного превращения вращательных изомеров достаточно велика, чтобы в спектре ЯМР наблюдалось только одно усредненное значение константы взаимодействия $\langle J \rangle$. В этане $\langle J \rangle = \frac{1}{3}[2J^{\text{гош}} + J^{\text{транс}}]$ и значение $\langle J \rangle$, определенное методом ВС, составляет

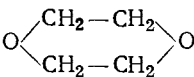
$$\langle J \rangle = \frac{1}{3} (9,2 + 2 \cdot 1,7) = 4,2 \text{ гц.}$$

Это значение плохо согласуется с экспериментальным ($J = 8,0$ гц), полученным из спектра протонного резонанса $\text{H}_3\text{C}^{13} - \text{CH}_3$ [20].

Для этана константы $J^{\text{транс}}$ и $J^{\text{гош}}$ нельзя определить отдельно, однако они могут быть определены в некоторых замещенных этанах. Величина $\langle J \rangle$ в замещенных этанах зависит от относительной концентрации трех поворотных изомеров, которая в свою очередь зависит от температуры и от растворителя (см. разд. 9.5.5). Поэтому значения $J^{\text{транс}}$ и $J^{\text{гош}}$ могут быть определены по изменению $\langle J \rangle$ с температурой [21] или в зависимости от растворителя [22]. Оказалось, что $J^{\text{транс}}$ всегда больше, чем $J^{\text{гош}}$, что находится в соответствии с вычисленными значениями, приведенными в табл. 5.1; однако экспериментальные значения $J^{\text{транс}}$ и $J^{\text{гош}}$ значительно больше теоретических. В табл. 5.2

Таблица 5.2

КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПРОТОНАМИ
ПРИ СОСЕДНИХ АТОМАХ УГЛЕРОДА В ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНАХ

Соединение	$J^{\text{гош}}_{\text{HH}'}$, гц	$J^{\text{транс}}_{\text{HH}'}$, гц	Литература
$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	$+2,01 \pm 0,08$	$+16,08 \pm 0,8$	21
$\text{CHCl}_2\text{CHF}_2$	$+2,01 \pm 0,09$	$+10,25 \pm 0,4$	21
$\text{CHCl}_2\text{CHFCI}$	$+1,63 \pm 0,15$ $-2,62 \pm 0,65$	$+16,5 \pm 0,3$	21
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$1,2 \pm 1,5$	$18,0 \pm 4,0$	22
$\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$	$3,0 \pm 1,5$	$10,5 \pm 3,0$	
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$3,4 \pm 1,0$ $2,5 \pm 1,5$	$15,3 \pm 1,0$ $16,5 \pm 2,5$	
	$2,7 \pm 0,2$	$9,4 \pm 0,2$	

приведены экспериментальные значения $J_{\text{транс}}$ и $J_{\text{гош}}$ для ряда замещенных этанов, из этих данных следует, что $J_{\text{НН}}^{\text{транс}} \sim 10 - 18$ гц, в то время как $J_{\text{НН}}^{\text{гош}} \sim 1 - 3,5$ гц.

Такое же соотношение $|J_{\text{транс}}| > |J_{\text{гош}}|$ наблюдается и для некоторых циклических соединений, содержащих фрагменты HCCH , подобные этану. Например, Лемье и сотр. [23] обнаружили, что в некоторых ацелированных сахарах $|J_{\text{транс}}|$ составляет 5—8 гц, а $|J_{\text{гош}}|$ изменяется в пределах 2—4 гц.

Но широко пользоваться сравнением экспериментальных значений вицинальных констант в замещенных этанах со значениями, вычисленными Карплусом для фрагмента $\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H}$, не следует, поскольку в последнем случае не принимались в расчет влияние различных заместителей и отклонение угла $\text{H} - \text{C} - \text{C}$ от тетраэдрического.

В расчетах $J_{\text{НН}}$ для этилена предполагалось, что углы между гибридными sp^2 -орбиталями углерода составляют 120° , а расстояние между атомами углерода равно $1,353 \text{ \AA}$. Расчет проводился точно так же, как для этана: волновая функция основного состояния записывалась в виде линейной комбинации пяти канонических структур. Однако при таком подходе полностью исключается из рассмотрения $\sigma - \pi$ -взаимодействие и учитываются лишь вклады σ -связи в константу взаимодействия. Коэффициенты c_j , определенные путем решения векового уравнения, приведены в табл. 5.3 вместе со значениями $J_{\text{НН}}$,

Таблица 5.3
ВКЛАДЫ σ -СВЯЗИ В КОНСТАНТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПРОТОНАМИ
В ЭТИЛЕНЕ

Двугранный угол φ , град	c_0	c_1	c_2	c_3, c_4	$J_{\text{НН}}^{(\text{теор})}$, гц
0 (цис)	1,001	0,0004	0,0145	-0,0080	6,1
180 (транс)	0,995	0,0002	0,0252	-0,0080	11,9

рассчитанными для $\varphi = 0^\circ$ (цис) и $\varphi = 180^\circ$ (транс) [4, 18].

С учетом $\sigma - \pi$ -взаимодействия учитывается его вклад в $J_{\text{НН}}$; этот вклад обусловлен π -электронами фрагмента $\text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{H}$. Карплус [24] показал, что величина такого вклада составляет

$$J_{\text{НН}(\pi)} = 2,1 \cdot 10^{-15} \cdot \frac{a_{\text{Н}} a_{\text{Н}}'}{\Delta\pi}, \quad (5.21)$$

где $a_{\text{Н}}$ и $a_{\text{Н}}'$ — постоянные сверхтонкого взаимодействия для радикального фрагмента $\text{H} - \dot{\text{C}} = \text{C}$ и $\Delta\pi$ — разность энергий между синглетным и триплетным π -электронными состояниями. Приняв для этилена $a_{\text{Н}}$ и $\Delta\pi$ равными $-65 \cdot 10^6$ гц и $6,0$ эв соответственно и подставляя эти значения в формулу (5.21), получаем $J_{\text{НН}(\pi)} = +1,5$ гц.

Полные значения констант спин-спинового взаимодействия, вычисленные для этилена в предположении, что $J_{\text{НН}} \sim J_{\text{ЗНН}}$ [ср. с формулой (3.211)], составляют 13,4 гц для $J_{\text{НН}}^{\text{транс}}$ и 7,6 гц для $J_{\text{НН}}^{\text{цис}}$. Экспериментальные значения тех же констант для этилена равны 19,0 и 11,7 гц для $J_{\text{НН}}^{\text{транс}}$ и $J_{\text{НН}}^{\text{цис}}$ соответственно [20]; обе величины приблизительно на 50% больше вычисленных, тем не менее отношение $J_{\text{транс}}/J_{\text{цис}} = 1,62$, полученное из эксперимента, находится в хорошем согласии с теоретическим (1,76).

Конрой [25] использовал метод МО при вычислении контактного члена $J_{\text{ЗНН}}$ для вицинальных атомов водорода в фрагменте $\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H}$. Результаты расчетов в основном согласуются с результатами, вычисленными методом ВС, и дают такую же зависимость от двугранного угла, за тем исключением, что для этана метод ВС предсказывает отрицательное значение $J_{\text{ЗНН}}$.

при $\varphi = 90^\circ$, в то время как при расчете методом МО при том же значении угла J_{HH} равна нулю и положительна при всех других значениях угла ¹⁾.

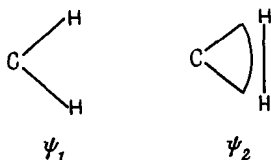
Карплус [114] указал на опасность проведения структурных анализов, основанных лишь на зависимости вицинальных констант взаимодействия от величины двугранного угла, поскольку на результатах анализа может сказываться влияние заместителей, более электроотрицательных, чем водород, изменения валентного угла CCH и изменения длины связи ²⁾.

5.3.2. Константы геминального взаимодействия

Для расчета константы геминального взаимодействия, т. е. константы спин-спинового взаимодействия между протонами, присоединенными к одному атому углерода (в группе CH_2), был применен метод ВС [26], подобно тому как это было сделано в уже описанных расчетах вицинальных констант связи для фрагмента $\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H}$. К сожалению, полученные этим методом значения $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ плохо согласуются с экспериментальными. Молекула H_2CCH_2 рассматривалась как четырехэлектронная система с четырьмя орбиталями, причем влиянием заместителей пренебрегали. В этом случае существуют только две линейно независимые структуры

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= (\text{C}_1, \text{H}_1)(\text{C}_2, \text{H}_2), \\ \psi_2 &= (\text{C}_1, \text{C}_2)(\text{H}_1, \text{H}_2). \end{aligned} \right\} \quad (5.22)$$

Схематически их можно представить следующим образом:



где ψ_1 — структура с полным спариванием. Гибридные орбитали углерода C_k имеют вид

$$\text{C}_k = (1 - \cos \theta)^{-1/2} [\text{C}_{2p\sigma k} + i (\cos \theta)^{1/2} \text{C}_{2s}], \quad (5.23)$$

$$k = 1, 2$$

где θ — валентный угол HCH; $\text{C}_{2p\sigma k}$ представляет собой $2p\sigma$ -связь, направленную вдоль связи $\text{C} - \text{H}_k$. Волновую функцию системы можно записать как

$$\psi_0 = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2;$$

c_1 и c_2 находят из векового уравнения [уравнение (5.20)]. Элементы матрицы обменной энергии $\mathcal{H}_{ji}$ и матричные элементы интеграла перекрывания S_{ji} в уравнении (5.20) определяются следующими выражениями:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_{11} &= 2K(\text{C}_1, \text{H}_1) - K(\text{C}_2, \text{H}_1) - \frac{1}{2} K(\text{C}_1, \text{C}_2) - \frac{1}{2} K(\text{H}_1, \text{H}_2), \quad S_{11} = 1; \\ \mathcal{H}_{22} &= K(\text{C}_1, \text{C}_2) + K(\text{H}_1, \text{H}_2) - K(\text{C}_1, \text{H}_1) - K(\text{C}_2, \text{H}_1), \quad S_{12} = \frac{1}{2}; \\ \mathcal{H}_{12} &= K(\text{C}_1, \text{H}_1) + \frac{1}{2} K(\text{C}_1, \text{C}_2) - \frac{1}{2} K(\text{H}_1, \text{H}_2) - 2K(\text{C}_2, \text{H}_1), \quad S_{22} = 1, \end{aligned} \right\} \quad (5.24)$$

¹⁾ Теоретическому расчету констант взаимодействия вицинальных и геминальных протонов посвящена работа [128]. — *Прим. ред.*

²⁾ В обзоре Ботнер-Бая [121] приведены подробные экспериментальные данные для констант взаимодействия вицинальных протонов многих классов органических соединений. — *Прим. ред.*

где члены $K(C_1, H_1)$ и т. д. представляют обменные интегралы

$$K(C_1, H_1) = \int C_1(1) H_1(2) \mathcal{H} H_1(1) C_1(2) d\tau. \quad (5.25)$$

Используя для S_k выражение (5.23), можно найти зависимость каждого из четырех обменных интегралов $K(C_1, H_1)$, $K(C_2, H_1)$, $K(C_1, C_2)$ и $K(H_1, H_2)$ от угла θ . Гутовский, Карплус и Грант [26] нашли решение векового уравнения для значений θ в пределах от 100 до 130° с интервалами в 5°; полученные значения C_1 и C_2 приведены в табл. 5.4. Член Ферми-взаимодействия $J_{3HH'}$ можно

Таблица 5.4

ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ГЕМИНАЛЬНЫХ ПРОТОНОВ Н — Н' В ЗАВИСИМОСТИ ОТ
ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ НСН [26]

Угол НСН, град	C_1	C_2	ΔE , эв	$J_{3HH'}$, гц
100	0,968	0,062	8,23	32,3
105	0,979	0,040	8,60	19,7
110	0,987	0,025	8,77	12,1
115	0,992	0,015	8,99	6,91
120	0,997	0,0067	9,05	3,05
125	1,000	-0,0001	9,09	~0
130	1,003	-0,0059	9,14	-2,62

определить теперь из выражения (5.9), если предположить, что средняя энергия возбуждения известна. Определенные таким образом значения $J_{3HH'}$ в случае, когда ΔE принято равным среднему значению для трех триплетных состояний, приведены в четвертом столбце табл. 5.4.

Члены $J_{1HH'}$, $J_{1HH'}^{(2)}$ и $J_{2HH'}$ будут давать пренебрежимо малые вклады в $J_{HH'}$, поэтому зависимость *гем*-константы от угла θ должна быть такой же, как для $J_{3HH'}$.

Некоторые значения $J_{HH'}^{гем}$ для замещенных метанов приведены в табл. 5.5 [27—29]. Если знаки этих констант отрицательны (что, по-видимому, возможно), то теория плохо согласуется с экспериментом.

Таблица 5.5

КОНСТАНТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕМИНАЛЬНЫХ ПРОТОНОВ В ЗАМЕЩЕННЫХ
МЕТАНАХ (ПОЛУЧЕНЫ С ПОМОЩЬЮ ДЕЙТЕРИРОВАНИЯ)

Соединение	$J_{HH'}^{гем}$, гц	Литера- тура	Соединение	$J_{HH'}^{гем}$, гц	Литера- тура
CH ₄	12,4	12	CH ₃ OH	10,8	27
CH ₃ CCl ₃	13,0	27	CH ₃ F	9,6	27
CH ₃ COSCH ₃	14,9	28	CH ₃ Cl	10,8	27
CH ₃ C ₆ H ₅	15,5	29	CH ₃ Br	10,2	27
CH ₃ NO ₂	13,2	28	CH ₃ I	9,6	27

Вариации величины $J_{HH'}^{гем}$ обусловлены, по-видимому, непосредственным влиянием заместителя, а не только изменениями угла связи.

Барфильд и Грант [37] отметили, что результаты расчетов методом ВС сильно зависят от величины одного из обменных интегралов $K(C_2, H_1)$ (между гибридной орбиталью атома углерода и орбиталью водорода, не связанной

с углеродом). Этот обменный интеграл определяется по разности обменных интегралов в приближенной эмпирической форме, описанной Ван-Флеком [17]. Барфильд и Грант показали, что ошибка только на 10% при определении этого интеграла может привести к ошибке в значении *гем*-константы вплоть до ± 30 *гц*. Таким образом, пока не найден способ более точной оценки $K(C_2, H_1)$, проводить расчет подобных констант методом ВС нецелесообразно.

Барфильд и Грант [113] провели полуэмпирический расчет вклада соседних π -электронных связей в константу геминального взаимодействия. Его величина оказалась равной $-1,5$ *гц*, экспериментальное значение для каждой π -связи около $|1,9|$ *гц*.

5.3.3. Относительные знаки геминальных и вицинальных констант взаимодействия протонов

Расчеты, проведенные методом ВС, показывают, что для $\theta < 125^\circ$ вицинальные и геминальные константы взаимодействия должны иметь один и тот же знак, однако в действительности почти во всех случаях измеренные $J_{HH'}^{гем}$ и $J_{HH'}^{виц}$ обладают разными знаками. Экспериментальные значения $J_{HH'}^{гем}$ и $J_{HH'}^{виц}$ для нескольких замещенных этанов приведены в табл. 5.6. Углы между связя-

Таблица 5.6

КОНСТАНТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕМИНАЛЬНЫХ И ВИЦИНАЛЬНЫХ ПРОТОНОВ
В НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНАХ

Соединение	$J_{HH'}^{гем}$, <i>гц</i>	$J_{HH'}^{виц}$, <i>гц</i>	Литература
$CH_3CH_2O(SO_2CH_2CH_3)$	$\mp 10,45$	$\pm 7,12$	30
$CH_3CH_2O[CH(CH_3)OCH_2CH_3]$	$\mp 9,30$	$\pm 7,03$	30
CH_2-CHCH_2Cl 	$\mp 11,7$ {	$\pm 4,0$ $\pm 6,6$	31
$CHBr(COOH)CH_2Br$	$\mp 9,9$	$\pm 4,6; \pm 10,9$	32, 108

ми для этих соединений неизвестны, но они едва ли превышают 125° . Наличие заместителей приведет, конечно, к изменению величин $J_{HH'}^{гем}$ и $J_{HH'}^{виц}$ по сравнению с этаном, однако нельзя ожидать, что при этом изменятся их знаки¹⁾.

Константы $J_{HH'}^{гем}$ и $J_{HH'}^{виц}$ были измерены в одной из молекул, для которой углы между связями известны достаточно точно. Этой молекулой является 2,2-метациклофан, структура которого в твердой фазе была установлена методами рентгеноструктурного анализа [33]. Две метиленовые группы с каждой стороны замкнуты в кажущейся симметричной зигзагообразной структуре, показанной на рис. 5.1, углы HCH тетраэдрические. Гутовский и Хуан [34] провели подробный анализ спектра типа AA'BB' для $-CH_2-CH_2-$ -мостиков. Они показали, что $J_{HH'}^{гем}$ и $J_{HH'}^{виц}$ имеют разные знаки, и определили их значения:

$$J_{HH'}^{транс} = \pm 12,3 \text{ гц};$$

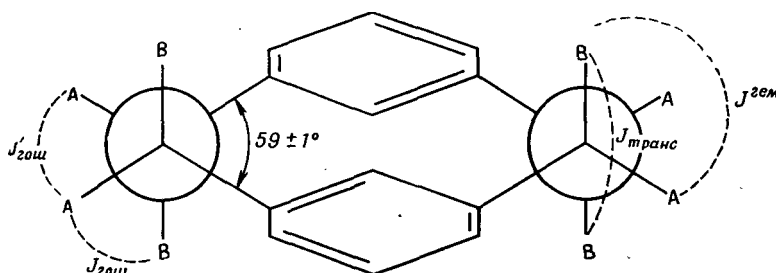
$$J_{HH'}^{гем} = \begin{cases} \pm 3,2 \text{ гц}; \\ \pm 4,0 \text{ гц}; \end{cases}$$

$$J_{HH'}^{виц} = \mp 12,0 \text{ гц}.$$

¹⁾ Теоретическому рассмотрению механизма влияния заместителей на константу взаимодействия геминальных протонов посвящена работа Попла и Ботнер-Бая [122]. Подробные сводки экспериментальных данных для $J_{HH'}^{гем}$ см. в [121, 122].— *Прим. ред.*

Противоположные знаки констант взаимодействия в этой молекуле не могут быть отнесены за счет искажения углов между связями или эффектов, связанных с внутренним движением.

Вероятно, *гем*-константы во всех замещенных метанах и этанах имеют один и тот же знак. Это становится очевидным при рассмотрении значений $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$, приведенных в табл. 5.5 и 5.6 [27, 35]. Величины $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ во фрагментах $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O}$ и $\text{C} - \text{CH}_2 - \text{Br}$ приблизительно такие же, как в CH_3OH



Р и с. 5.1. Структура молекулы 2,2-метациклофана [34].

Атомы водорода в группах $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ обозначены А и В.

и CH_3Br соответственно, и, следовательно, можно допустить, что замещение водорода атомом углерода мало влияет на $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ и не изменяет знака этой константы. Таким образом, можно с достаточными основаниями предполагать, что $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ во всех этих соединениях имеют один знак. Кроме того, постепенное изменение $|J_{\text{HH}}^{\text{гем}}|$ в ряду CH_3F , CH_3OH , CH_3NO_2 , CH_3CCl_3 , CH_4 подтверждает, что знаки *гем*-констант одинаковы во всех молекулах этого ряда.

С точки зрения теории наиболее вероятно, что $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ отрицательна, а $J_{\text{HH}}^{\text{внц}}$ положительна. Используя векторную модель взаимодействия Дирака, Мак-Коннел [36] показал, что в метане $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ отрицательна, а также что J_{HH} изменяет знак на положительный, если два протона разделены нечетным числом связей, и остается отрицательной в противоположном случае. Отрицательный знак $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ в метане означает, что расчет методом ВС приводит к ошибочным результатам.

Если во взаимодействии между двумя непосредственно связанными атомами основную роль играет контактное взаимодействие, то можно ожидать, что константа взаимодействия в этом случае будет положительной. Отсюда следует, что абсолютные знаки $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ и $J_{\text{HH}}^{\text{внц}}$, как это подтверждено рядом работ [34, 35, 39], можно найти, определив их знаки относительно знака константы J_{C13H} между непосредственно связанными ядрами в той же молекуле. Применяя метод двойного резонанса, Лаутербур и Курланд [40] установили, что J_{C13H} и $J_{\text{HH}}^{\text{внц}}$ в молекулах 1,2-дихлорэтилена и 1,2-дихлорэтана имеют одинаковые знаки; Анет [41], применив тот же метод, показал, что J_{C13H} и $J_{\text{HD}}^{\text{гем}}$ (и, следовательно, $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$) в молекуле CH_2DON имеют разные знаки. Это служит достаточным доказательством положительного знака $J_{\text{HH}}^{\text{внц}}$ в соединениях ряда этана и этилена. Но этот вывод основывается на предположении, что константа J_{C13H} положительна; такое предположение, однако, по некоторым данным, не всегда оказывается правильным¹⁾. Из утверждения о положительном знаке константы взаимодействия для непосредственно связанных ядер вытекает, в частности, что J_{C13H} и J_{C13F} всегда должны иметь одинаковые знаки. Тем не менее Тирс [38] обнаружил, что в молекуле CFHCl_2 знаки этих констант

¹⁾ См. примечание 1 на стр. 153.

различны. Согласно данным Тирса

$$J_{\text{C}^{13}\text{H}} = \pm 220,0 \pm 0,1 \text{ гц},$$

$$J_{\text{C}^{13}\text{F}} = \pm 293,8 \pm 0,2 \text{ гц},$$

$$J_{\text{HF}} = \mp 53,65 \pm 0,16 \text{ гц}.$$

Таким образом, большинство экспериментальных данных указывает на то, что $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ в замещенных этанах отрицательна. Это означает, что предсказываемая теорией зависимость $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ от угла θ неверна. Но $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ все же зависит от θ , изменяя знак при некоторых значениях валентного угла HCH, поскольку в этилене [20] и некоторых замещенных этиленах [42—44] $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ и $J_{\text{HH}}^{\text{вин}}$ имеют одинаковые знаки, что свидетельствует о положительности геминальной константы в этих случаях ¹⁾.

5.4. Константы взаимодействия между протонами, разделенными четырьмя σ -связями

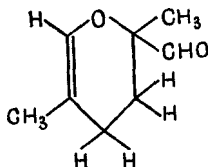
Спин-спиновое взаимодействие через четыре σ -связи наблюдалось в целом ряде молекул, однако до сих пор не существует строгих теоретических оценок его величины. Карплус [24] предположил, что величина константы взаимодействия через четыре σ -связи должна быть меньше или равна 0,5 гц, в то время как большинство экспериментальных значений лежит в пределах от 0,3 до 1,5 гц (см. табл. 5.7) ²⁾.

Таблица 5.7
КОНСТАНТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПРОТОНАМИ
ЧЕРЕЗ ЧЕТЫРЕ σ -СВЯЗИ

Молекула	J_{HH}' , гц
мезо-2,3-Дибромбутан [45]	-0,26 ^а
мезо-2,3-Дифенилбутан [45]	-0,29
dl-2,3-Дифенилбутан [45]	-0,20
цис-2,2,4,5-Тетраметилдиоксолан [46]	+0,55
1,2-Дибромизобутират [47]	+0,75
Димер метакролеина [47]	+1,3

^а Отрицательные знаки определены по отношению к положительной винциальной константе.

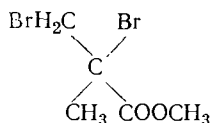
Существуют некоторые данные, свидетельствующие о том, что константы дальнего взаимодействия в сильной степени зависят от стереоспецифичности молекулы. Так, например, в димере метакролеина [47]



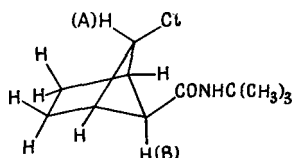
¹⁾ Подробно о знаке $J_{\text{HH}}^{\text{гем}}$ см. в работах [121, 122]. — Прим. ред.

²⁾ Теория спин-спинового взаимодействия протонов, разделенных четырьмя σ -связями (HCCCH), разработана Барфильдом [123]. — Прим. ред.

альдегидный протон взаимодействует только с одним из протонов при β -атоме углерода ($J = 1,3$ гц). Точно так же в 1,2-дибромизобутирате



протоны метильной группы взаимодействуют только с одним из метиленовых протонов [47] ($J = 0,75$ гц). Оба примера показывают, что константа взаимодействия зависит от φ — двугранного угла между направлениями двух $C-H$ связей, однако существуют противоречивые данные о точной форме угловой зависимости. Анет [48] обнаружил, что в шестичленных циклических соединениях, диастереоизомерах камфан-2,3-диолов, константа взаимодействия $H-C-C-C-H$ лежит в пределах от 1 до 1,4 гц, если пять атомов находятся приблизительно в одной плоскости, т. е. $\varphi = 180^\circ$, и равна нулю во всех других случаях. Необычно большое значение константы взаимодействия через четыре связи, $J_{AB} = 7$ гц, было обнаружено в молекуле *экзо*-5-хлорбицикло-[2, 1, 1]-гексан-*экзо*-6-*трет*-бутилкарбоксамид



в которой для двух связей $C-H(A)$ и $C-H(B)$ $\varphi \sim 180^\circ$. В изомере *экзо*-5-хлор-*эндо*-6-амиде, в котором $\varphi \sim 60^\circ$, значение J_{AB} оказалось близким к нулю [49]. Отсюда следует, что константа спин-спинового взаимодействия через четыре связи достигает максимума при $\varphi = 180^\circ$, как, например, в случае J_{HH}^{vic} . Однако Ботнер-Бай и Наар-Колин [45] обнаружили, что в 2,3-дизамещенных бутанах величина константы взаимодействия для фрагмента $H_3C-C-C-H$ почти равна нулю при $\varphi = 180^\circ$ и составляет $\sim 0,3$ гц, когда $\varphi = 60^\circ$.

Относительные знаки J_{HH}^{vic} и констант J_{HH} взаимодействия через четыре связи были определены только для некоторых 2,3-дизамещенных бутанов [45], причем оказалось, что они имеют разные знаки ¹⁾, что согласуется с векторной моделью взаимодействия Дирака.

5.5. Константы дальнего взаимодействия между протонами в ненасыщенных соединениях ²⁾

Известно много примеров дальнего взаимодействия между протонами через четыре или большее число связей, когда одна или несколько из этих связей являются ненасыщенными (см. табл. 5.8, 5.9 и 10.44).

Обзор экспериментальных данных приведен в работе Хоффмана и Гроновица [55]. Эти авторы предположили, что дальнейшее спин-спиновое взаимодействие в ненасыщенных молекулах возникает почти исключительно за счет

¹⁾ Исследование констант взаимодействия протонов, разделенных четырьмя σ -связями в производных бицикло-[2,2,1]-гептена, позволило найти эмпирическую зависимость этой константы от двух двугранных углов фрагмента $H-C-C-C-H$. Применение двойного протон-протонного резонанса показало, что указанная константа, как правило, имеет положительный знак и только при некоторых значениях двугранных углов становится отрицательной [126, 127].— *Прим. ред.*

²⁾ Подробный обзор экспериментальных данных по константам дальнего взаимодействия см. в работе [125].— *Прим. ред.*

Таблица 5.8

КОНСТАНТЫ ДАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПРОТОНАМИ
В ОЛЕФИНАХ

Взаимодействие через четыре связи	$J_{\text{HH}'}^{\text{цис}}, \text{ гц}$	$J_{\text{HH}'}^{\text{транс}}, \text{ гц}$	Литера- тура
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-1,7	-1,3	50
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-1,7	-1,3	50
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-1,5	-1,2	50
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-1,8		51
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-1,8		52
$\text{CHCl}=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	~0,4	0,8	53
$\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	-0,5	-0,9	53
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NH}_2$	-1,8	-1,7	54
$(\text{CHO})\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-1,6		55
$(\text{COOH})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	1,6	1,6	58
$(\text{COOH})\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1,2		56
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	1,3	1,4	57
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$		1,4	59
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	1,2	1,4	57
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCl}$	-5,8		61, 62
Взаимодействие через пять связей	$J_{\text{HH}'}^{\text{цис}}, \text{ гц}$	$J_{\text{HH}'}^{\text{транс}}, \text{ гц}$	Литера- тура
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	+1,0		60
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	1,2	1,5	57
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	1,2	1,5	57
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	~1,2	~1,2	52
$\text{CH}_3\text{CBr}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	1,6		55
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	1,0		58
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$		$3,03 \pm 0,06$	61
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{CHCl}$		$2,14 \pm 0,08$	61
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCl}$		$+2,4 \pm 0,1$	61, 62

сверхсопряжения между системой π -электронов и электронами σ -связи $\text{C} - \text{H}$. Карплус [24] применил метод ВС для расчета вклада π -электронов в константу дальнего взаимодействия, учитывая $\sigma - \pi$ -взаимодействие конфигураций. Он показал, что $J_{\text{HH}'\pi}$ можно выразить следующим образом:

$$J_{\text{HH}'\pi} = 2,1 \cdot 10^{-15} \sum_{\text{T}} \{a_{\text{H}}(\text{T}) a_{\text{H}'}(\text{T})\} / \Delta E_{\pi}(\text{T}), \quad (5.26)$$

где $a_{\text{H}}(\text{T})$ и $a_{\text{H}'}(\text{T})$ — постоянные сверхтонкого взаимодействия, выраженные в герцах, $\Delta E_{\pi}(\text{T})$ — энергия возбуждения триплетного состояния в электрон-вольтах. Величина $a_{\text{H}}(\text{T})$ определяет степень связи спинов протонов и неспаренного электрона $2p\pi$ -орбитали атома углерода в радикальном фрагменте Т. Значения $a_{\text{H}}(\text{T})$ для некоторых радикальных фрагментов, полученные из спектров ЭПР, приведены в табл. 5.10.

В этой таблице φ — угол между плоскостью $\text{H} - \text{C} - \dot{\text{C}}$ и осью π -орбитали $\dot{\text{C}}$. В некоторых молекулах связь спинов двух ядер H и H' может осуществляться различными способами; например, в аллене [24] $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ существуют два пути взаимодействия, как показано на рис. 5.2, и каждый

Таблица 5.9

КОНСТАНТЫ ДАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ПРОТОНАМИ
В АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Взаимодействие через четыре связи		
	константа, гц	литература
$\text{CH} \equiv \text{CCH}_3$	2,9—3,6	63—65
$\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$	2,6	66
$\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{Br}$	2,7	66
$\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{I}$	2,8	66
$\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$	2,4	55
$\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	—2,4	77
Взаимодействие, через пять связей		
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_3$	+2,6	78
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	2,7	67
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$	2,4	55
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$	2,5	55
$\text{HC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CH}$	$2,2 \pm 0,2$	61
Взаимодействие через шесть связей		
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CH}$	$1,27 \pm 0,05$	61
Взаимодействие через семь связей		
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CCH}_3$	$1,3 \pm 0,1$	61
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$	1,1	55
$\text{ClCH}_2\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CCH}_2\text{Cl}$	$1,0 \pm 0,2$	61
Взаимодействие через девять связей		
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CC} \equiv \text{CC} \equiv \text{CCH}_2\text{OH}$	0,4	61

из них следует включить в сумму в формуле (5.26). В других молекулах, например в бутатриене, $\sigma - \pi$ -взаимодействие осуществляется единственным способом. В расчетах $J_{\text{HH}'\pi}$ для некоторых этиленовых и ацетиленовых фрагментов

Таблица 5.10

КОНСТАНТЫ СВЕРХТОНКОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ a_{H} (Г)

Радикальный фрагмент	a_{H} , гц
$\text{H}-\dot{\text{C}}(sp)$	$-65 \cdot 10^6$
$\text{H}-\dot{\text{C}}(sp^2)$	$-95 \cdot 10^6$
$\text{H}-\text{C}-\dot{\text{C}}(sp \text{ и } sp^2)$	$+150 \cos^2 \varphi \cdot 10^6$
$\text{CH}_3-\dot{\text{C}}$	$+75 \cdot 10^6$

с помощью формулы (5.26) Карплус [24] принимал ΔE_{π} равным 6,0 и 8,0 эв соответственно. Результаты расчетов, приведенные в табл. 5.11, находятся

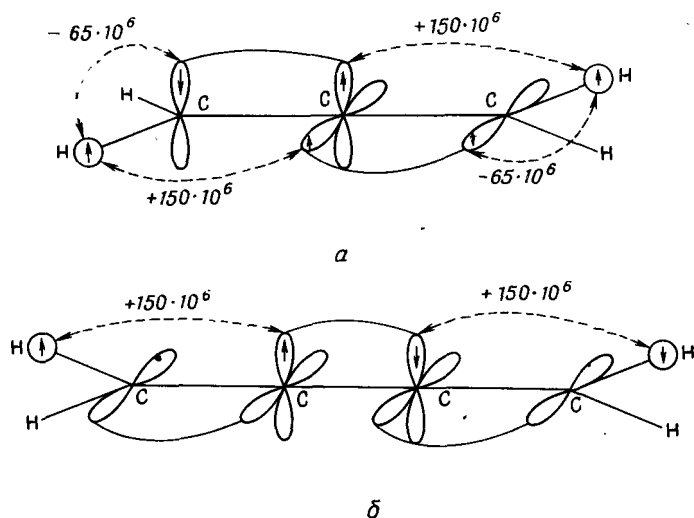
Таблица 5.11

ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ $J_{\text{HH}'\pi}$ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ
УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАГМЕНТОВ [24]

Молекулярный фрагмент	$J_{\text{HH}'\pi}$, гц	Молекулярный фрагмент	$J_{\text{HH}'\pi}$, гц
$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$	-1,7	$\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$	+2,0
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H}$	-3,7	$\text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H}$	+2,9
$\text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{H}$	-6,7	$\text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{H}$	+7,8

в хорошем согласии с опытными значениями констант дальнего взаимодействия (см. табл. 5.8 и 5.9).

В тех случаях, когда знаки констант были определены (относительно положительной вицинальной константы), оказалось, что они следуют сформулированному выше правилу и являются отрицательными для четного числа

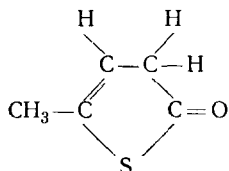


Р и с. 5.2. Схема взаимодействия между протонами [24].

а — аллен; б — бутатриен. Ориентация электронных спинов показана стрелками; непрерывными линиями обозначено спаривание электронов π -связи, пунктиром показано σ — π -взаимодействие электронов.

связей между взаимодействующими ядрами и положительными при нечетном числе связей. Метод ВС предсказывает также, что как для *цис*-, так и для *транс*-конфигураций фрагментов $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ замещение атома водорода метильной группой изменяет знак константы дальнего взаимодействия, но практически не сказывается на ее величине. Различие в значениях этих констант для молекул, содержащих указанные фрагменты, возникает, по-видимому, за счет некоторого остаточного взаимодействия через σ -связи. Поскольку в радикальном фрагменте $\text{H}-\text{C}-\dot{\text{C}}$ a_{H} зависит от угла, то если цикличность структуры или какая-нибудь другая причина, затрудняющая движение, приводит к тому, что положения плоскостей, содержащих фрагменты $\text{H}-\text{C}-\dot{\text{C}}=$ и $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, становятся фиксированными относительно друг друга, значение $J_{\text{HH}'}$ будет максимальным,

когда эти две плоскости взаимно перпендикулярны ($\varphi = 0^\circ$), и равно нулю, если они копланарны ($\varphi = 90^\circ$). Это обстоятельство можно использовать для объяснения необычно большого значения $J_{\text{HH}'} = 2,5$ гц при взаимодействии между метильными и метиленовыми протонами в молекуле 5-метил-4-тиолен-2-она [55]:



Поразительной особенностью дальнего взаимодействия в ненасыщенных углеводородах является то, что величина этого взаимодействия не сильно уменьшается с ростом числа связей. Так, например, константа взаимодействия между протоном во фрагментах $\text{H} - \text{C} = \text{C} -$ или $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} -$ и другим протоном H' в той же молекуле имеет почти такую же величину, как $J_{\text{HH}'}$ между H' и протонами во фрагментах $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C}$ или $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C}$. Это согласуется с механизмом $\sigma - \pi$ -взаимодействия, предложенным Карплусом [24], который предсказывает, что замещение водорода метильной группой не должно изменять величины рассмотренных выше констант, а должно изменять только их знак. Объяснить этот эффект можно, сравнив относительные величины и знаки постоянных сверхтонкого взаимодействия a_{H} для радикальных фрагментов $\text{H} - \dot{\text{C}} = \text{C}$ и $\text{H} - \dot{\text{C}} \equiv \text{C}$, с одной стороны, и $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}} = \text{C}$ и $\text{CH}_3 - \dot{\text{C}} \equiv \text{C} -$, с другой (см. табл. 5.10). Для атома водорода и свободно вращающихся метильных групп a_{H} близки по величине и противоположны по знаку. Хоффман и Гроновиц [55] высказали предположение, что метильное замещение можно использовать в тех случаях, когда нужно установить, определяется ли основной вклад в константу дальнего взаимодействия в молекуле именно $\sigma - \pi$ -взаимодействием.

Холмс и Кивелсон [68] предположили, что связь ядерных спинов по механизму электронного $\sigma - \pi$ -взаимодействия обуславливает дальнейшее взаимодействие между метильными протонами в ацетоне и ацетоксиде $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{NOH}$ даже в том случае, если прямой путь, по которому осуществляется взаимодействие между ядрами, не включает ненасыщенную связь. В обеих молекулах протонный резонансный спектр состоит из одиночной узкой линии от шести эквивалентных метильных протонов. По обоим сторонам от этого синглета на расстояниях $\pm 63,6$ гц наблюдаются слабые боковые сигналы (спутники), обусловленные взаимодействием протонов с ядрами C^{13} и представляющие собой кватреты линий с отношением интенсивностей $1 : 3 : 3 : 1$, которые возникают за счет взаимодействия метильных протонов в 2,2% молекул ацетона, содержащих по одной группе C^{13}H_3 . В случае ацетона расщепление между компонентами кватрета составляет $0,54 \pm 0,05$ гц. Вклад механизма взаимодействия через σ -связи в константу взаимодействия между метильными протонами, вероятно, не превышает 0,2 гц, так как боковые сигналы от группы C^{13}H в подобных соединениях, не содержащих ненасыщенных связей, например в $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, представляют собой узкие синглетные линии [68]. Взаимодействие метильных групп в ацетоне возникает, по-видимому, вследствие спиновой связи двух групп метильных протонов с одними и теми же π -электронами связи $\text{C} = \text{O}$. Метод, аналогичный использованному Карплусом [24], дает следующее выражение для $J_{\text{HH}'\pi}$ в ацетоне:

$$J_{\text{HH}'\pi} = \frac{-2,1 \cdot 10^{-15} \lambda^2 a_{\text{H}}^2}{\Delta E_{\pi}(\text{C}=\text{O})}, \quad (5.27)$$

где a_H — постоянная сверхтонкого взаимодействия для радикального фрагмента $CH_3 - \dot{C}$; $(1 - \lambda^2)$ — ионный характер связи $C = O$; $\Delta E_\pi(C = O)$ — энергия возбуждения триплетного состояния $(CH_3)_2\dot{C} - \dot{O}$. Сравнивая уравнения (5.27) и (5.26), получаем очевидное соотношение между константами взаимодействия метильных протонов в молекулах ацетона и бутена-2 $CH_3CH = CHCH_3$:

$$J_{HH'}(\text{ацетон}) = -\lambda^2 \frac{\Delta E_\pi(C = C)}{\Delta E_\pi(C = O)} J_{HH'}(\text{бутен-2}).$$

Константа дальнего взаимодействия $J_{HH'}$ для бутена-2 [57] равна 1,2 гц; следовательно, при $\Delta E_\pi(C = C) = 6,0$ эв и $\Delta E_\pi(C = O) = 6,3$ эв вычисленное значение $(1 - \lambda^2)$ должно быть равно 0,53 [68], что удовлетворительно согласуется со значениями (0,42—0,52), полученными Полингом [69].

Косвенный вклад π -электронов в константу взаимодействия в молекуле ацетона должен влиять на величину взаимодействия между протонами также и в других молекулах, имеющих ненасыщенные связи. Холмс и Кивелсон [68] определили, что вклад косвенного π -электронного механизма в *gem*-константу взаимодействия в этилене и винильных производных составляет —1,5 гц. Возможно также, что необычно сильное дальнее взаимодействие, наблюдаемое в некоторых ненасыщенных альдегидах [35], возникает не только вследствие прямых, но отчасти и за счет косвенных π -электронных эффектов.

5.6. Ароматические углеводороды

Экспериментальные значения констант взаимодействия между протонами кольца в замещенных бензолах заключены в следующих пределах: $J_{HH'}^{ortho} = 6 - 9$ гц, $J_{HH'}^{meta} = 1 - 3$ гц и $J_{HH'}^{para} = 0 - 1$ гц. Константа $J_{HH'}^{ortho}$ в *p*-нитротолуоле положительна [112]. Относительное определение знаков констант взаимодействия показало, что знаки $J_{HH'}^{ortho}$ и $J_{HH'}^{meta}$ во всех случаях одинаковы. При определении величин констант взаимодействия между протонами кольца играет роль как σ -, так и π -связь, поэтому выражение для $J_{HH'}$ можно записать следующим образом:

$$J_{HH'} = J_{HH'}(\sigma) + J_{HH'}(\pi). \quad (5.28)$$

Величина $J_{HH'}^{ortho}(\sigma)$, по-видимому, близка к вычисленному значению $J_{HH'}^{чис}(\sigma)$ в этилене, равному 6,1 гц. $J_{HH'}(\sigma)$ быстро уменьшается с увеличением числа связей между взаимодействующими ядрами, и если предположить, что вклады σ -связи по величине сравнимы с такими же вкладами в предельных углеводородах, то $J_{HH'}^{meta}(\sigma)$, вероятно, не превышает 1 гц, а $J_{HH'}^{para}(\sigma)$ почти наверняка пренебрежимо мала.

Значения $J_{HH'\pi}$ для ароматических углеводородов были вычислены Мак-Коннелом [70, 71] с помощью метода ВС при учете $\sigma - \pi$ -конфигурационного взаимодействия. Расчет выполнен с помощью постоянных сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия, и по форме выражение для $J_{HH'\pi}$ аналогично полученному Карплусом для $J_{HH'\pi}$ в неароматических молекулах. Мак-Коннел [71] показал, что $J_{HH'\pi}$ определяется выражением

$$J_{HH'\pi} = -\left(\frac{2}{3\Delta E_h}\right) (g\beta Q)^2 A_{NN'}, \quad (5.29)$$

где Q — изотропная постоянная сверхтонкого взаимодействия для ароматических свободных радикалов, выраженная в эрстедах; β — магнетон Бора, g — электронный g -фактор. Поскольку $(2/3\Delta E_h)(g\beta Q)^2$ приблизительно равно единице, то

$$J_{HH'\pi} \sim -A_{NN'}, \quad (5.30)$$

$A_{NN'}$ — спиновая корреляционная матрица, описывающая корреляцию между спинами π -электронов двух атомов углерода N и N' , непосредственно связан-

ных с протонами Н и Н', $\Lambda_{NN'}$ имеет вид

$$\Lambda_{NN'} = (\psi_0 | \sum_{k,j} \delta_N(k) \delta_{N'}(j) S_k S_j | \psi_0) / (\psi_0 | \psi_0), \quad (5.31)$$

где ψ_0 — волновая функция основного состояния, записанная согласно методу ВС в виде суммы канонических структур ψ_i ,

$$\psi_0 = \sum_i c_i \psi_i.$$

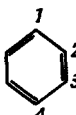
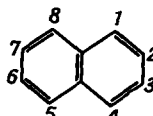
Мак-Коннел [71] показал, что $\Lambda_{NN'}$ определяется выражением

$$\Lambda_{NN'} = \left(-\frac{3}{4} \sum_{ij} c_i c_j \eta_{ij} T_{ij} \right) / \left(\sum_{ij} c_i c_j T_{ij} \right). \quad (5.32)$$

T_{ij} и η_{ij} определяются из суперпозиционных схем Румера — Полинга (см. разд. 3.14.3); $T_{ij} = \frac{1}{2^{n-I_{ij}}}$, где n — число связей в структуре, а I_{ij} — число изолированных фрагментов на суперпозиционной схеме $\psi_i - \psi_j$. Величина η_{ij} относится к ядрам углерода N и N' и равна нулю, если они находятся в разных фрагментах суперпозиционной схемы. Если ядра N и N' принадлежат одному изолированному фрагменту, то $\eta_{ij} = 1$, если ядра разделены нечетным числом связей, и $\eta_{ij} = -1$ при четном числе связей. Таким образом, для четноальтернантных углеводородов η_{ij} положительно, когда N и N' разделены нечетным числом связей, и отрицательно в противоположном случае. Если все коэффициенты c_i одного знака, то знак $\Lambda_{NN'}$ будет переменным: положительным, когда число связей между N и N' нечетное, и отрицательным при четном числе связей. В расчетах четноальтернантных молекул методом ВС предполагается, что коэффициенты c_i имеют одинаковые знаки, однако теоретического обоснования справедливости этого допущения не существует.

Мак-Коннел использовал выражение (5.32) при расчете $\Lambda_{NN'}$ для бензола и нафталина; полученные результаты приведены в табл. 5.12.

Таблица 5.12
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СПИНОВОЙ
КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ $\Lambda_{NN'}$ ДЛЯ БЕНЗОЛА
И НАФТАЛИНА [71]

	N, N'	$\Lambda_{NN'}$ а	$\Lambda_{NN'}$ б
	1,2	+0,45	+0,47
	1,3	-0,15	-0,21
	1,4	+0,15	+0,23
	1,2	+0,58	
	2,3	+0,28	
	1,3	-0,11	
	1,4	+0,11	
	1,5	+0,02	
	1,6	-0,02	
	1,7	+0,02	
	1,8	-0,02	
	2,6	+0,02	
	2,7	-0,02	

а Вычислено методом ВС с помощью только основных структур.

б Вычислено с помощью основных структур и трех возбужденных структур Дьюара.

Вычисленные значения $J_{\text{HH}}(\pi)$ для *орто*- и *мета*-констант протонного взаимодействия гораздо меньше наблюдаемых на опыте, что в обоих случаях свидетельствует об определяющей роли механизма взаимодействия через σ -связи. Дополнительным доказательством этого утверждения является несоответствие между предсказываемыми теорией и наблюдаемыми знаками констант. Механизм взаимодействия через π -связи преобладает, по-видимому, для протонов в *пара*-положении. Вычисленное значение $J_{\text{HH}}(\pi)$, равное приблизительно $+0,23$ гц, хорошо согласуется с величиной $J_{\text{HH}}^{\text{пара}} = +0,2$ гц, наблюдаемой в спектре 3,5,6-трихлорбензола [72]. В связи с этим следует отметить, что константы спин-спинового взаимодействия для замещенных бензолов слабо зависят от природы заместителя (наиболее типичными являются изменения констант в пределах одного герца [43]).

Предложенный Мак-Коннелом метод расчета вклада π -связей во взаимодействие между ядрами можно применить не только к протонам, но и к другим ядрам, если ЭПР-спектроскопия дает возможность получить необходимые данные о сверхтонком расщеплении ¹). В этом случае нужно знать как изотропную, так и анизотропную компоненты сверхтонкого расщепления. Изотропное расщепление, наблюдаемое для ядра C^{13} в α -положении в отрицательном ионе нафталина, соответствует значению Q [73], равному 39 э, которое по порядку величины близко к протонному расщеплению ($Q \sim 30$ э). В противоположность этому анизотропное сверхтонкое расщепление для C^{13} в этом радикале может быть приблизительно на порядок больше 39 э, поскольку наличие конфигурационного взаимодействия необходимо для появления изотропного, а не анизотропного сверхтонкого расщепления. В результате константы взаимодействия между ядрами C^{13} , происходящего за счет взаимодействия π -электронов, могут быть в сотни раз больше констант взаимодействия между протонами, представленных в табл. 5.12.

5.7. Аммиак

Величина протон-протонного взаимодействия в молекуле аммиака была оценена Сайкой [74] с помощью метода МО, развитого Мак-Коннелом [2] (см. разд. 3.14.2). Мак-Коннел рассматривал только взаимодействие через три и более связей; в данном случае, когда ядра разделены лишь двумя связями, следует учитывать некоторые из тех интегралов, которыми пренебрегал Мак-Коннел. Взаимодействие в основном определяется контактным членом $J_{\text{ЗНН}}$, и для случая промежуточного взаимодействия Сайка получил выражение

$$J_{\text{ЗНН}} = \frac{7,754 \cdot 10^4}{\Delta E (\text{эв})} \left[4 \left(\sum_{\alpha=1}^5 a_{\text{H}\alpha} a_{\text{H}\alpha'} \right) \langle \Psi_{\text{H}}(s) | \delta(\mathbf{r}_{\text{сН}}) | \Psi_{\text{H}}(s) \rangle \times \right. \\ \left. \times \left(\sum_{\beta=1}^5 \sum_{\text{N} \neq \text{H}} a_{\text{H}\beta} a_{\text{N}\beta} \langle \Psi_{\text{H}}(s) | \delta(\mathbf{r}_{\text{сН}}) | \Psi_{\text{N}}(s) \rangle \right) \right], \quad (5.33)$$

где знак суммы $\sum_{\text{N} \neq \text{H}}$ распространяется на орбитали двух атомов водорода и атома азота. Функция, которую получил Дункан [115] методом молекулярных орбиталей с учетом самосогласованного поля (МО ССП), учитывает все десять электронов. При ее использовании выражение (5.33) дает

$$J_{\text{ЗНН}} = \frac{65,9}{\Delta E (\text{эв})}.$$

¹) Линейное соответствие между константой спин-спинового взаимодействия J_{HH} в спектрах ЯМР-Н¹ молекул и константой сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР изоструктурных радикалов найдено авторами работы [133].— Прим. ред.

Выбор значения ΔE связан с обычными трудностями; Сайка воспользовался величиной 8,3 эв и получил $J_{\text{зНН}} = 8,3$ гц. Кроме контактного взаимодействия, заметный вклад в константу вносит только член $J_{\text{НН}}^{(1)}$. Его величина, вычисленная с помощью той же МО ССП-функции, оказалась равной 1,2 гц; таким образом, полное теоретическое значение константы составляет 9,5 гц. Непосредственное экспериментальное определение значения $J_{\text{НН}}$ для аммиака невозможно в силу магнитной эквивалентности протонов, и в настоящее время лучшее сравнение, которое может быть сделано, относится к $J_{\text{Н-CH}_3} = 5$ гц в RNHCH_3 [74]. Значение $J_{\text{НН}}$ можно было бы получить косвенным путем, измеряя J_{ND} в дейтерированной молекуле аммиака, но при этом необходимо было бы исследовать безводный $\text{N}^{15}\text{H}_2\text{D}$, а не $\text{N}^{14}\text{H}_2\text{D}$, так как уширение линии, обусловленное квадрупольным моментом ядер N^{14} ($I = 1$), по-видимому, замаскировало бы малые расщепления (порядка 1,5 гц), вызванные взаимодействием $\text{H} - \text{D}$.

5.8. Алифатические и ароматические фторуглероды

Экспериментальные данные о константах взаимодействия с ядром F^{19} показывают, что величина взаимодействия даже с учетом отношения $\gamma_{\text{F}}/\gamma_{\text{H}}$ может быть гораздо больше, чем для протонов. Например, $J_{\text{FF}}^{\text{gem}}$ в перфторциклогексане [75] равна 284 ± 1 гц, в то время как $J_{\text{НН}}^{\text{gem}}$ в циклогексане равна всего 12 гц. Кроме того, J_{FF} и $J_{\text{НН}}$ и их знаки при изменении молекулярной структуры не всегда изменяются одинаковым образом. Существуют две поразительные особенности спин-спинового взаимодействия между ядрами фтора. Во-первых, величина J_{FF} в насыщенных фторуглеродах при взаимодействии через четыре связи часто оказывается большей, чем в случае взаимодействия через три связи (см. табл. 11.3). Во-вторых, относительные знаки констант для фтора во фторуглеродах не всегда подчиняются закономерностям, установленным с помощью векторной модели взаимодействия для протонных констант в углеводородных молекулах. Так, Эванс [76] установил, что знак $J_{\text{FF}}^{\text{trans}}$ в соединениях $\text{CF}_2 = \text{CFX}$ противоположен знаку $J_{\text{FF}}^{\text{cis}}$ и $J_{\text{FF}}^{\text{gem}}$, в то время как в аналогичных углеводородных молекулах, т. е. $\text{CH}_2 = \text{CHX}$, $J_{\text{НН}}^{\text{trans}}$ и $J_{\text{НН}}^{\text{cis}}$ всегда имеют одинаковые знаки. Кроме того, как отмечалось ранее, Тирс [38] показал, что в молекуле CFHCl_2 $J_{\text{C}^{13}\text{H}}$ и $J_{\text{C}^{13}\text{F}}$ имеют противоположные знаки. Если взаимодействие между непосредственно связанными ядрами осуществляется в основном по схеме: ядро — электрон — электрон — ядро, то, согласно векторной модели взаимодействия, константа будет положительной. Поэтому взаимодействие $\text{C}^{13} - \text{F}$, по-видимому, в значительной степени определяется механизмом, отличающимся от механизма контактного взаимодействия Ферми.

Все это дало возможность предположить, что электрон-орбитальный и орбиталь-орбитальный механизмы ядерного спин-спинового взаимодействия становятся более эффективными, если рассматриваемые атомы обладают орбиталями p - или d -типов. Попл [79] оценил вклад, вносимый электрон-орбитальным взаимодействием в константы связи для ядер F^{19} . Он получил выражение для $J_{\text{НН}}^{\text{orb}}$ через анизотропии тензоров экранирования двух ядер N и N' (см. разд. 3.15).

$$J_{\text{НН}}^{\text{orb}} = -(2/3h) \gamma_{\text{N}} \gamma_{\text{N}'} \hbar^2 \{ R^{-3} [\Delta\sigma (1 - 3 \cos^2 \theta) + \Delta\sigma' (1 - 3 \cos^2 \theta')] - 3 \Sigma^* \chi_i R_i^{-3} (R'_i)^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_i) \}, \quad (5.34)$$

где R — расстояние между ядрами N и N' ; R_i и R'_i — расстояния от N и N' до третьего ядра; θ и θ' — углы между осями симметрии тензоров экранирования и линией, соединяющей N и N' ; θ_i — угол между прямыми, соединяющими ядро i с N и N' ; χ_i — магнитная восприимчивость атома i , которая обычно отрицательна, поскольку большинство атомов диамагнитны. Если каждое

ядро имеет аксиально симметричное окружение, то анизотропии тензоров экранирования $\Delta\sigma$ можно записать в виде:

$$\Delta\sigma = \sigma_{||} - \sigma_{\perp}.$$

Последний член формулы (5.34) определяет взаимодействие через третье ядро. Верхний предел его возможной величины можно установить, рассмотрев предельный случай, когда два протона ($\gamma_N = \gamma_{N'} = 2,68 \cdot 10^4 \text{ э}^{-1}\text{сек}^{-1}$) находятся на расстоянии 10^{-8} см по обе стороны от атома углерода или азота ($\chi_i = 10^{-29}$) и угол θ_i равен 180° . В этом случае вклад в $J_{\text{HH}}^{\text{орб}}$, определяемый последним членом, составляет 4,8 гц, и потому можно предположить, что в большинстве молекул взаимодействие через третье ядро пренебрежимо мало. Первый член формулы (5.34) зависит от анизотропий тензоров экранирования $\Delta\sigma$; как следует из гл. 4, постоянные экранирования для протонов гораздо меньше, чем для других ядер, и, следовательно, величины $J_{\text{HH}}^{\text{орб}}$ будут также гораздо меньше констант взаимодействия для других ядер. Попл [79] применил формулу (5.34) для расчета взаимодействия F—F и F—H. Согласно его оценкам, для ядра фтора в связях C—F или H—F $\Delta\sigma$ приблизительно равно $+10^{-3}$, и, если

Таблица 5.13
ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОРБИТАЛЬНЫХ ВКЛАДОВ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ [79]

Соединение	$J_{\text{HF}}^{\text{орб}}$ (вычисл.), гц	J_{HF} (эксп.), гц	Литера- тура
HF	+150	615	80
	+13,3	40—81	81—83
Монофторэтилены			
<i>гем</i>	+12,9	+ (72—81)	84—86
<i>транс</i>	+3,6	+ (12—52)	84—86
<i>цис</i>	+0,0	± (1—20)	84—86
Монофторбензолы			
<i>орто</i>	0,0	± (6—10)	87, 88
<i>мета</i>	+1,0	± (6—8)	87, 88
<i>пара</i>	+1,1	± 2	87, 88
Соединение	$J_{\text{FF}'}^{\text{орб}}$ (вычисл.), гц	$J_{\text{FF}'}$ (эксп.), гц	Литера- тура
	+13,3	150—270	83, 89, 90
1,1-Дифторэтилены	+13,8	27—87	84
1,2-Дифторэтилены			
<i>транс</i>	+5,2	115—124	84
<i>цис</i>	-1,8	33—58	84
Дифторбензолы			
<i>орто</i>	-1,7	20	87
<i>мета</i>	+1,6	2—4	87
<i>пара</i>	+1,7	12—15	87

пренебречь анизотропией атома водорода, можно написать:

$$J_{\text{FH}}^{\text{орб}} = 75,2 R_{\text{HF}}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot 10^{-24} \text{ (гц)}, \quad (5.35)$$

$$J_{\text{FF}'}^{\text{орб}} = 70,8 R_{\text{FF}'}^{-3} [(3 \cos^2 \theta - 1) + (3 \cos^2 \theta' - 1)] \cdot 10^{-24} \text{ (гц)}. \quad (5.36)$$

Числовые значения $J_{\text{FH}}^{\text{орб}}$ и $J_{\text{FF}'}^{\text{орб}}$ были получены из формул (5.35) и (5.36) при следующих значениях молекулярных постоянных: расстояния Н — F и С — Н 1 Å, расстояния С — F и С = С (алифатические) 1,35 Å и (ароматические) 1,4 Å. Валентные углы предполагались равными 109,5 и 120° для тетраэдрического и тригонального атомов углерода соответственно. В табл. 5.13 приведены результаты этих расчетов для ряда молекул. По формулам (5.35) и (5.36) могут получиться величины любого знака; однако для большинства молекул знак орбитального вклада оказывается положительным. Сравнение вычисленных значений $J_{\text{FF}'}^{\text{орб}}$ и $J_{\text{FH}}^{\text{орб}}$ с экспериментальными константами взаимодействия ясно показывает, что, несмотря на значительную величину орбитального вклада, он все-таки слишком мал, чтобы полностью объяснить взаимодействие.

5.8.1. Фторэтилены

Рассмотренные выше данные свидетельствуют о том, что при определении констант взаимодействий F — F и F — H основную роль играет контактное взаимодействие Ферми $J_{\text{ЗНН}}$, хотя заметный вклад в эти константы вносит также $J^{\text{орб}}$. Для определения величины $J_{\text{ЗFF}}$ и $J_{\text{ЗHF}}$ во фторированных этиленах Карплус [4] применил метод ВС. Он предположил, что замещение водорода фтором не изменяет коэффициентов c_j в структурах ψ_j волновой функции основного состояния ψ_0 , поэтому $J_{\text{ЗFF}}$ и $J_{\text{ЗHF}}$ можно вычислить непосредственно по формуле (3.240), используя c_j , полученные для этилена при условии, что $\varphi_{\text{F}}(0)$ и ΔE известны. Связывающую нормированную гибридную орбиталь фтора запишем следующим образом:

$$F = aF_{2s} + bF_{2p\sigma}, \quad (5.37)$$

где F_{2s} и $F_{2p\sigma}$ — 2s- и 2pσ-орбитали атома фтора, a и b — соответствующие коэффициенты, тогда $\varphi_{\text{F}}(0) = a^2 F_{2s}^2(0)$. Не вычисляя a , Карплус по величине константы электрон-ядерного сверхтонкого расщепления во фторсодержащих ароматических радикалах оценил $\varphi_{\text{F}}(0)$ как приблизительно равное $2\varphi_{\text{H}}(0)$. Кроме того, Вильямс и Гутовский [91] показали, что для согласующегося с экспериментом расчета констант взаимодействия в некоторых фторбензолах нужно, чтобы $\varphi_{\text{F}}(0)$ было приблизительно равно $3\varphi_{\text{H}}(0)$. Карплус использовал оба эти значения, а также $\Delta E = 8,0$ эв (удвоенная энергия диссоциации связи С — F) для расчета $J_{\text{ЗFF}}$ и значение $\Delta E = 8,5$ эв (сумма энергий диссоциации связей С — F и С — Н) для расчета $J_{\text{ЗHF}}$. Результаты расчетов приведены в табл. 5.14 вместе с некоторыми экспериментальными значениями $J_{\text{FF}'}$.

Таблица 5.14

ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ $J_{\text{ЗHF}}$ И $J_{\text{ЗFF}}$ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ J_{HF} И $J_{\text{FF}'}$ ДЛЯ ФТОРИРОВАННЫХ ЭТИЛЕНОВ

Двугранный угол, град	$J_{\text{ЗHF}}$, гц		J_{HF} (эксп.), гц	$J_{\text{ЗFF}}$, гц		$J_{\text{FF}'}$ (эксп.), гц
	$\varphi_{\text{F}}(0) =$ $= 2\varphi_{\text{H}}(0)$	$\varphi_{\text{F}}(0) =$ $= 3\varphi_{\text{H}}(0)$		$\varphi_{\text{F}}(0) =$ $= 2\varphi_{\text{H}}(0)$	$\varphi_{\text{F}}(0) =$ $= 3\varphi_{\text{H}}(0)$	
0 (цис)	13	19	1—20	28	62	33—58
180 (транс)	25	38	12—52	53	120	115—124

и J_{HF} . Хорошее соответствие между $J_{\text{ЗHF}}$ и $J_{\text{ЗFF}}$ и наблюдаемыми значениями показывает, что во фторэтиленах контактное взаимодействие является определяющим. Однако, согласно теории, контактные члены положительны при

взаимодействии между ядрами фтора, находящимися как в *цис*-, так и в *транс*-положениях, в то время как в некоторых замещенных фторэтиленах $J_{FF'}$ (*цис*) и $J_{FF'}$ (*транс*) имеют разные знаки [76]. Изменение значений $J_{FF'}$ в широких пределах во фторированных олефинах указывает на то, что заместитель сильно влияет на спин-спиновое взаимодействие. Однако нельзя ожидать, что влияние заместителя может привести к изменению знака $J_{3FF'}$, и исходя из этого можно предположить, что существует большой отрицательный вклад в константу взаимодействия, обусловленный какими-то другими причинами¹⁾.

5.8.2. Ароматические фторуглероды

В ранней работе, посвященной расчету констант взаимодействия F — H и F — F во фторбензолах методом МО, Гутовский и Вильямс [91] пренебрегли конфигурационным взаимодействием [71] и, вероятно, по этой причине пришли к ошибочным результатам. Однако их расчет все же показал, что для фторбензолов, кроме контактного члена $J_{3NN'}$, большую роль играют также другие члены формулы (3.211).

Четыре члена, вносящие вклад в константы J_{HF} и $J_{FF'}$, были вычислены с помощью формул (3.225) — (3.228) (см. разд. 3.14.2). В каждом из этих членов можно выделить часть, относящуюся к взаимодействиям ядро — электрон — ядро (одноэлектронные члены) и к взаимодействиям ядро — электрон — электрон — ядро (двухэлектронные члены); $J_{1NN'}^{(2)}$ и $J_{2NN'}$ имеют как одноэлектронные, так и двухэлектронные составляющие, $J_{1NN'}^{(1)}$ содержит только одноэлектронные члены и $J_{3NN'}$ — только двухэлектронные. При вычислении одноэлектронных членов для взаимодействия H — F предполагалось, что *p*-орбитали полностью локализованы, для всех членов было использовано значение $\Delta E = 10$ эв, и на основании того, что длина связи C — F составляет 1,35 Å, расстояния между H и F были приняты равными: 2,61 (*орто*), 4,50 (*мета*) и 5,20 Å (*пара*). Значения одноэлектронных членов приведены в табл. 5.15; суммарные вклады всех этих членов в константы взаимодействия

Таблица 5.15
ВКЛАД ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ЧЛЕНОВ В КОНСТАНТЫ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ F — H ДЛЯ ФТОРБЕНЗОЛОВ [91]

Константа	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
$J_{1HF}^{(1)}$	+1,7	+0,3	+0,2
$J_{1HF}^{(2)}$	-17,8	-3,9	-2,6
J_{2HF}	-1,0	+1,0	+1,0
Суммарное значение J_{HF} , гц	-17,1	-2,6	-1,4

отрицательны и по порядку величины сравнимы с наблюдаемыми значениями.

Все двухэлектронные члены для полностью локализованных *p*-орбиталей равны нулю, но при введении некоторой формы делокализации двухэлектронные члены зависят от порядка связи H — F, т. е. от η_{HF} .

$$\eta_{HF} = 2 \sum_{\alpha}^M a_{H\alpha} a_{F\alpha}, \quad (5.38)$$

¹⁾ Рассмотрению констант спин-спинового взаимодействия ядер фтора во фторолефинах посвящены работы Н. М. Сергеева [129—131]. — *Прим. ред.*

где $a_{H\alpha}$ и $a_{F\alpha}$ — коэффициенты атомных орбиталей H и F, а суммирование проводится по всем занятым орбиталям α [см. формулу (3.220)]. Двухэлектронные члены пренебрежимо малы, исключение составляет контактный член J_{3HF} , для которого Готовский и Вильямс [91] получили выражение

$$J_{3HF} = +1,9 \cdot 10^4 \eta_{HF}(s). \quad (5.39)$$

Символ $\eta_{HF}(s)$ относится к порядку s -связи между H и F, и потому суммирование в формуле (5.38) распространяется только на s -орбитали. Наблюдаемые значения J_{HF} для фторбензолов [87] составляют:

$$J_{HF}, \text{ гц} \begin{matrix} \text{орто} & \text{мета} & \text{пара} \\ \pm 8,6 & \pm 7,0 & \mp 2,2, \end{matrix}$$

и если предположить, что $J_{HF}^{\text{орто}}$ и $J_{HF}^{\text{мета}}$ положительны, а $J_{HF}^{\text{пара}}$ отрицательна, то значения J_{3HF} для ядер в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях соответственно равны +25, +10 и +1 гц; отсюда следует, что $\eta_{HF}(s)$ должно принимать значения: $12 \cdot 10^{-4}$ (*орто*), $5,3 \cdot 10^{-4}$ (*мета*) и $0,5 \cdot 10^{-4}$ (*пара*). Если в этих расчетах было бы учтено конфигурационное взаимодействие, то полученные выводы должны были бы несколько отличаться.

Вычисление констант взаимодействия между ядрами фтора очень похоже на расчет J_{HF} . Одноэлектронные члены были получены при расстояниях F — F: 2,74 (*орто*), 4,75 (*мета*) и 5,48 Å (*пара*); ΔE было снова принято равным 10 эв. Результаты вычислений приведены в табл. 5.16.

Таблица 5.16
ВКЛАД ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ЧЛЕНОВ В $J_{FF'}$
ВО ФТОРБЕНЗОЛАХ [91]

Константа	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
$J_{1FF'}^{(1)}$	+2,7	+0,5	+0,3
$J_{1FF'}^{(2)}$	-28,8	-6,4	-4,4
$J_{2FF'}$	-1,7	+1,6	+1,7
Суммарное значение $J_{FF'}, \text{ гц}$	-27,8	-4,3	-2,4

В случае взаимодействия F — F' играют роль все двухэлектронные члены; они могут быть выражены через порядки F — F'-связи. Для различных двухэлектронных членов получаем соотношение

$$J_{1FF'}^{(2)} = +1,11 \cdot 10^4 \eta_{FF'}(p\sigma) \eta_{FF'}(p\pi) \cos \theta, \quad (5.40)$$

где $\eta_{FF'}(p\sigma)$ и $\eta_{FF'}(p\pi)$ — порядки связей $p\sigma$ и $p\pi$, вычисленные с помощью формулы (3.220); θ — угол между направлениями двух связей C — F. Вклад $J_{2FF'}$ составляет:

$$J_{2FF'} = +2,08 \cdot 10^3 (3 \cos^2 \theta' - 1) \eta_{FF'}^2(p). \quad (5.41)$$

В этом выражении θ' — угол между осями p -орбиталей F и F'. В формуле (5.41) можно выделить вклады от $p\pi$ - и $p\sigma$ -орбиталей, первый из них равен

$$J_{2FF'}(p\pi) = +4,2 \cdot 10^3 \eta_{FF'}^2(p\pi). \quad (5.42)$$

В силу свойств ароматических π -орбиталей то же самое выражение справедливо для взаимодействия F — F' в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях; вклады $p\sigma$ -

орбиталей составляют

$$J_{2FF'}(\rho\sigma) = -5,2 \cdot 10^2 \eta_{FF'}^2(\rho\sigma) \quad (\text{орто и мета}), \quad (5.43a)$$

$$J_{2FF'}(\rho\sigma) = +4,2 \cdot 10^3 \eta_{FF'}^2(\rho\sigma) \quad (\text{пара}). \quad (5.43b)$$

Наконец, контактный член получают из выражения

$$J_{3FF'} = +1,67 \cdot 10^6 \eta_{FF'}^2(s). \quad (5.44)$$

Гутовский и Вильямс [91] показали, что $\eta_{FF'}(s)$ можно выразить через порядок s -связи в ароматических углеводородах с помощью соотношения

$$\eta_{FF'}(s) = a_{F^{2s}} \eta_{HH'}(s), \quad (5.45)$$

где $a_{F^{2s}}$ — доля s -характера в связи C — F. Контактный член был вычислен при $a_{F^{2s}} = 0,03$. Результаты расчета и значения остальных двухэлектронных членов приведены в табл. 5.17.

Таблица 5.17

ВКЛАД ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ ЧЛЕНОВ
В ВЕЛИЧИНУ $J_{FF'}$ ВО ФТОРБЕНЗОЛАХ [91]

Константа	орто	мета	пара
$J_{1FF'}^{(2)}$	+44	-22	-22
$J_{2FF'}(\rho\pi)$	+7	+7	+7
$J_{2FF'}(\rho\sigma)$	-20	-5	+12
$J_{3FF'}$	+57	+15	+3
Суммарное значение $J_{FF'}, \text{ гц}$	+88	-5	0

Полные вычисленные значения $J_{FF'}$ даны в табл. 5.18 вместе с некоторыми экспериментальными значениями. При увеличении $\eta_{FF'}(\rho\sigma)$ и уменьшении $\eta_{FF'}(\rho\pi)$ можно получить лучшее соответствие между вычисленными

Таблица 5.18

ВЫЧИСЛЕННЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ЗНАЧЕНИЯ $J_{FF'}$ ВО ФТОРБЕНЗОЛАХ

Константа	орто	мета	пара
$J_{FF'}$ (вычисл.), гц [91]	+60	-9	-2
$J_{FF'}$ (эксп.), гц [87]	20,5	3,1	13,2

и экспериментальными значениями констант; однако пренебрежение конфигурационным взаимодействием и неопределенность знаков экспериментальных констант приводят к результатам, обоснованность которых сомнительна.

5.8.3. Фторалкилы

Подробных расчетов констант взаимодействия F — F' и F — H для насыщенных фторорганических соединений не существует. Для оценки величины вклада контактного взаимодействия $J_{3NN'}$ в константы $J_{HF}^{\text{внц}}$ и $J_{FF'}^{\text{внц}}$ во фтор-

этанах можно использовать метод, примененный Карплусом для фторэтиленов, если предположить, что замещение водорода фтором в этане не изменяет коэффициентов c_j структур ψ_j . Кроме того, предполагается, что величина $\varphi_F(0)$ заключена в пределах между $2\varphi_H(0)$ и $3\varphi_H(0)$, а ΔE принимается равным 8,0 эв для взаимодействия ядер $F-F'$ и 8,5 эв для $F-H$. При этих значениях $J_{FF'}^{scu}$ и J_{HF}^{scu} связаны с J_{HH}^{scu} следующими соотношениями:

$$\text{или} \quad \left. \begin{aligned} J_{HF}^{scu} &= 2,1 \cdot J_{HH}^{scu} \quad (\varphi_F(0) = 2\varphi_H(0)) \\ J_{HF}^{scu} &= 3,2 \cdot J_{HH}^{scu} \quad (\varphi_F(0) = 3\varphi_H(0)), \end{aligned} \right\} \quad (5.46)$$

$$\text{или} \quad \left. \begin{aligned} J_{FF'}^{scu} &= 4,6 \cdot J_{HH}^{scu} \quad (\varphi_F(0) = 2\varphi_H(0)) \\ J_{FF'}^{scu} &= 10,2 \cdot J_{HH}^{scu} \quad (\varphi_F(0) = 3\varphi_H(0)). \end{aligned} \right\} \quad (5.47)$$

Следовательно, вклады, вносимые контактным членом в *гош*- и *транс*-константы взаимодействия, составляют:

$$\begin{aligned} J_{HF}^{гош} &= 3,6--5,4 \text{ гц}, \\ J_{HF}^{транс} &= 19,3--29,4 \text{ гц}, \\ J_{FF'}^{гош} &= 7,8--17,3 \text{ гц}, \\ J_{FF'}^{транс} &= 42,3--93,8 \text{ гц}. \end{aligned}$$

Значения $J_{FF'}^{гош}$ и $J_{FF'}^{транс}$ во фторэтанах ($C_2H_nF_{6-n}$) по отдельности до сих пор не определены; однако значение J_{HF}^{scu} , усредненное по трем поворотным изомерам, т. е. $\langle J_{HF}^{scu} \rangle$, известно и составляет 25,2 гц в CH_3CH_2F [72] и 15,5 гц в CF_3CH_2F [93, 94]. В обоих случаях $\langle J_{HF}^{scu} \rangle$ и $\langle J_{HF}^{gem} \rangle$ имеют одинаковые знаки. В CH_3CHF_2 $\langle J_{HF}^{scu} \rangle$ равна $20,9 \pm 0,1$ гц [109]. Для взаимодействия $H-F$ среднее по трем поворотным изомерам значение контактного члена $\langle J_{HF}^{scu} \rangle = 8,8 \div 13,4$ гц. Эта величина, даже если взять ее большее значение, т. е. 13,4 гц, вдвое меньше наблюдаемой (ср. с J_{HH}^{scu} в этане, разд. 5.3.1).

Гутовский и сотр. [21] определили отдельно $J^{гош}$ и $J^{транс}$ как для $F-H$ так и для $F-F$ -взаимодействий в некоторых замещенных фторалканах путем измерения усредненного значения константы в зависимости от температуры ¹⁾. Их данные (см. табл. 5.19) показывают, что, несмотря на сильное влияние

Таблица 5.19

КОНСТАНТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $H-F$ И $F-F'$ В НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНАХ [21]

Соединение	$J^{гош}, гц$	$J^{транс}, гц$	$J^{гем}, гц$
Взаимодействие H—F			
$CFCl_2CHCl_2$	$\pm 1,00 \pm 0,02$	$\pm 18,2 \pm 0,08$	$\pm 49,1 \pm 0,2$
$CHCl_2CHFCI$	$\pm 13,2 \pm 0,4$	$\pm 37,3 \pm 0,3$	
	$\mp 2,8 \pm 0,4$		
Взаимодействие F—F			
$CF_2ClCFCI_2$	$\mp 21,17 \pm 0,13$	$\pm 40,04 \pm 0,13$	

¹⁾ Ньюмарк и Седерхолм [118] показали, что определенные таким методом значения $J^{гош}$ и $J^{транс}$ могут сильно отличаться от истинных.

заместителя на взаимодействие, $|J^{trans}_{FF'}|$ всегда больше и в некоторых случаях эти константы могут иметь разные знаки.

Этим различием в знаках $J^{gem}_{FF'}$ и $J^{trans}_{FF'}$ можно объяснить весьма малые значения $\langle J^{gem}_{FF'} \rangle$, наблюдаемые в некоторых насыщенных фторорганических соединениях (см. табл. 5.20).

Таблица 5.20

КОНСТАНТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ F — F' ВО ФТОРИРОВАННЫХ
АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Соединение	J_{ab} , гц	J_{bc} , гц	J_{ac} , гц	Литература
$CF_3CF_2CF_2I$	0,8	4,7	9,4	95
$CF_3CF_2CF_2Cl$		1,6	9,0	96
CF_3CFICF_2Cl	11,8	18,8, 18,1	9,4, 11,8	95
$CF_3CF_2CF_2H$	≤ 1	4,0, 4,5	≤ 1	97
$CF_3CF_2CF_2NF_2$	≤ 1	1	8,6	97
$CF_3CF_2CF_2COOH$	≤ 1	≤ 1	9,9	97
$CF_3CF_2CF_2ClI$	≤ 1	14,6	10,8	97

Во многих насыщенных фторалифатических соединениях константы взаимодействия J_{ab} между ядрами фтора, которые разделены тремя связями, часто бывают меньше констант J_{ac} , относящихся к взаимодействию через четыре связи (см. табл. 5.20). В связи с этим Седерхолм и Петракис [97] высказали предположение, что взаимодействие ядер F^{19} через связывающие электроны очень мало и основную роль в этом взаимодействии играют электроны, не принимающие участия в образовании связи. Они предположили, что это «взаимодействие через пространство» зависит от расстояния между ядрами фтора и почти равно нулю, если ядра удалены друг от друга на $2,73 \text{ \AA}$, т. е. находятся на нормальном для фрагмента — CF_2 — CF_2 — расстоянии. Относительно большие значения $J_{FF'}$ при взаимодействии через четыре связи (J_{ac} в табл. 5.20) можно объяснить тем, что при некоторых конфигурациях молекулы расстояние между взаимодействующими ядрами становятся меньше $2,73 \text{ \AA}$ и, следовательно, пространственное взаимодействие увеличивается. Аналогичным образом большие значения $J^{gem}_{FF'}$ для насыщенных фторированных соединений можно объяснить малым расстоянием между геминальными атомами фтора ($\sim 2,17$). Однако при установлении зависимости между межъядерными расстояниями и величинами констант взаимодействия F — F' Петракис и Седерхолм предполагали, что знаки этих констант одинаковы. В действительности измерение относительных знаков констант F — F'-взаимодействия, проведенное Эвансом, показало, что во всех исследованных соединениях имеет место следующее соотношение между знаками:

$$J^{gem}_{FF'} \pm, \quad J^{vic}_{FF'} \mp, \quad J_{FF'}(1,3) \pm.$$

Ввиду указанного несоответствия значение пространственного механизма взаимодействия, по-видимому, преувеличено. Тот факт, что $J^{gem}_{FF'}$ и $J^{trans}_{FF'}$ различны по величине, указывает на важную роль, которую все же играет контактное взаимодействие при определении величин вицинальных констант F — F'-взаимодействия; однако «пространственный» механизм также может иметь значение [119]. Сильное взаимодействие ядер фтора через четыре и более σ -связи возникает, вероятно, за счет «пространственного» механизма, поскольку при введении каждой дополнительной σ -связи контактный член уменьшался бы приблизительно на порядок и, следовательно, был бы меньше или равен 2 гц. Так, в молекуле $(CF_3)_2NCF_2CFBrCF_3$ с константой взаимодействия через

шесть связей $J_{F-C-N-C-C-C-F}$, равной 1,7 гц, геометрия молекулы допускает конформации, в которых два ядра фтора оказываются пространственно близкими [99].

5.9. Константы взаимодействия $J_{C^{13}-H}$

Хотя константы взаимодействия $C^{13}-H$ могут быть получены как из спектров ЯМР- C^{13} , так и ЯМР- H^1 , обычно пользуются протонным спектром молекулы, поскольку он дает более точные значения вследствие относительной простоты исследования ядер водорода. Измерения J_{CH} для непосредственно связанных ядер выявили очень сильную зависимость величины этой константы от s -характера связи $C-H$ [67, 103] (см. разд. 12.2.11). Например, для метана, этилена и ацетилена получены следующие значения J_{CH} :

	Метан [67]	Этилен [20]	Ацетилен [20]
J_{CH} , гц	125	$156,4 \pm 0,3$	$248,7 \pm 0,5$

Можно показать, что эти значения удовлетворяют соотношению [67]

$$J_{CH} = J_0 a_H^2, \quad (5.48)$$

где a_H^2 — s -характер гибридной орбитали $C-H$, описываемой молекулярно-орбитальной функцией

$$\psi_{CH} = a_{HS} + b_{HP}. \quad (5.49)$$

J_0 — постоянная, которая по данным для метана, этилена и ацетилена равна [20]:

	Метан	Этилен	Ацетилен
$\frac{J_{CH}}{a_H^2}$	500	495	497 гц

Приведенные значения J_0 показывают, что изменения J_{CH} при переходе от sp^3 -гибридных связей в метане к sp -гибридизации в ацетилене можно отнести только за счет изменения s -характера; полярность связи $C-H$, по-видимому, совершенно не имеет значения. Подобное поведение вполне объяснимо, если предположить, что J_{CH} определяется в основном контактным взаимодействием Ферми J_{3CH} , т. е. [67, 101]

$$J_{CH} \approx J_{3CH} = -\frac{2}{3h\Delta E} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_C \gamma_H \left(\psi_0 \left| \sum_{k,j} \delta(r_{kC}) \delta(r_{jH}) S_k S_j \right| \psi_0 \right). \quad (5.50)$$

Гутовский и Хуан [101], используя метод ВС, подробно рассмотрели случай метана и замещенных метанов $CHXYZ$. Для непосредственно связанных ядер вклад во взаимодействие структур с неполным спариванием не имеет значения, поэтому для $CHXYZ$ волновая функция ψ_0 может быть образована из функций отдельных электронных пар:

$$\psi_0 = (81)^{1/2} \sum_p (-1)^P P [\psi_{ax}(1,2) \psi_{by}(3,4) \psi_{cz}(5,6) \psi_{dh}(7,8)]. \quad (5.51)$$

Здесь

$$\psi_r(i, j) = \mu_r(i, j) \{[\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)]/\sqrt{2}\},$$

где $\mu_r(i, j)$ — функция ВС, включающая ионные члены:

$$\mu_r(1,2) = \eta_1 [\varphi_a(1) \varphi_x(2) + \varphi_a(2) \varphi_x(1) + \lambda_a \varphi_a(1) \varphi_a(2) + \lambda_x \varphi_x(1) \varphi_x(2)],$$

в которой $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ и φ_d — углеродные атомные орбитали; $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z$ и φ_h — орбитали атомов X, Y, Z и H соответственно; η — нормирующий множитель; λ_a и λ_x — коэффициенты ионных членов. Если подставить (5.51) в (5.50) и преобразовать член $S_k S_j$ с помощью тождества Дирака

$$S_k S_j = \frac{1}{4} (2P_{kj}^2 - 1),$$

то формулу для J_{CH} можно привести к виду

$$J_{\text{CH}} = \frac{\gamma_{\text{CH}}}{h\Delta E} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \eta^2 (\varphi_d | \delta(r_{\text{HC}}) | \varphi_d) (\varphi_{\text{H}} | \delta(r_{\text{HN}}) | \varphi_{\text{H}}). \quad (5.52)$$

Предполагается, что φ_d — sp^3 -гибридная орбиталь, которая для связи C—H определяется выражением

$$\varphi_d = a_{\text{H}}s + (1 - a_{\text{H}}^2)^{1/2} p\sigma, \quad (5.53)$$

где a_{H}^2 — s -характер связи C—H; $p\sigma$ — линейные комбинации орбиталей p_x , p_y и p_z . Подставляя выражение для φ_d в формулу (5.52) и полагая, что φ_{H} — атомная орбиталь $1s$, получаем соотношение

$$J_{\text{CH}} = \frac{\gamma_{\text{CH}}}{h\Delta E} \left(\frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \eta^2 a_{\text{H}}^2 |\varphi_{\text{H}}(0)|^2 |\varphi_{\text{C}}(0)|^2, \quad (5.54)$$

которое можно записать в виде

$$J_{\text{CH}} = \left(\frac{A\eta^2}{\Delta E} \right) a_{\text{H}}^2 (g_{\text{C}}). \quad (5.55)$$

Сравнивая это выражение с уравнением (5.48), получаем

$$J_0 = A\eta^2/\Delta E. \quad (5.56)$$

Коэффициент A — просто комбинация постоянных, а ΔE можно считать постоянным для связи C—H в ряду родственных соединений, η зависит как от a_{H} , так и от ионного характера связи C—H, т. е. от значений λ_{C} и λ_{H} . Гутовский и Хуан [101] показали, однако, что η^2 очень мало изменяется при изменении этих коэффициентов, и, следовательно, J_0 можно считать постоянной величиной.

Значение a_{H}^2 для замещенных метанов можно рассчитать с помощью формулы (5.48), если величина J_{CH} известна. Расчет J_{CH} в CHXYZ с помощью известных значений a_{H}^2 не имеет практической ценности ввиду отсутствия точных данных о влиянии заместителей на гибридизацию связи C—H. Было отмечено, что действие заместителей на J_{CH} в метанах аддитивно [102], т. е.

$$J_{\text{CH}}(\text{CHXYZ}) = J_{\text{CH}}^{(\text{X})} + J_{\text{CH}}^{(\text{Y})} + J_{\text{CH}}^{(\text{Z})}, \quad (5.57)$$

а Гутовский и Хуан [101] показали, что аддитивный закон согласуется с формулой (5.48). Чтобы сделать это, они ввели параметр Δ_{X} , который определяет сродство заместителя X (по сравнению со сродством атома водорода) к $2s$ -электронам углерода. Этот параметр положителен, когда s -сродство заместителя X меньше, чем у водорода. Они предположили также, что в образовании четырех гибридных связей используется только одна углеродная $2s$ -орбиталь. Таким образом,

$$a_{\text{H}}^2 + a_{\text{X}}^2 + a_{\text{Y}}^2 + a_{\text{Z}}^2 = 1. \quad (5.58)$$

Если влияние заместителя распределяется между связями равномерно, то для CH_3X

$$a_{\text{H}}^2(\text{CH}_3\text{X}) = a_{\text{H}}^2(\text{CH}_4) + \frac{1}{4} \Delta_{\text{X}} \quad (5.59)$$

и для CHXYZ

$$a_{\text{H}}^2(\text{CHXYZ}) = a_{\text{H}}^2(\text{CH}_4) + \frac{1}{4} \Delta_{\text{X}} + \frac{1}{4} \Delta_{\text{Y}} + \frac{1}{4} \Delta_{\text{Z}}. \quad (5.60)$$

Исключая Δ_{X} , Δ_{Y} и Δ_{Z} из формулы (5.60), получаем

$$a_{\text{H}}^2(\text{CHXYZ}) = a_{\text{H}}^2(\text{CH}_3\text{X}) + a_{\text{H}}^2(\text{CH}_3\text{Y}) + a_{\text{H}}^2(\text{CH}_3\text{Z}) - 2a_{\text{H}}^2(\text{CH}_4). \quad (5.61)$$

Преобразование этого соотношения дает

$$a_H^2(\text{CHXYZ}) = \left[a_H^2(\text{CH}_3\text{X}) - \frac{2}{3} a_H^2(\text{CH}_4) \right] + \left[a_H^2(\text{CH}_3\text{Y}) - \frac{2}{3} a_H^2(\text{CH}_4) \right] + \left[a_H^2(\text{CH}_3\text{Z}) - \frac{2}{3} a_H^2(\text{CH}_4) \right], \quad (5.62)$$

откуда, используя выражение (5.48), получаем

$$J_{\text{CH}}(\text{CHXYZ}) = J_{\text{CH}}^{(\text{X})} + J_{\text{CH}}^{(\text{Y})} + J_{\text{CH}}^{(\text{Z})},$$

т. е. приходим к зависимости, которая была установлена Малиновским [102] эмпирическим путем (ср. разд. 12.2.13).

Выразим Δ_X с помощью формул (5.48) и (5.59):

$$\Delta_X = (4/J_0) [J_{\text{CH}}(\text{CH}_3\text{X}) - J_{\text{CH}}(\text{CH}_4)]. \quad (5.63)$$

Значения Δ_X для ряда заместителей приведены в табл. 5.21. Величина Δ_X растет с увеличением электроотрицательности атома X; это означает, что s-характер связи C — X возрастает у более электроотрицательных элементов. Указанную зависимость можно интерпретировать следующим образом [101].

Таблица 5.21

ПАРАМЕТР Δ_X , ПОЛУЧЕННЫЙ С ПОМОЩЬЮ ЗНАЧЕНИЙ J_{C13H} В СОЕДИНЕНИЯХ CH_3X [101]

CH_3X	$J_{\text{CH, гц}}$	a_H^2	Δ_X	CH_3X	$J_{\text{CH, гц}}$	a_H^2	Δ_X
$\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$	113	0,226	-0,096	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$	132	0,264	+0,056
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	118	0,236	-0,056	CH_3NHCH_3	132	0,264	+0,056
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	122	0,244	-0,024	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	132	0,264	+0,056
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_3$	124	0,248	-0,008	CH_3NH_2	133	0,266	+0,064
CH_4	125	0,250	0,000	CH_3CCl_3	134	0,268	+0,072
CH_3COCH_3	126	0,252	+0,008	CH_3CN	136	0,272	+0,088
CH_3CH_3	126	0,252	+0,008	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	138	0,276	+0,104
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)$	126	0,252	+0,008	CH_3SH	138	0,276	+0,104
Br			+0,008	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	138	0,276	+0,104
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	126	0,252		CH_3SOCH_3	138	0,276	+0,104
CH_3CHO	127	0,254	+0,016	CH_3OH	141	0,282	+0,128
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	128	0,256	+0,024	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$	143	0,286	+0,144
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	128	0,256	+0,024	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$	147	0,294	+0,176
CH_3COOH	130	0,266	+0,040	CH_3F	149	0,298	+0,192
CH_3CHCl_2	131	0,262	+0,048	CH_3Cl	150	0,300	+0,200
$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	131	0,262	+0,048	CH_3I	151	0,302	+0,208
				CH_3Br	152	0,304	+0,216

Связывающие sp^3 -орбитали в метане ориентируются таким образом, чтобы свести к минимуму отталкивание между электронами; при этом связывающие электроны спариваются в тетраэдрических орбиталях. Если водород замещается более электроотрицательным атомом X, то электронные пары в связывающей орбитали C — X сосредотачиваются на большем расстоянии от атома углерода, чем в связи C — H, следовательно, отталкивание зарядов уменьшается и связывающие орбитали могут сблизиться. Это можно объяснить, исходя из неэквивалентной гибридизации в связях C — H и C — X и вытекающего отсюда увеличения s-характера связей C — H. Однако в замещенных метанах не существует непосредственной корреляции между a_H^2 и валентными углами [101, 103, 104].

Зависимость J_{CH} от s -характера, выражаемая формулой (5.48), и закон аддитивности для заместителей [формула (5.57)] справедливы также и для замещенных этилена и ацетилена [101]. Олефин $\text{CH}_2 = \text{C}^{13}\text{HX}$ рассматривается как замещенный метан, имеющий в качестве заместителей H и $=\text{CH}_2$; s -характер связи $\text{C}^{13} - \text{H}$ определяется выражением

$$a_{\text{H}}^2(\text{CH}_2 = \text{C}^{13}\text{HX}) = \frac{1}{3} [1 + \Delta_{=\text{CH}_2} + \Delta_{\text{X}}] = \quad (5.64)$$

$$= a_{\text{H}}^2(\text{CH}_2 = \text{CH}_2) + \frac{1}{3} \Delta_{\text{X}}, \quad (5.65)$$

где Δ_{X} имеет такой же смысл, как и прежде, а $\Delta_{=\text{CH}_2}$ приравнивается к Δ_{CH_3} ($= +0,008$). Значения a_{H}^2 для некоторых этиленовых соединений включены в табл. 5.22, в которой наблюдаемые значения J_{CH} сравниваются с рассчитанными по формуле (5.48). В тех случаях, когда простые методы учета влияния заместителя на гибридизацию отсутствуют, a_{H}^2 обозначены в таблице как sp^2 или sp .

Таблица 5.22

ЗНАЧЕНИЯ J_{CH} И a_{H}^2 ДЛЯ НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	J_{CH} (эксп.), гц	a_{H}^2	J_{CH} (вычисл.) $= 500 a_{\text{H}}^2$, гц	Литера- тура
Нафталин	157	sp^2		101
Бензол	159	sp^2		101
Мезитилен (кольц. Н)	160	sp^2		101
2,3,5,6-Тетрахлорнитробензол	175,0	sp^2		110
2,4,6-Трибромфенол	176,9	sp^2		110
2,4,6-Трихлорфенол	172,5	sp^2		110
2,4,6-Тринитрофенол	171,3	sp^2		110
2,6-Дибром-4-нитрофенол	175,8	sp^2		110
1,3,5-Трихлорбензол	174,1	sp^2		110
1,3,5-Трибромбензол	174,3	sp^2		110
1,3,5-Тринитробензол	179,5	sp^2		110
<i>n</i> -Дихлорбензол	169,0	sp^2		110
2,4,6-Триметилпиридин	158,5	sp^2		110
<i>n</i> -Диметоксибензол	161,1	sp^2		110
$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{C} = \text{C}^{13}\text{H}_2$	166	sp^2		101
Циклогексен	170	sp^2		101
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	157	0,336	168	101
$\text{CHCl} = \text{C}^{13}\text{H}_2$ (цис ^а)	160	0,341	170,5	101
$\text{CHCl} = \text{C}^{13}\text{H}_2$ (транс)	161	0,341	170,5	101
$\text{CCl}_2 = \text{CH}_2$	166	0,349	174	101
$\text{CH}_2 = \text{C}^{13}\text{HCl}$	195	0,402	201	101
цис- $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	198,5	0,408	208	101
транс- $\text{CHCl} = \text{CHCl}$	199,1	0,408	208	101
$\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$	201,2	0,416	213	101
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C}^{13}\text{H}$	248	sp		101
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{C}^{13}\text{H}$	251	sp		101
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$	259,4	sp		101

^а Cl и H расположены по разные стороны двойной связи.

Для замещенных этиленов наблюдаемые значения J_{CH} во всех случаях на 5—10 *гц* меньше вычисленных по формуле (5.48). Это происходит, по-видимому, за счет вклада $\sigma - \pi$ -взаимодействий в величину J_{CH} (см. разд. 5.6). Величина $J_{\text{CH}}(\pi)$ может быть определена из формулы

$$J_{\text{CH}}(\pi) = 2,1 \cdot 10^{-15} \frac{a_{\text{H}} a_{\text{C}}}{\Delta E_{\pi}}, \quad (5.66)$$

где a_{H} и a_{C} — изотропные постоянные сверхтонкого взаимодействия для радикального фрагмента $\text{H} - \dot{\text{C}}(sp^2)$. При $a_{\text{H}} = -65 \cdot 10^6$ *гц*, $\Delta E_{\pi} = 6$ эв и $a_{\text{C}} = +40,7$ э формула (5.66) дает $J_{\text{CH}}(\pi) = -2,6$ *гц*, т. е. значение, подходящее по порядку величины и знаку [101].

Маллер и Притчард [103] предположили, что J_{CH} должно непосредственно зависеть как от длины связи r_{CH} , так и от типа гибридизации атома углерода. Они вывели эмпирическое соотношение, связывающее J_{CH} и r_{CH} [см. формулу (12.3)], которое достаточно хорошо предсказывает длины связей (см. разд. 12.2.11) ¹⁾.

Используя экспериментальные значения J_{CH} , можно также рассчитать валентные углы в замещенных метанах, но при этом получается плохое согласие с опытными данными (см. табл. 5.23).

Таблица 5.23

«МЕЖОРБИТАЛЬНЫЕ» УГЛЫ, ВЫЧИСЛЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ a_{H}^2 И a_{X}^2
ДЛЯ ГАЛОГЕНМЕТАНОВ, И ИХ СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ
ЗНАЧЕНИЯМИ ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ [101]

X	Валентный угол HCH в CH ₃ X, град		Разность	Валентный угол HCH в CH ₂ X ₂ , град		Разность
	вычисл.	эксп.		вычисл.	эксп.	
I	102,2	106,9	4,7	100,5	114,7	14,2
Br	101,8	107,3	5,5	99,7	112	12,3
Cl	102,6	108,0	5,4	99,7	111,8	12,1
F	103,0	108,5	5,5	98,5	108,3	9,8

Валентные углы в таких соединениях, как CH_2Cl_2 , нельзя согласовать с каким-либо типом $s - p$ -гибридизации, который мог бы объяснить указанное выше расхождение [101].

Были измерены несколько констант взаимодействия C^{13} с H через двесвязи, и они также оказались зависящими от типа гибридизации атома углерода [105] (см. табл. 12.34). Оценка величины контактного взаимодействия Ферми для такого взаимодействия была проведена методом, который использовался при расчетах взаимодействия $\text{F} - \text{F}'$ во фторированных этанах и этиленах (см. разд. 5.8.3 и 5.8.1). Несмотря на то, что такой расчет дает правильный порядок величины для sp^2 - и sp^3 -гибридизаций, он предсказывает положительный знак констант, в то время как знаки $J_{\text{C}^{13}-\text{H}}$, определенные до настоящего времени, оказались отрицательными [20] (знаки определялись по отношению к знаку положительной константы $J_{\text{C}^{13}\text{H}}$), за исключением знака необычно большой константы ($+49,3 \pm 0,3$ *гц*) для ацетилена [20].

Когда взаимодействие между C^{13} и H^1 осуществляется более чем через две связи, вклад контактного взаимодействия Ферми не является уже единственным большим членом в формуле (3.211) и величина константы взаимодей-

¹⁾ О корреляции $J_{\text{C}^{13}\text{H}}$ с константами Тафта σ^* см. [132].— Прим. ред.

ствия действительно перестает зависеть только от s -характера связей [106, 107]. Как и при взаимодействии между ядрами фтора, встречаются случаи, когда в одной и той же молекуле взаимодействие через три связи ($J_{\text{Cl}^{13}-\text{C}-\text{CH}}$) меньше, чем взаимодействие через четыре связи ($J_{\text{Cl}^{13}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ramsey N. F., Phys. Rev., **91**, 303 (1953).
2. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **24**, 460 (1956).
3. Karplus M., Anderson D. H., J. Chem. Phys., **30**, 6 (1959).
4. Karplus M., J. Chem. Phys., **30**, 11 (1959).
5. Carr H. Y., Purcell E. M., Phys. Rev., **88**, 415 (1952).
6. Wimmatt T. F., Phys. Rev., **91**, 476 (1953).
7. James H. M., Coolidge A. S., Present R. D., J. Chem. Phys., **4**, 193 (1936).
8. Brooks H., Phys. Rev., **59**, 925 (1941); **60**, 168 (1941).
9. Stephen M. J., Proc. Roy. Soc., **A243**, 274 (1957).
10. Ishiguro E., Phys. Rev., **111**, 203 (1958).
11. Buckingham A. D., Lovering E. G., Trans. Faraday Soc., **58**, 2077 (1962).
12. Karplus M., Anderson D. H., Farrar T. C., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **27**, 597 (1957).
13. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., **A193**, 447 (1948).
14. Coulson C. A., Trans. Faraday Soc., **28**, 433 (1932).
15. Eyring H., Frost A. A., Turkevich J., J. Chem. Phys., **1**, 777 (1933).
16. Hiroike E., Prog. Theor. Phys., **21**, 943 (1959); J. Phys. Soc. Japan, **15**, 270 (1960).
17. Van Vleck J. H., J. Chem. Phys., **1**, 219 (1933); **2**, 20 (1934).
18. Karplus M., J. Phys. Chem., **64**, 1793 (1960).
19. Pauling K., Wilson E. B., Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1935.
20. Lynden-Bell R. M., Sheppard N., Proc. Roy. Soc., **A269**, 385 (1962).
21. Gutowsky H. S., Belford G. G., McMahon P. E., J. Chem. Phys., **36**, 3353 (1962).
22. Sheppard N., Turner J. J., Proc. Roy. Soc., **A252**, 506 (1959).
23. Lemieux R. U., Kulling R. K., Moir R. Y., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2237 (1958).
24. Karplus M., J. Chem. Phys., **33**, 1842 (1960).
25. Conroy H., Advances in Organic Chemistry, Vol. II, Interscience, New York, 1960.
26. Gutowsky H. S., Karplus M., Grant D. M., J. Chem. Phys., **31**, 1278 (1959).
27. Sheppard N., Bernstein H. J., J. Chem. Phys., **37**, 3012 (1962).
28. Barfield M., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4726 (1961).
29. Tiers G. V. D., J. Chem. Phys., **29**, 963 (1958).
30. Kaplan F., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4666 (1961).
31. Reilly C. A., Swalen J. D., J. Chem. Phys., **35**, 1522 (1961).
32. McLaughlin K. A., Whiffen D. H., Proc. Chem. Soc., **144** (1962).
33. Brown C. J., J. Chem. Soc., **1953**, 3278.
34. Gutowsky H. S., Juan C., Discuss. Faraday Soc., **34**, 52 (1962).
35. Banwell C. N., Sheppard N., Discuss. Faraday Soc., **34**, 115 (1962).
36. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **23**, 2454 (1955).
37. Barfield M., Grant D. M., частное сообщение.
38. Tiers G. V. D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3972 (1962).
39. Karplus M., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2458 (1962).
40. Lauterbur P. C., Kurland R. J., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3405 (1962).
41. Anet F. A. L., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3767 (1962).
42. Schaefer T., Can. J. Chem., **40**, 1 (1962).
43. Cox P. F., J. Am. Chem. Soc., **85**, 380 (1963).
44. Bruegel W., Ankel Th., Kruekeberg F., Z. Elektrochem., **64**, 1121 (1960).
45. Bothner-By A. A., Naar-Colin C., J. Am. Chem. Soc., **84**, 743 (1962).
46. Anet F. A. L., J. Am. Chem. Soc., **84**, 747 (1962).
47. Davis D. R., Lutz R. P., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., **83**, 246 (1961).
48. Anet F. A. L., Can. J. Chem., **39**, 789 (1961).
49. Meinwald J., Lewis A., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2769 (1961).

50. Bothner-By A. A., Naar-Colin C., J. Am. Chem. Soc., **83**, 231 (1961).
51. Fessenden R. W., Waugh J. S., J. Chem. Phys., **30**, 944 (1959).
52. Bothner-By A. A., частное сообщение.
53. Mortimer F. S., J. Mol. Spect., **3**, 335 (1959).
54. Alexander S., J. Chem. Phys., **32**, 1700 (1960).
55. Hoffman R. A., Gronowitz S., Arkiv. Kemi, **16**, 471 (1960).
56. Fujiwara S., Shimizu H., Arata Y., Akahori S., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 428 (1960).
57. Fraser R. R., Can. J. Chem., **38**, 549 (1960).
58. Jackman L. M., Wiley R. H., J. Chem. Soc., **1960**, 2886.
59. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
60. Hoffman R. A., Gronowitz S., Acta Chem. Scand., **13**, 1477 (1959).
61. Snyder E. I., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1582 (1962).
62. Manatt S. L., Elleman D. D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1579 (1962).
63. Shoolery J. N., Johnson L. F., Anderson W. A., J. Mol. Spect., **5**, 110 (1960).
64. Whipple E. B., Goldstein J. H., Stewart W. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4761 (1959).
65. Vaughan W. R., Taylor R. C., J. Chem. Phys., **31**, 1425 (1959).
66. Whipple E. B., Goldstein J. H., Mandell L., Reddy G. S., McClure G. R., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1321 (1959).
67. Muller N., Pritchard D. E., J. Chem. Phys., **31**, 768 (1959).
68. Holmes J. R., Kivelson D., J. Am. Chem. Soc., **83**, 2959 (1961).
69. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960. Есть русский перевод 1-го издания: Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
70. McConnell H. M., J. Mol. Spect., **1**, 11 (1957).
71. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **30**, 126 (1959).
72. Banwell C. N., Cohen A. D., Sheppard N., Turner J. J., Proc. Chem. Soc., 266 (1959).
73. Tuttle T. R., Weissman S. I., J. Chem. Phys., **25**, 189 (1956).
74. Saika A., Physica, **25**, 51 (1959).
75. Tiers G. V. D., Proc. Chem. Soc., 389 (1960).
76. Evans D. F., Mol. Phys., **5**, 183 (1962).
77. Narasimhan P. T., Rogers M. T., J. Chem. Phys., **33**, 727 (1960).
78. Brailion B., частное сообщение, цитированное в [55].
79. Pople J. A., Mol. Phys., **1**, 216 (1958).
80. Solomon I., Bloembergen N., J. Chem. Phys., **25**, 261 (1956).
81. Meyer L. H., Gutowsky H. S., J. Phys. Chem., **57**, 481 (1953).
82. Feeney J., Sutcliffe L. H., Trans. Faraday Soc., **56**, 1559 (1960).
83. Lee J., Sutcliffe L. H., Trans. Faraday Soc., **55**, 880 (1959).
84. McConnell H. M., Reilly C. A., McLean A. D., J. Chem. Phys., **24**, 479 (1956).
85. Banwell C. N., Sheppard N., Proc. Roy. Soc., **A263**, 136 (1961).
86. Boden N., Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H., неопубликованные данные.
87. Gutowsky H. S., Holm C. H., Saika A., Williams G. A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4596 (1957).
88. Kimura M., Matsuoka S., Hattori S., Senda K., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 684 (1959).
89. Manatt S. L., Elleman D. D., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1305 (1962).
90. Crapo L. M., Sederholm C. H., J. Chem. Phys., **33**, 1583 (1960).
91. Gutowsky H. S., Williams G. A., J. Chem. Phys., **30**, 717 (1959).
92. Baldeschwieler J. D., Stafford S. L., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4473 (1961).
93. Manatt S. L., Elleman D. D., J. Chem. Phys., **36**, 1945 (1962).
94. Manatt S. L., Elleman D. D., J. Mol. Spect., **7**, 307 (1961).
95. Boden N., Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H., неопубликованные данные.
96. Pitcher E., Buckingham A. D., Stone F. G. A., J. Chem. Phys., **36**, 124 (1962).
97. Petrakis L., Sederholm C. H., J. Chem. Phys., **35**, 1243 (1961).
98. Evans D. F., Discuss. Faraday Soc., **34**, 139 (1962).
99. Rogers M. T., частное сообщение.
100. Buckingham A. D., McLauchlan K. A., Proc. Chem. Soc., 144 (1963).
101. Juan C., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **37**, 2198 (1962).
102. Malinowski E., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4479 (1961).
103. Muller N., Pritchard D. E., J. Chem. Phys., **31**, 1471 (1959).
104. Muller N., J. Chem. Phys., **36**, 359 (1962).

105. Karabatsos G. J., Graham J. D., Vane F. M., J. Phys. Chem., **65**, 1657 (1961).
106. Karabatsos G. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1230 (1961).
107. Karabatsos G. J., Graham J. D., Vane F. M., J. Am. Chem. Soc., **84**, 37 (1962).
108. Freeman R., McLauchlan K. A., Musher J. I., Pachler K. G. R., Mol. Phys., **5**, 321 (1962).
109. Baldeschwieler J. D., Flynn G. W., J. Chem. Phys., **37**, 2907 (1962).
110. Hutton H. M., Reynolds W. F., Schaeffer T., Can. J. Chem., **40**, 1758 (1962).
111. Costain C. C., J. Chem. Phys., **29**, 864 (1958).
112. Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **31**, 1683 (1959).
113. Barfield M., Grant D. M., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1899 (1963).
114. Karplus M., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2870 (1963).
115. Duncan A. B. F., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2107 (1955).
116. Musher J. I., частное сообщение.
117. Pople J. A., Santry D. P., Mol. Phys., **8**, 1 (1964).
118. Newmark R. A., Sederholm C. H., J. Chem. Phys., **39**, 3131 (1963).
119. Ng S., Sederholm C. H., J. Chem. Phys., **40**, 2090 (1964).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

120. Barfield M., Grant D. M., Adv. in Magnetic Resonance, **1**, 149 (1965).
121. Bothner-By A. A., Adv. in Magnetic Resonance, **1**, 195 (1965).
122. Pople J. A., Bothner-By A. A., J. Chem. Phys., **42**, 1339 (1965).
123. Barfield M., J. Chem. Phys., **41**, 3825 (1964).
124. Barfield M., J. Chem. Phys., **44**, 1836 (1966).
125. Sternhell S., Rev. Pure Appl. Chem., **14**, 15 (1964).
126. Быстров В. Ф., Степанянц А. У., J. Molec. Spectr., **21**, 241 (1966);
127. Быстров В. Ф., Степанянц А. У., Яблонский О. П., в сб. «Квантовая химия и радиоспектроскопия в структурном анализе», изд. «Наука», 1967, стр. 147, 161, 177.
128. Fahey R. C., Graham G. C., Piccioni R. L., J. Am. Chem. Soc., **88**, 193 (1966).
129. Сергеев Н. М., Диссертация, изд. КГУ, Казань, 1966.
130. Сергеев Н. М., Ж. структ. химии, **8**, 567 (1967).
131. Сергеев Н. М., Савченко Н. С., Теор. и эксперим. хим., **3**, 812 (1967).
132. Лёшина Т. В., Молин Ю. Н., Мамаев В. П., Реакционная способность органических соединений, **3**, вып. 1, 52 (1966).
133. Заев Е. Е., Молин Ю. Н., Жидомиров Г. М., Воеводский В. В. ДАН СССР **173**, 1370 (1967).

Спектрометры ядерного магнитного резонанса

В данной главе рассмотрены спектрометры ЯМР высокого разрешения и принципы их действия, а также вспомогательное оборудование, которое обычно применяется вместе со спектрометрами. В тех случаях, когда это представлялось целесообразным, приведены необходимые теоретические соотношения.

6.1. Блок-схема спектрометра

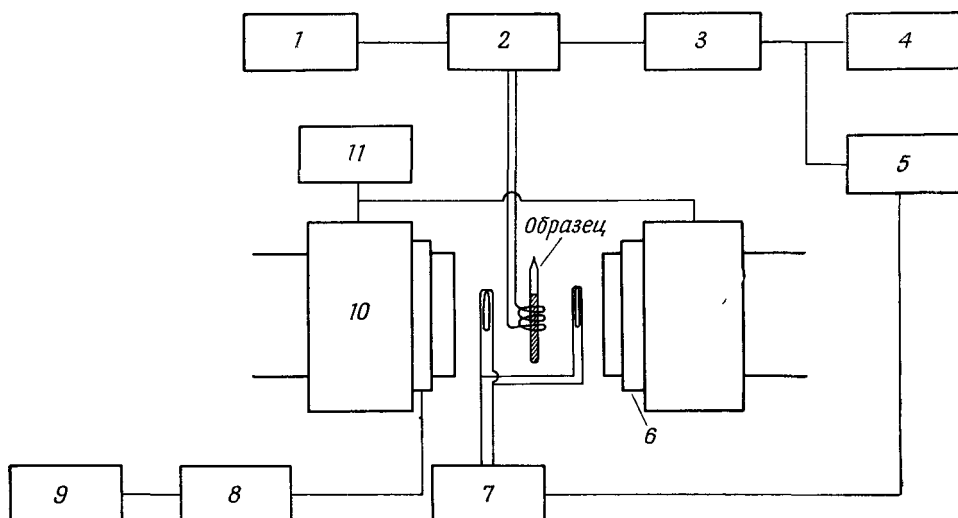
Несмотря на разнообразие типов спектрометров ЯМР, выпускаемых в настоящее время промышленностью, все они состоят из следующих основных узлов:

- 1) магнит, создающий весьма однородное поле с напряженностью $1\text{--}25\text{ кэ}$;
- 2) датчик сигналов, содержащий исследуемый образец и приемную катушку;
- 3) блок развертки, позволяющий изменять в небольших пределах основное магнитное поле по определенному закону;
- 4) радиочастотный генератор, работающий в диапазоне частот $4\text{--}100\text{ Мгц}$;
- 5) радиочастотный приемник и усилитель;
- 6) осциллограф и самопишущий потенциометр для наблюдения и регистрации спектров.

На рис. 6.1 и 6.2 представлены блок-схемы спектрометров, датчики которых содержат одну и две высокочастотные катушки соответственно. Различие между этими двумя типами приборов уже обсуждалось в разд. 2.11. Кроме того, существующие типы спектрометров можно подразделить на спектрометры с постоянными магнитами и с электромагнитами. Перейдем к подробному описанию основных узлов спектрометров.

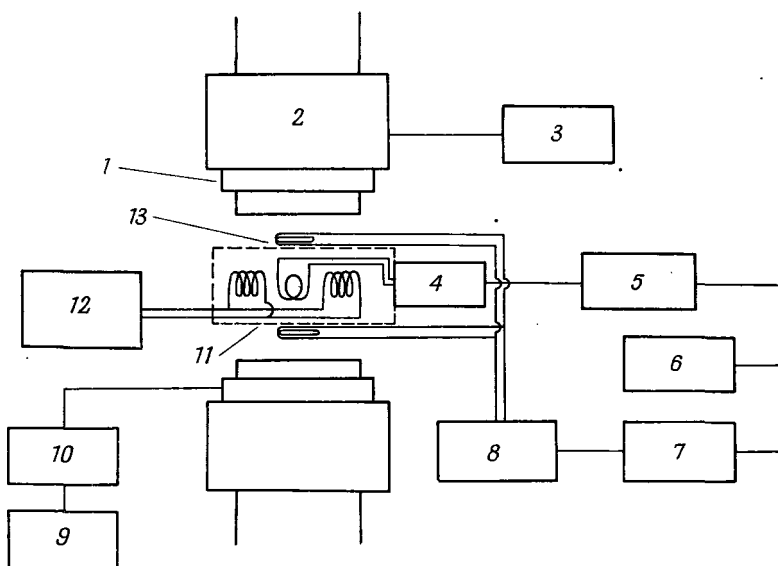
6.2. Магнит

На рис. 6.1 и 6.2 приведены блок-схемы спектрометров, в которых для создания постоянного магнитного поля используется электромагнит. Однако в некоторых моделях промышленных спектрометров для этой цели применяется постоянный магнит. Преимущество электромагнита состоит в возможности установления любого значения напряженности поля в пределах $1\text{--}25\text{ кэ}$, что для данного ядра, обладающего магнитным моментом, позволяет проводить исследование магнитного резонанса при различных частотах. Такие исследования особенно полезны при интерпретации сложных спектров (см. разд. 8.19.1). К недостаткам электромагнитов относятся высокая стоимость стабилизированных источников питания и необходимость в достаточно квалифицированном обслуживании. Постоянный магнит, естественно, не позволяет изменять напряженность поля в широких пределах, верхний предел напряженности



Р и с. 6.1. Блок-схема спектрометра ЯМР с однокатушечным датчиком.

1 — радиочастотный генератор; 2 — мостовая схема; 3 — приемник; 4 — самопишущий потенциометр; 5 — осциллограф; 6 — компенсирующая катушка суперстабилизатора и медленной развертки поля; 7 — блок периодической модуляции поля; 8 — стабилизатор магнитного потока (суперстабилизатор); 9 — блок медленной развертки поля; 10 — катушка возбуждения магнита; 11 — стабилизированный источник питания магнита.



Р и с. 6.2. Блок-схема спектрометра ЯМР со скрещенными катушками (индукционный датчик).

1 — компенсирующая катушка суперстабилизатора и медленной развертки поля; 2 — катушка возбуждения магнита; 3 — стабилизированный блок питания магнита; 4 — предусилитель; 5 — приемник; 6 — самопишущий потенциометр; 7 — осциллограф; 8 — блок периодической модуляции поля; 9 — блок медленной развертки поля; 10 — стабилизатор магнитного потока (суперстабилизатор); 11 — датчик; 12 — радиочастотный генератор; 13 — катушка модуляции.

поля постоянных магнитов составляет, по-видимому, около 15 кэ. Преимуществом их является высокая долговременная стабильность, что облегчает обнаружение и наблюдение резонанса. Это особенно важно, в частности, при решении аналитических задач. Следует отметить, однако, что электромагниты обеспечивают такую же стабильность в случае непрерывной эксплуатации при постоянной температуре или при использовании стабилизатора ЯМР. Таким оборудованием оснащен, например, спектрометр А-60 фирмы «Varian» (см. разд. 6.2.1). Для магнитов обоих типов получают приблизительно одинаковую однородность поля, около $3 \cdot 10^{-9}$.

В связи с этим необходимо отметить, что ядерный магнитный резонанс является единственным методом, который позволяет оценить столь высокую однородность поля.

Указанные выше максимальные значения напряженности поля определяются необходимостью создания однородного поля в объеме примерно $0,1 \text{ см}^3$. По этой причине ширина зазора магнита должна быть не менее 3 см. Величина объема с высокой однородностью поля зависит также от отношения диаметра полюсных наконечников к ширине зазора, которое в соответствии с общепринятыми оценками [1] должно быть около 10. Для обеспечения требуемой однородности поля необходимо, чтобы поверхность полюсных наконечников не имела механических повреждений и представляла собой плоскость, выверенную с оптической точностью [2]. Поверхности полюсных наконечников устанавливают строго параллельно.

Материал, из которого изготавливают наконечники, должен быть однородным. Для предохранения от коррозии полюсные наконечники обычно хромируют. Распределение поля в зазоре в некоторой степени зависит от способа намагничивания; ниже (см. раздел 6.2.2) будет рассмотрен распространенный метод повышения однородности поля электромагнитов.

Однородность поля можно улучшить с помощью системы небольших катушек определенной формы, расположенных на поверхностях полюсных наконечников [3]. Регулируя силу токов, протекающих через эти катушки (которые обычно называются шиммирующими), изменяют распределение поля в зазоре магнита. Сильные магнитные поля с напряженностью около 15 кэ и градиентами до 200 мэ/см имеют в объеме образца относительную неоднородность порядка $1 \cdot 10^{-6}$; с помощью шиммирующих катушек неоднородность уменьшается до 10^{-8} . Конструкция таких катушек разработана Андерсоном [4]¹⁾.

Большинство магнитов имеют замкнутое ярмо, которое является хорошим магнитопроводом и, что также важно, обеспечивает механическую жесткость конструкции. Механическая жесткость конструкции должна быть достаточно высокой, так как даже нажатие пальцем на ярмо трехтонного магнита с полюсными наконечниками диаметром 30 см может вызвать заметное смещение сигнала ЯМР. Сила притяжения между полюсами магнита, создающего поле 14 кэ, составляет около 7 т [2]. В магните с Ш-образным ярмом полюсные наконечники будут смещаться под действием этой силы, но их параллельность при этом не нарушится. Чтобы поток рассеяния не вызывал заметного насыщения ярма, его поперечное сечение должно быть значительно больше сечения полюсных наконечников.

Ярмо должно быть изготовлено из мягкого магнитного материала; его состав, однако, не играет существенной роли. Выбор материала полюсных наконечников имеет большое значение. Необходимо, чтобы этот материал был однородным по плотности и обладал высоким значением индукции насыщения²⁾.

Для изготовления постоянных магнитов чаще всего используются сплавы альнико V или тиконал. Отдельные отливки из этих материалов, имеющие

¹⁾ См. также работы [107, 108].— *Прим. ред.*

²⁾ Описание конструкции электромагнита для спектрометра ЯМР высокого разрешения см. в работе [116]; о магнитных свойствах материалов, применяемых в магнитах спектрометров ЯМР, см. в статье [117].— *Прим. ред.*

форму цилиндров или секторов цилиндров, монтируются внутри жесткой трубы. Поскольку постоянные магниты характеризуются отрицательным температурным коэффициентом напряженности поля $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$, их необходимо термостатировать с соответствующей точностью [5, 6]. Электромагниты, непрерывно работающие в предельных режимах, также нуждаются в термостатировании помещения (с точностью $\pm 2^\circ$) и воды (с точностью $\pm 0,1^\circ$), охлаждающей магнит [7]. Ядро магнитов обычно покрывают теплоизоляционным материалом ¹⁾.

6.2.1. Стабилизация магнитного поля

Эксплуатация постоянных магнитов не вызывает особенных затруднений, поскольку стабильность напряженности поля может быть обеспечена с помощью тщательного термостатирования и установки магнитных экранов.

Стабильность поля электромагнита зависит от стабильности тока, питающего магнит. Получение предельных напряженностей поля около 25 кэ связано с целым рядом трудностей, в частности, с необходимостью эффективного охлаждения магнита и стабилизации его источника питания. Более высокие значения напряженности поля могут быть достигнуты с помощью соленоидов со сверхпроводящей обмоткой ²⁾ [8]. Принцип действия электронной стабилизации тока, питающего магнит, заключается в сравнении напряжения на небольшом стандартном сопротивлении, через которое пропускается ток магнита с напряжением опорной батареи ³⁾. Разность напряжений усиливается и сигнал ошибки в соответствующей фазе подается на сетки ламп, управляющих током магнита. Наличие фазовых сдвигов и дрейфа в цепи обратной связи, понижающих устойчивость этой простой (по принципу действия) системы стабилизации, приводит к некоторому усложнению ее практической схемы. Для уменьшения величины дрейфа усилителя постоянного тока (усилитель необходим в этой системе) обычно применяют преобразование постоянного напряжения в переменное с последующим усилением по переменной составляющей ⁴⁾. Блоки стабилизатора тока магнита должны питаться от высокостабильных источников питания ⁵⁾.

Как постоянные магниты, так и электромагниты спектрометров высокого разрешения имеют специальные стабилизаторы магнитного потока [9]. Это устройство позволяет уменьшить нестабильность напряженности поля от 10^{-6} до 10^{-8} и ниже. Датчиком изменений магнитного потока в зазоре магнита служат катушки, намотанные на полюсных наконечниках. Э. д. с. индукции, возникающая на зажимах этой катушки, подается на рамку зеркального гальванометра, который выполняет функции интегратора: отклонение рамки пропорционально протекающему через нее току. Луч света, отраженный от зеркала гальванометра, через оптическую систему попадает на два фотоэлемента, освещенность которых одинакова, если рамка находится в среднем положении. Разность токов, возникающих в цепях фотоэлементов при отклонении рамки, усиливается и подается на компенсирующие катушки. Магнитный поток этих катушек уменьшает первоначальное изменение потока и восстанавливает равновесие рамки гальванометра. Обычно приемные и компен-

¹⁾ Описание конструкции постоянных магнитов для спектрометров ЯМР высокого разрешения см. также в статьях [98, 99].— *Прим. ред.*

²⁾ См. также [102, 103].— *Прим. ред.*

³⁾ Электронный (безбатарейный) метод создания опорного напряжения высокой точности для стабилизаторов тока предложен Л. Л. Декабруном и А. Р. Мкртчяном [104].— *Прим. ред.*

⁴⁾ Анализ фазовых соотношений в усилителях постоянного тока с преобразованием входного сигнала проведен Л. Л. Декабруном и В. А. Афанасьевым [105, 148].— *Прим. ред.*

⁵⁾ Принципы построения систем стабилизации тока и напряжения возбуждения электромагнитов изложены в монографии Л. Л. Декабруна [100], см. также [101, 106, 128—130].— *Прим. ред.*

сирующие катушки наматывают на один каркас. Этот метод дает особенно хорошие результаты при подавлении быстрых изменений поля и переходных процессов в основном стабилизаторе тока магнита. Линейное изменение магнитного поля при записи спектров, как видно из рис. 6.1 и 6.2, осуществляется с помощью стабилизатора магнитного потока. С этой целью на гальванометр подается небольшое постоянное напряжение, вызывающее поворот рамки на определенный угол. Стабилизатор потока стремится восстановить сбалансированное состояние, создавая ток в компенсирующих катушках. В результате магнитное поле изменяется по линейному закону до тех пор, пока на гальванометр действует постоянное напряжение¹⁾.

Для решения проблемы долговременной стабильности следует стабилизировать непосредственно напряженность магнитного поля таким образом, чтобы устранить дрейф, меньший 10^{-8} . Для создания сигнала ошибки пользуются сигналом ядерного магнитного резонанса от дополнительного образца [11]. Этот сигнал управляет стабилизатором тока [10] или стабилизатором магнитного потока. Применяв этот метод, Бейкер и Бард [12] построили спектрометр, стабильность которого была достаточно высокой, чтобы проводить запись спектров на предварительно калиброванных по частоте бланках, причем положение линии эталонного соединения устанавливают в строго определенном месте бланка. В этом приборе развертка спектров во времени осуществляется путем изменения частоты (вместо обычного изменения напряженности магнитного поля). Примас [13] разработал остроумный метод стабилизации поля, в котором используется только один образец. К исследуемому образцу добавляют некоторое количество вещества, служащего внутренним эталоном, причем сигнал от эталона должен достаточно далеко отстоять от сигналов исследуемого образца. Для спектров ЯМР-Н¹ таким эталоном может служить тетраметилсилан. Сигнал дисперсии от эталонного образца вводится в схему стабилизатора магнитного потока в качестве сигнала ошибки и поддерживает значение напряженности магнитного поля, отвечающее точному условию резонанса для опорного сигнала. У эталонного образца резонанс происходит на частоте радиочастотного генератора. Выделение этого сигнала производится радиочастотным фазовым детектором. Для регистрации спектра исследуемого образца используется боковая полоса на звуковой частоте. Развертка спектра осуществляется путем изменения звуковой частоты. Выделение сигналов спектра производится вторым фазовым детектором по звуковой частоте. Этот принцип использовали Фримен и Уиффен [14] в экспериментах по двойному резонансу с разверткой по частоте (см. разд. 6.8 и 8.19.5). При напряженности поля ~ 14 кэ нестабильность в этих экспериментах не превышала $0,025$ мэ²⁾.

В спектрометре А-60 фирмы «Varian» для обеспечения стабильности, необходимой для записи спектров непосредственно на калиброванных бланках, применяется система стабилизации со спиновым генератором на боковой звуковой частоте [15] (см. разд. 6.9)³⁾.

6.2.2. Циклирование электромагнитов

Положение наиболее однородного участка магнитного поля в зазоре изменяется со временем. Для электромагнитов его можно восстановить с помощью циклирования, если изменение токов в шиммирующих катушках не приводит к желаемому результату. Циклирование магнита заключается в сле-

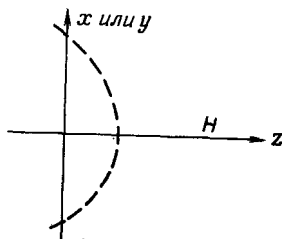
¹⁾ Анализ работы стабилизатора магнитного потока дан в книге [100].— *Прим. ред.*

²⁾ Современные спектрометры имеют стабильность около 10^{-10} в течение десятков минут и около $5 \cdot 10^{-10}$ в течение нескольких дней [106].— *Прим. ред.*

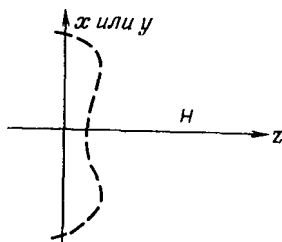
³⁾ Описание различных систем стабилизации отношения частоты к напряженности поля см. в работах [51, 106, 109—115, 128, 124, 125]. Принцип работы спектрометра А-60 описан также в книге [147].— *Прим. ред.*

дующем: напряженность магнитного поля увеличивают до значения, несколько превышающего резонансное, и поддерживают на этом уровне в течение короткого времени. Рассмотрим действие циклирования на распределение поля в зазоре.

Если заданное значение напряженности H достигается путем изменения поля от нуля до H , то кривая распределения имеет максимум в центре зазора:



Кратковременное (до нескольких минут) увеличение напряженности поля относительно заданного значения приводит к тому, что в центре кривой распределения образуется впадина, показанная на следующем рисунке:



Определив при заданном значении напряженности поля в зазоре (для определенного магнита) оптимальную величину приращения напряженности и время, в течение которого оно должно действовать, можно получить хорошую однородность поля по оси x или y на участке длиной ~ 5 см при диаметре полюсов 30 см. Циклирование не дает результата в том случае, если сразу же при увеличении поля от нуля до необходимого значения наблюдается плоская или вогнутая кривая распределения. Для получения наилучшей формы распределения поля иногда необходимо повторить операцию циклирования несколько раз. Если кривая распределения оказывается слишком вогнутой, необходимо временно изменить направление намагничивающего тока на обратное.

Если напряженность поля имеет максимум в центре приемной катушки и уменьшается к ее краям, то наблюдаемый сигнал имеет форму, изображенную на рис. 6.3, а. В этом случае условие резонанса при возрастании поля развертки выполняется сначала для ядер, расположенных в наиболее однородном поле вблизи от центра катушки. Затем происходит резонанс на ядрах, находящихся в менее однородном поле на краях катушки, что приводит к полному спаду резонансной линии поглощения.

Если центр катушки совпадает с минимумом «вогнутой» кривой распределения, то сначала происходит резонанс на ядрах, расположенных выше и ниже центра, а затем на ядрах, находящихся вблизи от центра катушки. В результате возникает крутой задний фронт сигнала (рис. 6.3, б), и при быстром прохождении через резонанс часто наблюдаются интенсивные затухающие колебания переходного процесса, так называемые виггли (wiggles; см. разд. 2.10). Если в пределах катушки поле однородно, то сигнал имеет симметричную форму. На практике для получения сигналов симметричной формы поле регулируют таким образом, чтобы форма его распределения была слегка вогнутой и его градиент в центре составлял около нескольких миллизрестед

на сантиметр. Со временем кривая распределения стремится стать более вогнутой, однако такие незначительные изменения легко скомпенсировать либо очень небольшой деформацией ярма магнита, либо регулировкой тока в шиммирующих катушках.

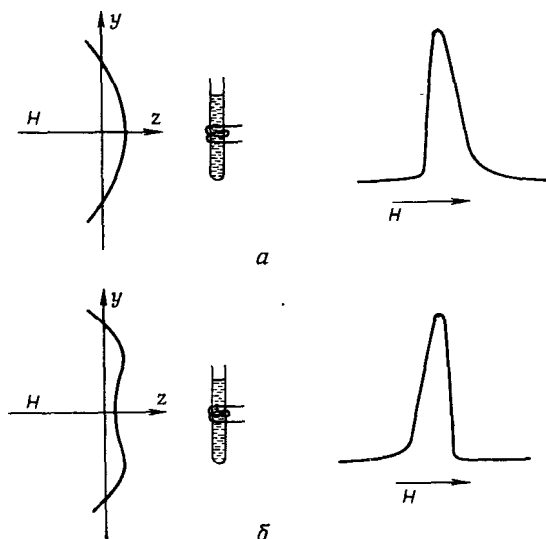


Рис. 6.3. Зависимость формы сигнала поглощения от конфигурации поля в зазоре магнита.

а — центр приемной катушки совпадает с максимумом напряженности поля; *б* — приемная катушка находится в минимуме «вогнутой» кривой распределения.

Поскольку уширение сигналов, обусловленное спин-спиновой и спин-решеточной релаксацией, обычно весьма невелико, то ширину сигнала определяет, как правило, неоднородность постоянного магнитного поля. Это позволяет в качестве меры однородности поля (разрешающей способности спектрометра) использовать ширину выбранной линии поглощения (например, линии протонного резонанса от группы СНО ацетальдегида, не содержащего растворенного кислорода), измеренную на половине высоты этой линии. Когда предпринимаются исследования с высоким разрешением, полуширина отдельной линии мультиплета ацетальдегида при вращении образца должна быть меньше 0,4 *гц*.

6.2.3. Вращение образца

Дополнительное улучшение однородности магнитного поля, действующего на образец, получают при его механическом движении [16, 17]. Было найдено [17], что полуширина сигнала протонов воды при этом уменьшается в 17 раз, а его высота увеличивается в 7 раз. Одним из простейших способов приведения образца в движение является вращение его со скоростью, превышающей 1200 об/мин относительно оси y . Пример повышения разрешающей способности при применении такого метода показан на рис. 6.4.

В разд. 6.7 будут рассмотрены некоторые нежелательные эффекты, возникающие при слишком малой скорости вращения. Надежная механическая конструкция турбины, а также применение прецизионных стеклянных ампул правильной формы играют существенную роль, поскольку возникновение вибраций при вращении приводит к увеличению уровня шумов. Чтобы вблизи от приемной катушки не было вращающихся металлических частей, ротор турбинки обычно изготавливают из пластмассы и приводят во вращение со скоростью до 20 000 об/мин при помощи сжатого воздуха.

Вращение образца неэффективно в следующих случаях:

- а) резонансная линия имеет большую естественную ширину,
- б) исследуется проводящий образец.

Ампула может оказаться слишком большой для вращения в тех случаях, когда ее объем выбран так, чтобы получить сигнал ЯМР от образца с низкой концентрацией исследуемых ядер.

Блох [16] дал качественное и количественное объяснение эффекта вращения. Предположим, что напряженность постоянного магнитного поля изменяется в объеме образца на ΔH и молекула вращающегося образца испытывает изменение поля на эту величину за время t . Следовательно, чем быстрее движение, тем большее число молекул ведет себя так, как если бы они находились все время в поле со средней напряженностью $(H + \Delta H/2)$. Эффект усреднения становится заметным при условии

$$t \leq 2\pi/(\gamma\Delta H), \quad (6.1)$$

где γ — гиромагнитное отношение. Обычно наблюдается лишь частичное сужение линии, так как процесс усреднения имеет место только для тех областей поля, через которые проходит данная молекула. Пользуясь феноменологическими уравнениями для вектора намагниченности, Блох [18] определил эффективную величину неоднородности поля:

$$\Delta H_{\text{эфф}} = \gamma \langle (\Delta H)^2 \rangle \theta. \quad (6.2)$$

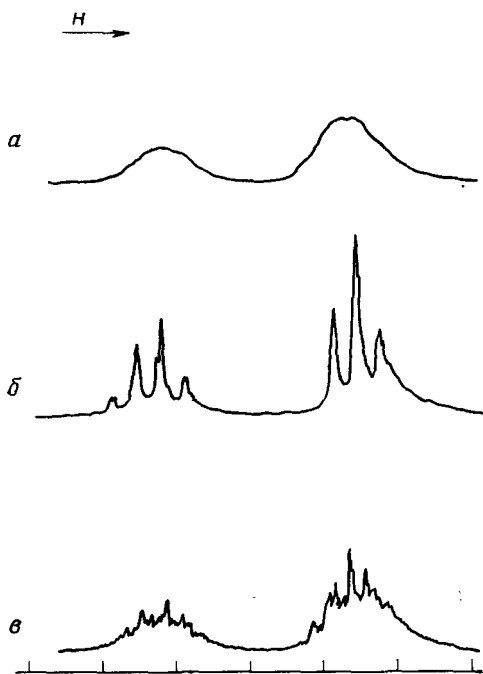
Молекула вещества, перемещаясь по объему образца в течение некоторого среднего времени θ , испытывает воздействие поля, изменяющегося по закону случая. Величина $\langle (\Delta H)^2 \rangle$ представляет собой среднее квадратичное отклонение напряженности магнитного поля в объеме образца от среднего значения. Независимо от закона распределения напряженности внешнего поля в объеме образца наблюдается линия лоренцевой формы, характеризуемая эффективным временем спин-спиновой релаксации

$$(T_2)_{\text{эфф}} = [1/T_2 + \gamma(\Delta H)_{\text{эфф}}]^{-1}, \quad (6.3)$$

где T_2 — время спин-спиновой релаксации, соответствующее естественной ширине линии. Вильямс и Гувоский [19] отметили, что беспорядочное движение примерно в два раза более эффективно уменьшает воздействие локального поля по сравнению с когерентными процессами (вращение цилиндрического образца). Они также вычислили, что эффективная частота вращения $\nu_{\text{вр}}$ определяется соотношением

$$\nu_{\text{вр}} \geq 5 \sqrt{2} \gamma \Delta H / \pi^2. \quad (6.4)$$

В то же время Каплан [20] показал, что в общем случае периодическое вращение образца приводит к более эффективному сужению линии.



Р и с. 6.4. Спектр протонного резонанса этильной группы диэтиламина при частоте 40 Мгц.

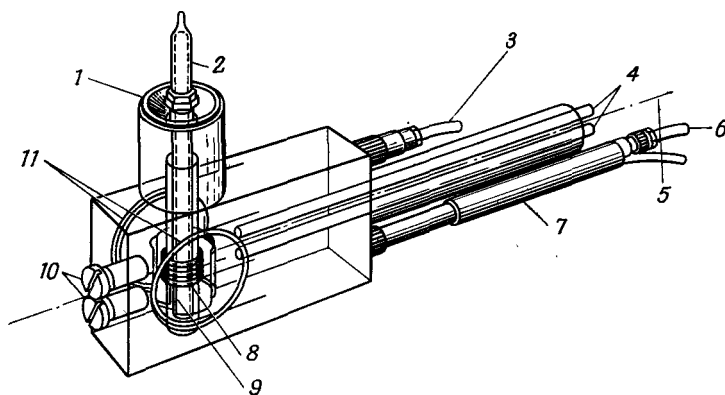
а — без вращения образца; б — при быстром вращении; в — при медленном вращении. Каждое деление шкалы соответствует 20 гц.

6.3. Датчики сигналов ЯМР

Датчиком сигналов называют устройство, включающее воздушную турбину для вращения образца, приемную катушку, катушки модуляции поля и предусилитель. Датчик обычно монтируется на координатном устройстве, которое позволяет установить катушку с образцом в наиболее однородном магнитном поле. Корпус датчика изготавливают из немагнитного материала, чаще всего из алюминия или дюралю. Корпус должен быть достаточно прочным. Датчики с одной катушкой должны иметь электрическую регулировку, в то время как датчики с двумя скрещенными катушками могут настраиваться механическим и электрическим способом. Эти два типа датчиков существенно отличаются друг от друга, и поэтому они будут рассмотрены отдельно.

6.3.1. Датчик со скрещенными катушками

Датчики такой конструкции были использованы Блохом, Хансенom и Паккардом [21] в первом успешном эксперименте по ядерной индукции. Впоследствии этот тип датчика нашел широкое применение в спектрометрах



Р и с. 6.5. Индукционный датчик спектрометра фирмы «Varian».

1 — турбинка с ротором из нейлона; 2 — ампула с образцом (внешний диаметр 5 мм), 3 — кабель питания передающей катушки; 4 — лопатки тонкой настройки; 5 — продольная ось; 6 — кабель, идущий на вход приемника; 7 — предусилитель; 8 — приемная катушка с выдвигаемым каркасом; 9 — одна из передающих катушек; 10 — лопатки грубой настройки; 11 — катушки модуляции.

ЯМР высокого разрешения (см., например, [22]). Один из вариантов датчика со скрещенными катушками, применяемый в приборах, выпускаемых промышленностью, представлен на рис. 6.5. Датчик крепится на координатном устройстве, обеспечивающем возможность отыскания наилучшей однородности магнитного поля. В устройствах этого типа неидеальная ортогональность передающей и приемной катушек приводит к появлению связи между ними, и потому в приемной катушке наводится напряжение $V_{оп}$, которое обычно называют опорным или остаточным. Емкостная связь между катушками сводится к минимуму с помощью экрана Фарадея, устанавливаемого между катушками. При обычных условиях

$$V_{оп} \sim \theta \cdot 10^3 (в),$$

причем $(90^\circ - \theta)$ — угол между осями приемной и передающей катушек. Поскольку напряжение сигнала ЯМР (V_0), индуцируемое в приемной катушке, составляет величину порядка 1 мв, то, чтобы сделать отношение $V_{оп}/V_0$ приблизительно равным единице, следует уменьшить θ до 10^{-6} рад. Однако нет необходимости в столь тонкой регулировке, потому что требуется ослабление «остаточного» сигнала всего лишь в 10^4 раз (поскольку некоторое остаточное

напряжение даже желательно). Требуемое ослабление достигается перпендикулярной ориентацией катушек, и необходимая юстировка состоит в повороте приемной катушки (находящейся внутри жестко установленной передающей катушки) на небольшой угол относительно своей оси. Чтобы управлять потоком передающей катушки, не изменяя положения приемной, Блох, Хансен и Паккард [21] расположили у конца передающей катушки полукруглую металлическую пластинку, называемую обычно лопаткой. Укрепленная на торце вращающегося стержня, направленного по оси передающей катушки, лопатка управляет магнитным потоком этой катушки (см. рис. 6.6). В датчике,

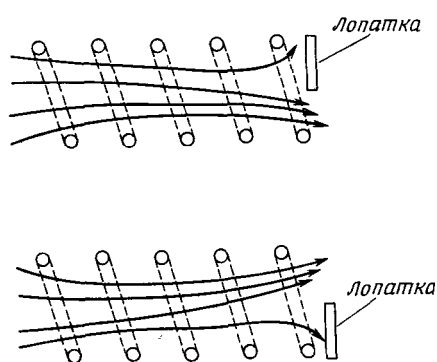


Рис. 6.6. Влияние положения лопатки на силовые линии радиочастотного поля, создаваемого передающей катушкой.

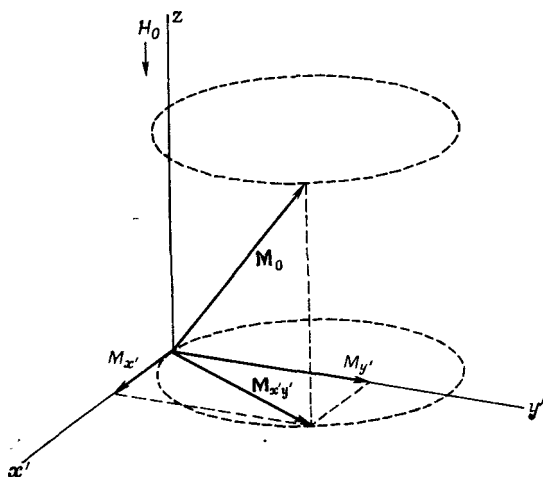
изображенном на рис. 6.5, для регулировки индуктивной и емкостной связи между катушками используются лопатки двух типов. Настройка лопатками дает возможность получить определенную регулируемую величину опорного напряжения. Такая настройка обеспечивает нормальную работу детектора приемника и позволяет выделить нужную компоненту сигнала ядерного резонанса. Перейдем к более подробному рассмотрению принципов работы датчика.

Во вращающейся системе координат (см. разд. 2.12.3) плоскость xu вращается относительно оси z (см. рис. 6.7). Если напряженность магнитного поля H_0 намного меньше резонансного значения, то при наложении слабого переменного поля определенной частоты вектор ядерной намагниченности M_0 не отклоняется от оси z . При постепенном увеличении напряженности поля H_0 вектор намагниченности отклоняется от оси z и начинает прецессировать, вследствие чего проекция вектора на плоскость xu становится отличной от нуля. При выполнении условия резонанса компонента M_y достигает максимального значения и при дальнейшем увеличении напряженности поля снова падает до нуля (рис. 6.8). Магнитное поле, создаваемое намагниченностью $M_{x'y'}$, индуцирует напряжение в приемной катушке, которое усиливают, детектируют и регистрируют с помощью самопишущего потенциометра или осциллографа. Как видно из рис. 6.9, в создании сигнала поглощения играет роль только компонента $M_{y'}$ ¹⁾. Компонента $M_{x'}$ создает сигнал дисперсии (u -сигнал), который имеет более сложный вид, чем сигнал поглощения (v -сигнал). Влияние компоненты $M_{x'}$ подавляется путем введения в приемную катушку остаточного напряжения, направленного по оси x' . Остаточное напряжение играет роль опорного напряжения для сигнала поглощения и подавляет нежелательный сигнал дисперсии [23].

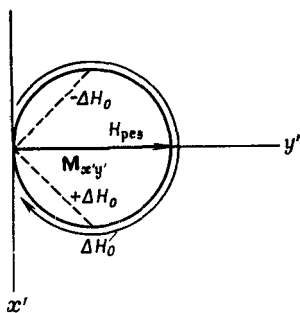
На рис. 6.10 графически представлены соотношения между рассмотренными напряжениями. Изменение длины вектора, изображающего сигнал, пропорционально $\cos \varphi$. Лопатка v -настройки представляет собой небольшой медный цилиндр, закрепленный на конце пластмассового стержня. Лопатка u -настройки имеет аналогичную конструкцию, но вместо цилиндра применяется замкнутый виток из плохо проводящего материала, например, из золотой очень тонкой фольги²⁾. Эквивалентными схемами лопаток являются короткозамкнутые витки с малым активным сопротивлением для v -настройки и с большим сопротивлением для u -настройки. Настройка с помощью одной

¹⁾ Предполагается, что ось приемной катушки направлена по оси y . — Прим. ред.

²⁾ Для u -настройки Уивер [97] применял виток специальной формы, выполненный из проволоки с большим активным сопротивлением. Кроме того, для этой же цели можно пользоваться графитовыми цилиндрами [118]. — Прим. ред.

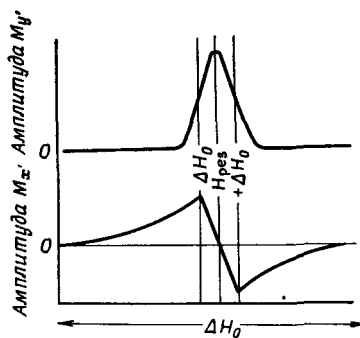


Р и с. 6.7. Вектор намагниченности $\mathbf{M}_0$ и его компоненты во вращающейся системе координат.

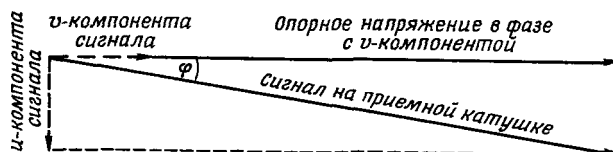


Р и с. 6.8. Положение составляющей $\mathbf{M}_{x'y'}$ в плоскости $x'y'$ (вид сверху).

Непрерывной линией показано положение при резонансе; пунктиром обозначены положения вне резонанса.



Р и с. 6.9. Зависимость амплитуд составляющих $M_{x'}$ и $M_{y'}$ от напряженности постоянного магнитного поля H_0 .



Р и с. 6.10. Подавление дисперсионной составляющей сигнала (u -компонента, $M_{x'}$) при введении опорного напряжения в фазе с сигналом поглощения (v -компонента, $M_{y'}$).

из лопаток влияет на обе составляющие сигнала ЯМР, поскольку практически невозможно создать лопатку, сопротивление которой было бы только индуктивным или только активным. Однако лопатка для v -настройки ближе к идеальной, чем лопатка для u -настройки. Обычно компенсацию необходимо проводить только в том случае, если вводится остаточное напряжение для наблюдения сигнала дисперсии. При уменьшении амплитуды радиочастотного поля величину компенсации следует уменьшить ¹⁾.

Определение оптимальной величины опорного напряжения. Амплитуда вводимого опорного напряжения зависит от интенсивности сигнала. В случае слабых сигналов вводится небольшое опорное напряжение, в случае интенсивных сигналов — большое. При больших значениях отношения опорного напряжения к напряжению сигнала возникают нестабильности (обусловленные изменениями уровня радиочастотной мощности), сравнимые с полезным сигналом. С другой стороны, очевидно, что при малых значениях этого отношения появляются искажения формы линии поглощения. Оптимальным обычно является отношение остаточного напряжения к напряжению сигнала, равное пяти. Необходимость выбора подходящей величины указанного отношения имеет непосредственное значение для определения интегральной интенсивности (площади) линий поглощения [24]. Интегрирование сигнала поглощения при неправильном выборе указанного отношения может привести к ошибочным результатам, что совершенно недопустимо при количественном анализе веществ. Из векторной диаграммы, приведенной на рис. 6.10, следует, что наблюдаемое значение интегральной интенсивности сигнала поглощения пропорционально следующей величине [24]:

$$\int (S - V_{\text{оп}}) dt = \int (|V_{\text{оп}} + V + jU| - V_{\text{оп}}) dt, \quad (6.5)$$

где $V_{\text{оп}}$ — опорное напряжение, V — напряжение сигнала поглощения, U — напряжение сигнала дисперсии, S — суммарный сигнал. Площадь сигнала поглощения равна

$$\int V dt. \quad (6.6)$$

Уильямс [24] показал, что для линии лоренцевой формы при отсутствии насыщения отношение экспериментального значения площади сигнала к его истинному значению, выраженное в зависимости от параметра $R = V_{\text{макс}}/V_{\text{оп}}$, имеет следующий вид:

$$\frac{\text{Наблюдаемое значение площади сигнала}}{\text{Истинное значение площади сигнала}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \left[1 + \frac{(2R + R^2)}{1 + t^2} \right]^{1/2} - 1 \right\} dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{R}{1 + t^2} dt}. \quad (6.7)$$

Это отношение равно единице только при $|R| \ll 1$. В случае, когда R имеет положительное значение, это отношение больше единицы, при отрицательном R — меньше единицы. В последнем случае при $R < -1$ должно наблюдаться сильное искажение формы сигнала. Вычисленная зависимость величины ошибки от R представлена на рис. 6.11. Показанный на рисунке график дает возможность найти точное значение площади сигналов поглощения, зарегистрированных при недостаточном больших остаточных напряжениях.

Если ширины линий в спектре определяются неоднородностью постоянного магнитного поля и потому имеют одинаковые значения, то интенсивности линий в первом приближении не зависят от уровня опорного напряжения.

¹⁾ Описание спектрометров со скрещенными катушками см. в работах [99, 119—122, 146]. — Прим. ред.

Для спектрометров, имеющих фазовый детектор на выходе радиочастотного усилителя приемника [25], ошибка в наблюдаемой величине интенсивности, обусловленная примесью сигнала дисперсии, исключается [15].

Термостатирование образца. В датчике, изображенном на рис. 6.5, исследуемый образец находится при комнатной температуре. Но часто необходимо получить спектр вещества при другой температуре, так как

1) при повышенной температуре можно получить спектр более высокого качества, если при этом а) вязкость образца значительно уменьшается и происходит сужение линий, б) при расплавлении образца он превращается в жидкость с малой вязкостью, в) растворимость образца заметно возрастает;

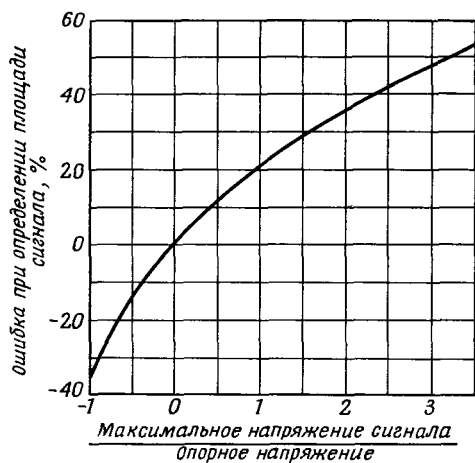


Рис. 6.11. Зависимость ошибки, допускаемой при определении площади сигнала, от отношения максимального напряжения сигнала к опорному напряжению [24].

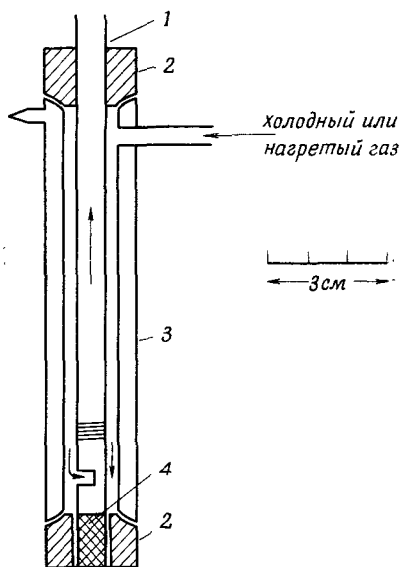


Рис. 6.12. Термостатирующее устройство для датчика спектрометра HR-60 фирмы «Varian» [26].

1 — каркас приемной катушки; 2 — пробка из нейлона; 3 — трубка Дьюара; 4 — коаксиальная фишка.

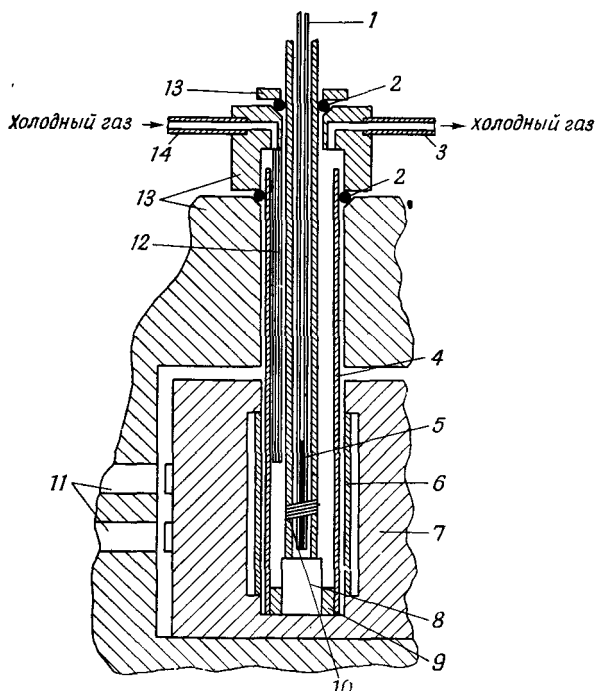
2) при определении высоты потенциальных барьеров конформационных переходов в молекулах, а также при измерении энтальпии равновесия и химических реакций необходимо проводить исследования при нескольких определенных температурах (см. гл. 9).

Простейшее и весьма универсальное устройство для термостатирования образца в датчике со скрещенными катушками фирмы «Varian» разработано Браунштейном [26] (см. рис. 6.12) на основе конструкции, предложенной ранее Шулером и Робертсом [27]. В любом варианте конструкции термостата приходится преодолевать трудности, обусловленные недостатком места, необходимостью обеспечить вращение образца и создать надежную тепловую изоляцию, исключающую колебания температуры корпуса датчика. Образец нагревают потоком воздуха, пропущенным через подводящую трубку Дьюара, внутри которой находится нагревательный элемент из нихромовой проволоки (на рисунке не показан). Охлаждение образца до низкой температуры производят потоком газообразного азота, получаемого при кипении жидкого азота. Как видно из рис. 6.12, приемная катушка окружена открытой с обоих концов цилиндрической непосеребренной трубкой Дьюара, которая в рабочем положении плотно закрывается нейлоновыми пробками. Серебрения стенок

трубки не следует производить, поскольку это приводит к некоторому ослаблению радиочастотной мощности. Единственным существенным изменением, которое необходимо внести в первоначальную конструкцию датчика фирмы «Varian», является добавление удлинителя к дюралевоу статору турбинки. Термостатирующее устройство не мешает использовать спектрометр при комнатной температуре, так как его характеристики при этом не ухудшаются (разрешающая способность остается лучше, чем 10^{-8}). Термостат рассмотренной конструкции обеспечивает изменение температуры в пределах от -150 до $+150^\circ$; температура измеряется термопарой, расположенной на расстоянии примерно 5 мм от приемной катушки. Для более точных измерений необходимо ввести поправку, учитывающую различие в температуре образца и термопары; эти поправки (для заданной скорости потока газа) можно найти с помощью второй термопары, помещенной внутри вращающегося образца в центре приемной катушки. Другой более сложный вариант конструкции вставной трубки Дьюара, предложенной Шулер и Робертсом, был разработан Франкони и Френкелем [28].

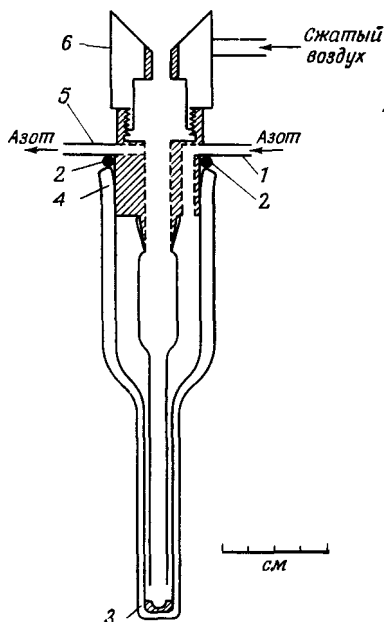
Вещества, находящиеся при комнатной температуре в газообразном состоянии, можно превратить в жидкости путем охлаждения образца до температур от -140 до $+20^\circ$ потоком холодного азота. При этом можно обойтись без существенного изменения конструкции обычного датчика [29]. Для этого датчик, заполненный сухим воздухом, целиком помещают в корпус из органического стекла (см. рис. 6.13). Поскольку ампула с образцом присоединена к баллону с исследуемым газом, вращение образца невозможно, а потому разрешение составляет около 10^{-7} . Более простая система термостатирования разработана в лаборатории авторов (показана на рис. 6.14). В этой системе предусмотрена возможность вращения образца; температура образца устанавливается в пределах от -150 до $+50^\circ$ и поддерживается с точностью $\pm 1^\circ$. В термостате обеспечена хорошая тепловая изоляция приемной катушки от охлаждаемой области. Кольцевая прокладка предохраняет нейлоновый цилиндр от слишком глубокого погружения в горловину сосуда Дьюара при охлаждении. При изменении температуры приходится регулировать уровень остаточного радиочастотного напряжения, поскольку небольшие температурные деформации датчика приводят к изменению электромагнитной связи между скрещенными катушками. При экспериментах с таким устройством наблюдается некоторое ухудшение чувствительности спектрометра, поскольку диаметр используемой при этом приемной катушки равен 15 мм, что уменьшает фактор заполнения (см. разд. 2.11). Термостат такой конструкции особенно полезен при работе с весьма нестойкими соединениями, которые нужно перенести, например, от вакуумной установки к спектрометру, не подвергая нагреванию.

Другая система термостатирования образца, в которой также применяется приемная катушка диаметром 15 мм, разработана Шнейдером, Бернштейном и Поплом [30] (см. рис. 6.15). Ее изготовление требует весьма высокого мастерства. Кроме того, в процессе работы ориентация приемной катушки может легко нарушиться из-за жесткости конструкции термостата в целом. Смена образцов также затруднена. Основное преимущество этого устройства состоит в том, что оно обеспечивает термостатирование в диапазоне температур от -150 до $+300^\circ$. В несколько измененной конструкции этого термостата, разработанной в лаборатории авторов, применяется турбинка с ротором из тефлона, имеющим форму прямосторонней спиральной развертки. Установка заданной температуры достигается с помощью спирали из нихромовой проволоки сопротивлением 50 ом, расположенной внутри горизонтальной подводящей трубки термостата. На спираль подается напряжение до 100 в, что обеспечивает тонкую регулировку нагрева. В 5 мм от приемной катушки помещается медно-константановая термопара и проводники от нее пропускаются через трубку, по которой струя азота выводится из термостата.



Р и с. 6.13. Устройство для исследования сжиженных газов при охлаждении датчика [29].

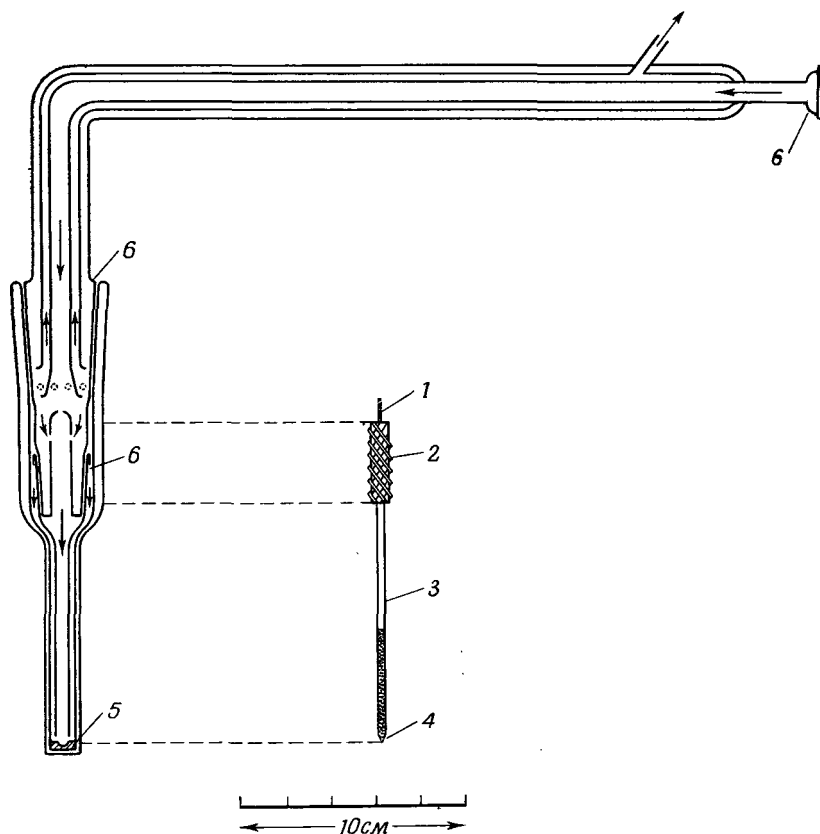
1 — ампула с образцом; 2 — кольцевая прокладка; 3 — выходное отверстие для холодного газа; 4 — стеклянный экран передающей катушки; 5 — конденсированный образец; 6 — передающая катушка; 7 — корпус датчика; 8 — коаксиальная фишка; 9 — шайба из мягкой резины; 10 — приемная катушка; 11 — отверстия для настройки; 12 — трубка из термостойкой пластмассы; 13 — органическое стекло; 14 — входное отверстие для холодного газа.



Р и с. 6.14. Термостат с сосудом Дьюара, позволяющий получать спектры при температурах от -150 до $+50^{\circ}$.

Заштрихованные детали в верхней части рисунка изготовлены из нейлона.

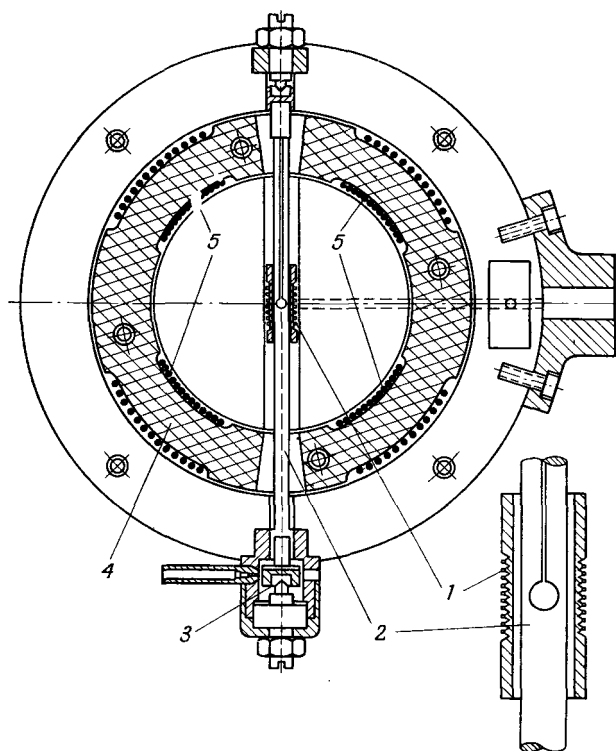
1 — входное отверстие для N_2 ; 2 — кольцевая прокладка; 3 — тефлоновый подпирник; 4 — шлиф; 5 — выходное отверстие для N_2 ; 6 — статор турбинки.



Р и с. 6.15. Термостатирующее устройство конструкции Шнейдера, Бернштейна и Попла [30].

1 — вольфрамовая проволока; 2 — тефлоновая турбинка; 3 — ампула с образцом; 4 — заостренный конец трубки; 5 — тефлоновый подшипник; 6 — шлиф.

Рассмотренные в данном разделе термостаты предназначены для датчика спектрометра HR-60 фирмы «Varian». Датчик со скрещенными катушками другой системы изготовлен фирмой «Grüb, Täuber and Co.» (Швейцария) [31, 32]. Схема датчика представлена на рис. 6.16. Приемная катушка 1 намотана на трубке диаметром 4 мм, внутри которой помещается образец в стеклянной ампуле 2 с внешним диаметром 3 мм. Жидкие образцы вводят через капилляр диаметром 0,1 мм внутрь сферической полости диаметром от 1 до 2,5 мм. На концы ампулы надеваются сапфировые подшипники, закрепляемые в зажимах из бериллиевой бронзы. Воздушная турбинка 3 позволяет вращать образец со скоростью более 10^4 об/мин. Четыре передающие катушки 5 намотаны на каркасе из органического стекла 4 и расположены таким образом, чтобы радиочастотное поле было направлено приблизительно под прямым углом к оси приемной катушки. Лопатки для регулировки уровня остаточного напряжения в этом датчике не применяются; уровень регулируется поворотом кольцевого каркаса. Окончательная прецизионная регулировка осуществляется с помощью электрической системы компенсации на входе каскодного предусилителя [32]. В спектрометре фирмы «Grüb, Täuber and Co.» остаточное напряжение компенсируют практически полностью, а выделение требуемого вида сигнала производят с помощью фазового детектора. Спектрометр снабжен вспомогательным устройством для изменения температуры образца.



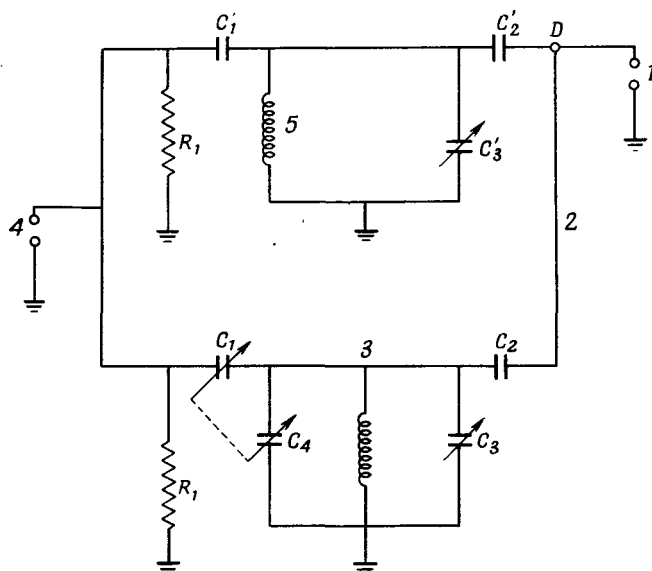
Р и с. 6.16. Датчик со скрещенными катушками спектрометра фирмы «Trüb, Täuber and Co.» (Швейцария).
1 — приемная катушка; 2 — ампула с образцом; 3 — воздушная турбинка; 4 — каркас из органического стекла; 5 — передающие катушки.

6.3.2. Датчик с одной катушкой (мостовая схема)

В своем первом успешном эксперименте по ядерному магнитному резонансу Пурселл, Торри и Паунд [33] использовали для наблюдения сигналов мостовую схему [23]. Мостовая схема балансирует большое напряжение радиочастотного генератора и позволяет обнаружить малые сигналы поглощения или дисперсии по разбалансу моста. Мостовые схемы широко применялись в ранних работах по ЯМР; они были подробно рассмотрены Эндрю [34]. В работах по высокому разрешению получили распространение схемы с двойными Т-мостами, которые применяются как в промышленных (см. разд. 6.9), так и в лабораторных спектрометрах [35—39]. Преимуществом двойных Т-мостов является достаточно высокая стабильность баланса моста, которая существенна, если необходимо выделить сигналы ν или u в чистом виде. При выделении одной из компонент сигнала используют тот факт, что сигналы поглощения и дисперсии сдвинуты на 90° по фазе несущей частоты. По причинам, изложенным в разд. 6.3.1, необходимо ввести опорное напряжение за счет небольшого разбаланса моста. С помощью диаграммы, подобной приведенной на рис. 6.10, можно показать, что напряжение разбаланса, находящееся в фазе с сигналом поглощения ν , выделяет этот сигнал и подавляет нежелательный сигнал дисперсии u .

В работе [40] проведен анализ схемы моста, предложенной Бломбергенем, Пурселлом и Паундом [23] (см. рис. 6.17). Эта схема состоит из двух почти идентичных параллельных колебательных LC -контуров, подключенных к генератору с помощью малых емкостей связи и отрезков коаксиальных

кабелей определенной длины. Дополнительный полуволновой отрезок коаксиального кабеля соединяет один из контуров моста с общей точкой D , которая подключена ко входу приемника. Этот отрезок кабеля создает дополнительный сдвиг по фазе на 180° между напряжениями на холостом и рабочем контурах, с тем чтобы в точке D эти напряжения взаимно компенсировали друг друга. При полном балансе моста на заданной частоте единственным



Р и с. 6.17. Радиочастотный мост, состоящий из двух настроенных контуров — рабочего контура с образцом и холостого контура для балансировки моста [23].

1 — вход приемника; 2 — полуволновой кабель; 3 — холостой контур; 4 — выход генератора; 5 — катушка с образцом.

напряжением, действующим на входе приемника, является напряжение, индуцированное при магнитном резонансе. В разд. 2.11 было показано, что индуцированная системой ядер разность потенциалов на зажимах катушки с образцом равна

$$\Delta V = -\xi 8\pi A H_1 \omega (-\chi' \sin \omega t + \chi'' \cos \omega t). \quad (6.8)$$

Эту величину можно выразить через параметры контура и приложенное к нему напряжение V_0 . Используя соотношения

$$V_0 = V_0^0 \cos \omega t, \quad (6.9)$$

$$I_0^0 R_0 = V_0^0 \quad (6.10)$$

и

$$L_0 I_0^0 = 2H_1 A, \quad (6.11)$$

преобразуем уравнение (6.8) к виду

$$\Delta V = -\xi 4\pi \frac{\omega L_0}{R_0} (-\chi' \sin \omega t + \chi'' \cos \omega t) V_0^0. \quad (6.12)$$

Величина $\omega L_0/R_0$ представляет собой добротность контура Q . Составляющая, которая отвечает действительной компоненте восприимчивости χ' , сдвинута по фазе на 90° относительно V_0 . Поэтому уравнение (6.12) можно записать в комплексной форме:

$$\Delta V = -\xi 4\pi Q (\chi'' + i\chi') V_0. \quad (6.13)$$

Таким образом, напряжение, индуцированное при магнитном резонансе, является суммой двух компонент: напряжения поглощения и дисперсии. Меняя характер разбаланса моста, можно выделить одну из этих компонент и наблюдать ее отдельно от другой. Рассмотрим сначала случай амплитудного разбаланса моста, когда напряжения, поступающие в точку D , имеют строго одинаковую фазу, но разную амплитуду. Результирующее напряжение V_D в этой точке равно разности между напряжением V_1 на холостом контуре и напряжением V на контуре с образцом; V складывается из напряжения на контуре V_0 и напряжения ΔV , индуцируемого ядрами. Таким образом,

$$\begin{aligned} V_D &= V_1 - V = V_1 - (V_0 + \Delta V) = \\ &= V_1^0 \cos \omega t - [V_0^0 \cos \omega t - \xi 4\pi Q \times \\ &\times (-\chi' \sin \omega t + \chi'' \cos \omega t) V_0^0] = \\ &= (V_1^0 - V_0^0 + \xi 4\pi Q \chi'' V_0^0) \cos \omega t - \\ &- \xi 4\pi Q \chi' V_0^0 \sin \omega t \simeq \\ &\simeq (V_1^0 - V_0^0 + \xi 4\pi Q \chi'' V_0^0) \cos \omega t = \\ &= V_1 - V_0 (1 - \xi 4\pi Q \chi''). \end{aligned} \quad (6.14)$$

Если напряжение разбаланса достаточно велико, так что разность $V_1^0 - V_0^0$ в несколько раз больше $\xi 4\pi Q \chi' V_0^0$, то член $\chi' \sin \omega t$ вызывает только небольшой сдвиг напряжения V_D по фазе, почти не изменяя его амплитуды. Когда H проходит через резонансное значение, приемник регистрирует χ'' , т. е. сигнал поглощения ν .

При фазовом разбалансе и равенстве амплитуд

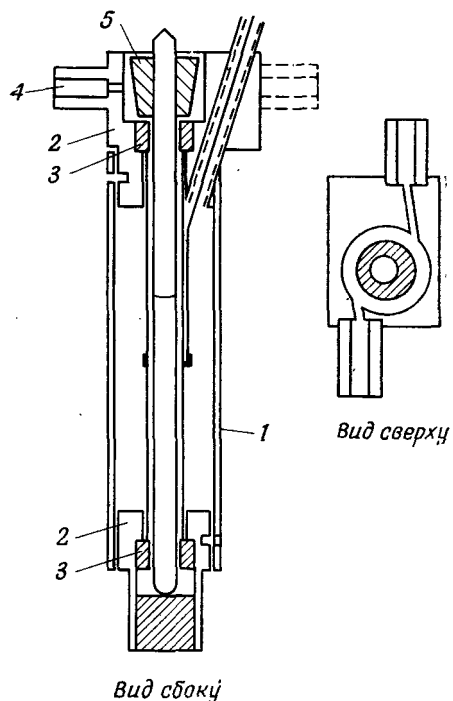
$$V_1 = V_0^0 \cos \omega t + V_{10}^0 \sin \omega t. \quad (6.15)$$

Отсюда находим

$$\begin{aligned} V_D &= V_{10}^0 \sin \omega t + \xi 4\pi Q (-\chi' \sin \omega t + \\ &+ \chi'' \cos \omega t) V_0^0 = \\ &= (V_{10}^0 - \xi 4\pi Q \chi' V_0^0) \sin \omega t + \\ &+ \xi 4\pi Q \chi'' V_0^0 \cos \omega t \simeq \\ &\simeq (V_{10}^0 - \xi 4\pi Q \chi' V_0^0) \sin \omega t. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Член, пропорциональный χ'' , опущен здесь по той же причине, по которой в уравнении (6.14) опущен член, пропорциональный χ' . В случае фазового разбаланса моста наблюдается дисперсионная компонента сигнала ЯМР (u -сигнал).

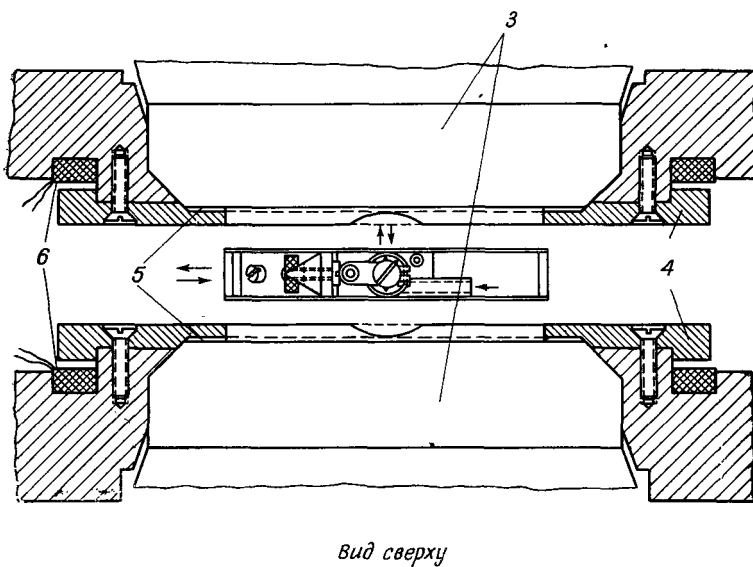
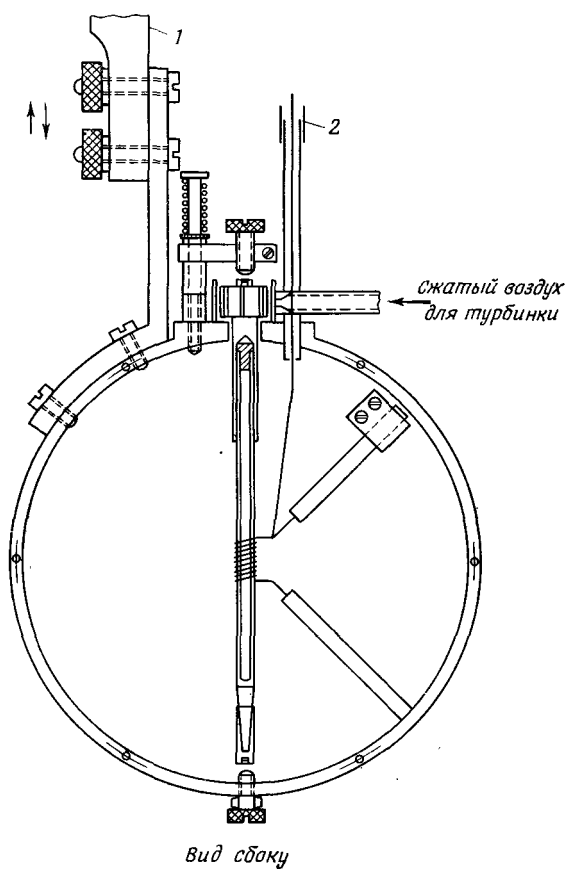
Если напряжение разбаланса моста слишком мало, то независимо от характера разбаланса получится смесь сигналов χ' и χ'' . В случае фазового разбаланса моста наблюдается дисперсионная компонента сигнала ЯМР (u -сигнал). Если напряжение разбаланса моста слишком мало, то независимо от характера разбаланса получится смесь сигналов χ' и χ'' . При более строгом анализе баланса моста [33] можно определить промежуточные формы резонансных линий. На практике мост балансируют с помощью двух регулировок, независимо изменяющих амплитуду и фазу выходного напряжения, как это сделано, например, в мосте Андерсона¹⁾. В радиочастотном мосте Бломбергена, Пурселла и Паунда фазы напряжений на контурах регулируют емкостями C_3 и C'_3 (см. рис. 6.17). Амплитуды напряжений регулируют емкостями связи C_1 или C_2 . Поскольку емкости связи через малое согласующее сопротивление R_1 подключены параллельно C_3 , то изменение C_1 влияет как на фазовый, так и на амплитудный баланс. От этого недостатка можно избавиться, если применить дифференциальное включение емкостей C_1 и C_4 , чтобы при изме-



Р и с. 6.18. Датчик однокатушечного спектрометра ЯМР [39].

1 — алюминиевый цилиндр; 2 — концевые алюминиевые втулки; 3 — тефлоновые вкладыши; 4 — сопло для поступления сжатого воздуха к ротору; 5 — ротор турбинки.

¹⁾ См. работы [35, 127]. — Прим. ред.



Р и с. 6.19. Датчик спектрометра Герца и Шпальтхоффа [41].
 1 — координатный механизм; 2 — радиочастотный кабель; 3 — полюсный наконечник;
 4 — центрирующие шайбы; 5 — шиммы; 6 — катушки.

нении C_1 их сумма оставалась постоянной. В этом случае регулировка фазы емкостью C_3 практически не зависит от регулировки амплитуды емкостями C_1 и C_4 , что облегчает настройку моста.

Элементы схемы моста располагаются обычно вблизи от датчика, в котором находится катушка с образцом. Корпус датчика для однокатушечной системы (также как и для двухкатушечной) обычно изготавливают из алюминия. На рис. 6.18 показана конструкция датчика с одной катушкой. Катушка намотана на тонкостенной стеклянной трубке диаметром 6 мм и соединена коротким коаксиальным кабелем с мостовой схемой, заключенной в прямоугольный медный экран, расположенный на магните. Алюминиевый цилиндр 1 экранирует катушку и защищает ее от повреждений. Концевые алюминиевые втулки 2 имеют вкладыши из тефлона 3, которые обеспечивают свободное вращение ампулы с образцом. Длина последней около 12 см и диаметр 4,5 мм. На ее верхнюю часть надевают ротор (5) турбинки, сделанный из пластмассы. Сжатый воздух, температура которого равна температуре постоянного магнита, поступает к ротору через сопло 4.

Спектрометр ЯМР высокого разрешения с однокатушечным датчиком разработан Герцем и Шпальтхофом [41]. Схема датчика представлена на рис. 6.19 и 6.20. Другой вариант датчика предложен Ковалевским и Хоффманом [42]. На рис. 6.21 показан однокатушечный датчик, примененный в промышленном спектрометре AEI RS2. Конструкция датчика предусматривает возможность подключения термостатирующего устройства, состоящего из сосуда Дьюара (показан на рис. 6.21) и нагревательного элемента, которое обеспечивает повышение температуры образца до 250°. Датчик оснащен шиммирующими катушками для тонкой регулировки однородности поля¹⁾.

6.4. Модуляция магнитного поля

Подобно оптическим спектрометрам, спектрометры ЯМР должны иметь устройство для сканирования спектральной области. Кроме обычного метода сканирования путем изменения частоты (или длины волны) [12], в экспериментах по ядерному резонансу для этой цели можно использовать изменение магнитного поля при постоянном значении частоты. Этот метод более удобен и применяется во всех промышленных спектрометрах. В большинстве спектрометров применяется магнитная модуляция двух видов: периодическая и медленная однократная. Оба вида модуляции линейные в том смысле, что скорость изменения поля не зависит от времени.

В первом случае усиленное напряжение от генератора пилообразного напряжения подается на неболь-

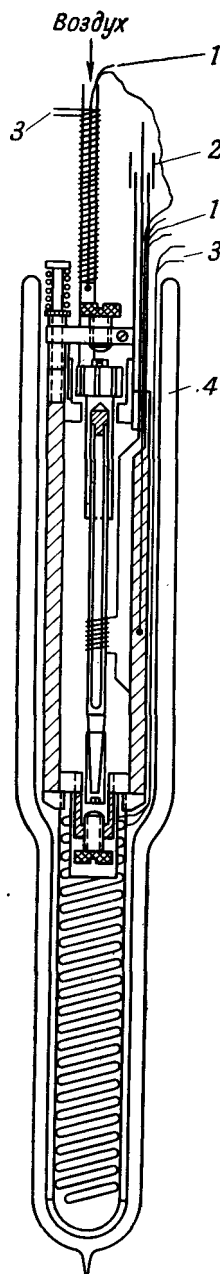
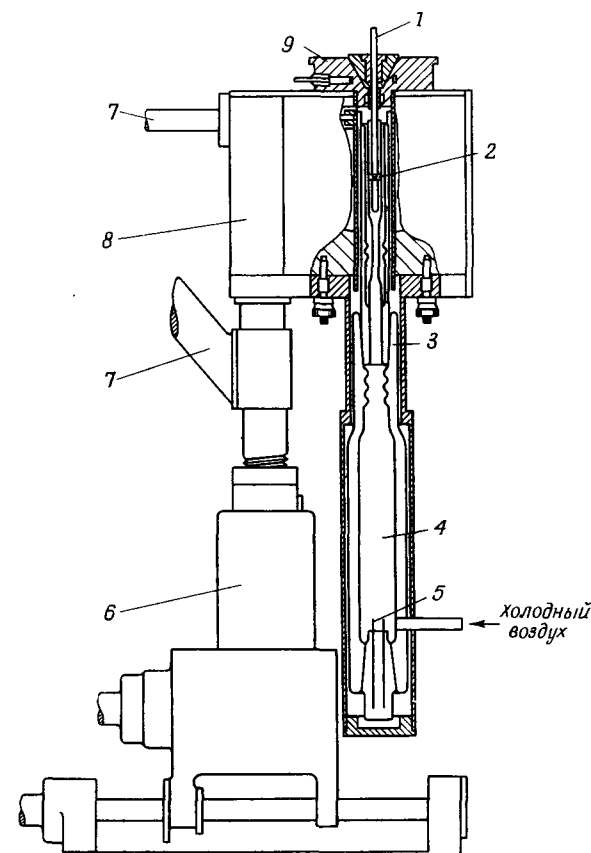


Рис. 6.20. Вариант датчика Герца и Шпальтхофа для исследования образцов при повышенных температурах [41].

1 — термopа; 2 — радиочастотный кабель; 3 — нагревательная спираль; 4 — сосуд Дьюара.

¹⁾ Описание однокатушечных спектрометров ЯМР см. в работах [122—126]. — Прим. ред.



Р и с. 6.21. Термостатированный датчик спектрометра AEIRS2 (в разрезе), смонтированный на координатном механизме.

1 — ампула с образцом; 2 — катушка моста; 3 — шлиф; 4 — место нахождения нагревательной спирали; 5 — крепления нагревательной спирали; 6 — координатный механизм; 7 — крепление корпуса радиочастотного моста и предусилителя; 8 — корпус датчика; 9 — воздушная турбинка.

шие катушки Гельмгольца¹⁾, которые располагаются обычно на внешней стороне корпуса датчика (см. рис. 6.5). Направление осей катушек совпадает с направлением постоянного магнитного поля. При подключении выхода усилителя пилообразного напряжения к горизонтальным пластинам электронно-лучевой трубки периодическая модуляция позволяет наблюдать сигналы ЯМР на экране осциллографа.

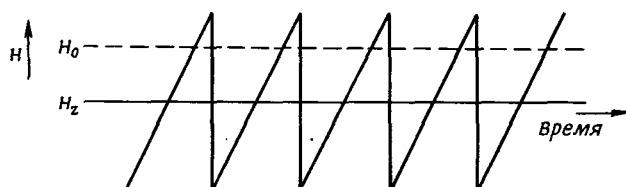
Если напряженность постоянного поля H_z достаточно близка к резонансному значению H_0 , то, как видно из рис. 6.22, условие резонанса выполняется дважды за период: при увеличении и при уменьшении поля модуляции. В последнем случае, однако, прохождение через резонанс происходит настолько быстро, что сигнал становится ненаблюдаемым. При условиях, изображенных на рис. 6.22, сигнал появляется в той части осциллограммы, которая соответствует более высоким значениям напряженности поля. Если для питания катушек модуляции применяется балансная схема катодного повторителя, то среднее значение напряженности поля не зависит от амплитуды модуляции.

Изменяя период колебаний и амплитуду генератора пилообразного напря-

¹⁾ Катушками Гельмгольца называют две коаксиальные катушки радиуса R , расположенные на расстоянии L одна от другой; для них выполнено условие $R = L$. — Прим. ред.

жения, можно варьировать как период модуляции (от нескольких секунд до нескольких минут), так и ее амплитуду (от миллиэрстед до нескольких эрстед) [43]. Этот вид линейной развертки используют при определении резонансного значения поля для отдельных ядер и проведении настройки спектрометра, например при настройке моста на регистрацию неискаженной линии поглощения и для отыскания наиболее однородного поля в зазоре магнита.

Если время релаксации исследуемых ядер значительно превышает период модуляции, то форма линии поглощения искажается. В частности, после прохождения через резонанс возникают интенсивные затухающие колебания, так называемые «вигли» (см. разд. 2.10). Поскольку продолжительность этих



Р и с. 6.22. Изменение магнитного поля при периодической модуляции.

колебаний непосредственно связана со степенью однородности поля, то это ценное качество можно использовать при определении оптимального положения датчика в зазоре магнита. Периодическая модуляция может применяться также при калибровке спектров; однако в большинстве случаев для этой цели служит медленная однократная развертка (см. разд. 6.7).

Блок медленной однократной развертки обеспечивает возможность регистрации сигналов ЯМР с помощью самопишущего потенциометра в условиях медленного прохождения через резонанс, что уменьшает искажения формы линий. Достаточно низкую скорость развертки можно получить путем подачи на гальванометр стабилизатора магнитного потока малого постоянного напряжения (см. разд. 6.2.1)¹⁾. При этом изменение постоянного магнитного поля происходит в результате увеличения тока в исполнительной катушке стабилизатора потока. Скорость изменения поля обычно можно плавно регулировать от 0 до 500 мз/мин. Описанный метод нельзя использовать для быстрого изменения поля, так как большая индуктивность, компенсирующей и исполнительной катушек, обусловленная тем, что они смонтированы на полюсах магнита, увеличивает постоянную времени стабилизатора потока.

Нестабильность поля или частоты может привести к уширению линий. Следует помнить, что искажения сигнала минимальны при условии, что время прохождения через резонансную линию велико по сравнению с временами релаксации T_1 и T_2 , т. е. с величиной, обратной ширине линии. Если это условие не выполнено, то увеличение ширины линии за счет модуляции может превысить уширение, обусловленное неоднородностью поля. Формы линий, рассчитанные для различных скоростей прохождения через резонанс, представлены на рис. 2.7. Чтобы избежать заметного уширения линии с шириной 0,2 гц, потребовалась бы скорость прохождения 4 гц/мин. Чтобы осуществить на практике столь малую скорость прохождения, необходимо применять какую-либо из систем стабилизации условия резонанса (отношения напряженности поля к частоте) [44]. Линии, записанные в подобных экспериментах, сопровождаются очень малым числом колебаний.

Для того чтобы избавиться от «виглей», скорость изменения магнитного поля dH/dt должна удовлетворять следующему условию [45]:

$$dH/dt \leq (4 |\gamma| T_2)^{-1}. \quad (6.17)$$

¹⁾ Электронные устройства для генерирования разверток большой длительности рассмотрены Л. Л. Декабруном и Ю. Н. Кильяновым [131]. — Прим. ред.

Минимальная величина скорости изменения поля определяется медленным дрейфом магнитного поля. На выбор скорости влияет, кроме того, и насыщение (см. разд. 2.8). Поэтому, как будет показано ниже, выбор скорости развертки играет особенно важную роль при измерении интенсивности линий.

При рассмотрении уравнения, выведенного Бломбергенем, Пурселлом и Паундом [23] для разности заселенностей уровней в системе из двух уровней

$$dn/dt = (n_0 - n)/T_1 - 2nW, \quad (6.18)$$

(где n — избыточное число частиц на нижнем уровне, n_0 — равновесное значение n в отсутствие радиочастотного поля и W — вероятность перехода), Уильямс [24] ввел некоторые упрощающие предположения. Так, в первом приближении для решения уравнения (6.18) было принято, что $2nW \gg (n_0 - n)/T_1$. Это справедливо, если T_1 велико и время прохождения через резонанс достаточно мало. Тогда

$$dn_1/dt \simeq -2n_1W. \quad (6.19)$$

Решение в следующем приближении находят путем подстановки в уравнение (6.18) вместо dn/dt значения, определенного из уравнения (6.19)

$$n_2 \simeq \frac{n_0}{1 + 2WT_1} + \frac{2WT_1 n_1}{1 + 2WT_1}, \quad (6.20)$$

где n_2 и n_1 — заселенности верхнего и нижнего энергетических уровней соответственно. При условии, что сигнал имеет лоренцову форму, что изменение напряженности поля происходит по линейному закону и что точное условие резонанса выполняется в момент времени $t = 0$, справедливо уравнение

$$2W = \frac{\gamma^2 H_1^2 T_2}{1 + T_2^2 (\Delta\omega)^2} = Z T_1^{-1} [1 + (T_2 r t)^2]^{-1}, \quad (6.21)$$

где Z — фактор насыщения, равный $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$; r — скорость изменения расстройки $\Delta\omega$

$$r = d(\Delta\omega)/dt = \gamma dH/dt. \quad (6.22)$$

При названных условиях Уильямс [24] получил следующее решение уравнения (6.19):

$$n_1 \simeq n_0 \exp \left[-\frac{\gamma^2 H_1^2}{r} (\arctg T_2 r t + \pi/2) \right]. \quad (6.23)$$

Поглощенная мощность P примерно равна

$$P \simeq 2n_2 W h\nu. \quad (6.24)$$

Энергия поглощения составляет

$$A \simeq h\nu \int_{-\infty}^{\infty} 2n_2 W dt \simeq \quad (6.25)$$

$$\simeq \pi h\nu n_0 \frac{\gamma H_1^2}{dH/dt} \left[\frac{1}{\sqrt{1+Z}} + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Z \exp \left[-\frac{\gamma H_1^2}{dH/dt} (\arctg x + \pi/2) \right]}{(1+Z+x^2)(1+x^2)} dx \right]. \quad (6.26)$$

Интеграл в квадратных скобках был вычислен с помощью электронно-вычислительной машины для некоторого интервала значений Z и $\frac{\gamma H_1^2}{dH/dt}$ в пределах интегрирования

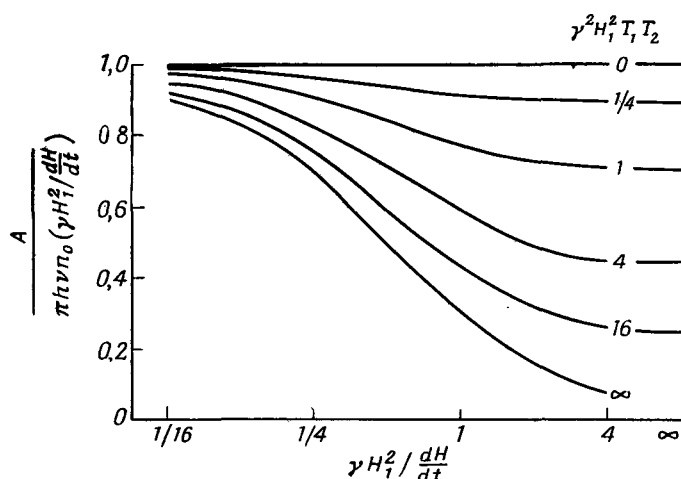
$$\pm t \gg \left| \gamma T_2^* \frac{dH}{dt} \right|^{-1}, \quad (6.27)$$

где T_2^* включает поправку на неоднородность магнитного поля. На рис. 6.23 графически представлена зависимость выражения в квадратных скобках

в формуле (6.26) от Z и $\frac{\gamma H_1^2}{dH/dt}$. Если значение последнего параметра достаточно велико, то получаем решение для медленного прохождения через резонанс; в противоположном случае влияние фактора насыщения Z пренебрежимо мало. Спектрометры ЯМР регистрируют обычно напряжение, индуцируемое в приемной катушке вращающимися компонентами намагниченности. Общая поглощенная энергия A связана с компонентой намагниченности v соотношением

$$A = H_1 \omega \int_{-\infty}^{\infty} v dt. \quad (6.28)$$

Интеграл по времени от напряжения сигнала, возникающего в спектрометре, пропорционален A/H_1 . Существуют также поправки к v , обусловленные переходными колебаниями при неадиабатическом быстром прохождении. Однако



Р и с. 6.23. Поглощение энергии радиочастотного поля в зависимости от насыщения и скорости изменения постоянного поля [24].

Уильямс, исходя из результатов подробного анализа неадиабатического прохождения [45, 46], показал, что интеграл для осциллирующего члена либо равен нулю, либо пренебрежимо мал, если $Z \ll 1$.

Приведенные выше формулы не зависят от величины поправки к T_2 , учитывающей неоднородность магнитного поля. Ширина линии определяется суммарным временем T_2 (см. разд. 2.7) независимо от природы процессов, вносящих вклад в поперечное время релаксации [47]. Площадь линии поглощения, уширенной неоднородностью поля, не зависит от степени неоднородности.

Существует практическое правило, согласно которому для неискаженного воспроизведения формы сигнала приемник и регистрирующее устройство должны иметь полосу пропускания, обеспечивающую передачу всех основных частотных компонент сигнала. Ширина полосы пропускания зависит от ширины наблюдаемого сигнала поглощения. Для воспроизведения формы сигнала с малыми искажениями постоянная времени τ приемной и регистрирующей систем должна удовлетворять следующему приближенному соотношению:

$$\tau^{-1} \geq \gamma T_2^* \frac{dH}{dt}. \quad (6.29)$$

6.5. Радиочастотный генератор и приемник

При максимальной напряженности постоянного магнитного поля около 24 кэ наивысшее значение частоты составляет около 100 Мгц (для протонов и ядер F^{19}); минимальное ее значение приблизительно равно 7 Мгц (для ядер N^{14}). Можно было бы исследовать магнитный резонанс на всех ядрах при этой минимальной частоте; однако, исходя из выражения для чувствительности прибора [48], которое приведено ниже, следует использовать максимальную напряженность постоянного поля. Интенсивность сигнала S выражается следующим соотношением:

$$S = \frac{CNH^2\gamma^3 I(I+1)}{T}, \quad (6.30)$$

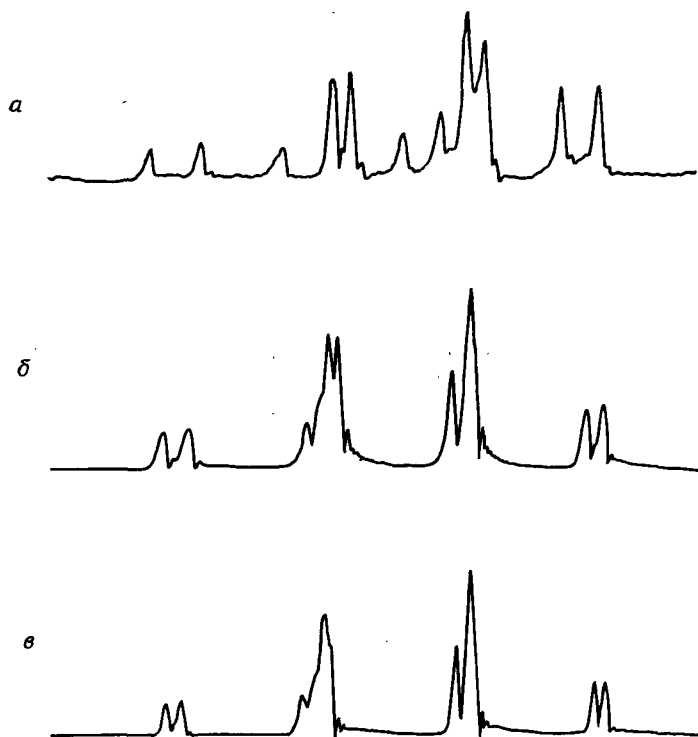
где N — число ядер в образце, H — напряженность приложенного поля и T — абсолютная температура, при которой проводится эксперимент, C — постоянная.

Анализ спектра значительно облегчается, если имеются спектры данного соединения, снятые при разных частотах (см. разд. 8.19.5). Поскольку величина химического сдвига прямо пропорциональна напряженности постоянного магнитного поля, а спин-спиновое расщепление не зависит от поля, то эти величины можно различить, снимая спектр при разных значениях напряженности магнитного поля. Нередко встречаются молекулы, в которых химический сдвиг и константа спин-спинового взаимодействия имеют один порядок величины. В этих случаях получается сложный спектр, полная расшифровка которого может оказаться весьма затруднительной. Некоторые мультиплетные расщепления уменьшаются с ростом напряженности магнитного поля. На рис. 6.24 показано, каким образом изменяется внешний вид спектра при изменении частоты (и магнитного поля). Для проверки правильности анализа спектра довольно часто требуется исследование сложных систем при нескольких частотах.

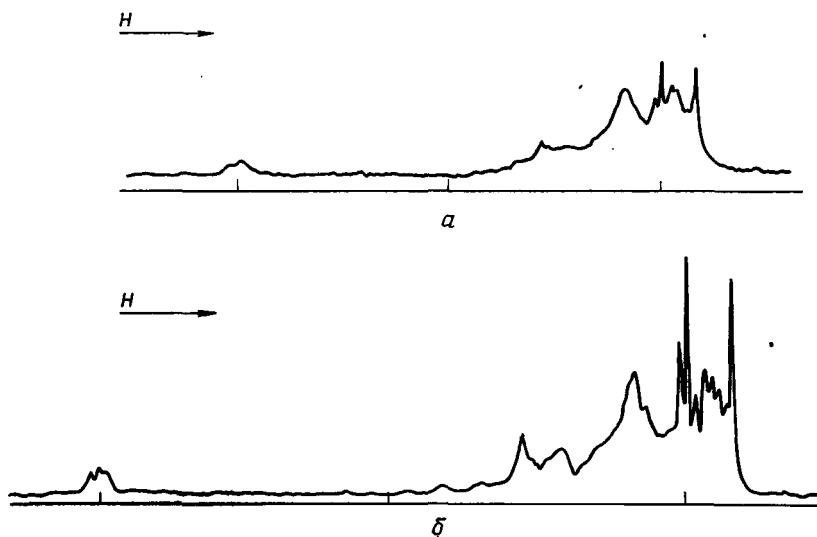
Увеличение чувствительности и разрешения, которые достигаются при работе в магнитных полях с максимальной возможной напряженностью, особенно полезны при исследовании высокомолекулярных соединений, обладающих низкой растворимостью или доступных в недостаточно больших количествах. Ко второй категории относятся стероиды [49]; их исследуют обычно в растворах, содержащих от 5 до 50 мг вещества в 0,5 мл $CDCl_3$. На рис. 6.25 сравнены спектры Δ^{22} -5 β -стигмастенона-3, снятые на частотах 40 и 60 Мгц [50].

Требования, предъявляемые к стабильности частоты генератора, очевидно, те же, что и для напряженности магнитного поля: относительная стабильность частоты должна быть равна 10^{-8} — 10^{-9} за 1 мин. Общим методом генерации частот в диапазоне, используемом в ЯМР, является умножение частоты кварцевого генератора. Некоторые генераторы создают различные частоты за счет умножения частоты задающего генератора, стабилизированного кварцевым резонатором, в разное число раз. В других применяются сменные кварцевые резонаторы. В некоторых генераторах кварцевый резонатор устанавливается внутри термостата, стабилизирующего его температуру с точностью примерно $\pm 0,01^\circ$. Кроме стабильности по частоте, генератор должен иметь стабильную амплитуду колебаний, что достигается применением схем автоматической регулировки усиления. Существенной частью схемы генератора является аттенюатор, позволяющий регулировать его выходную мощность.

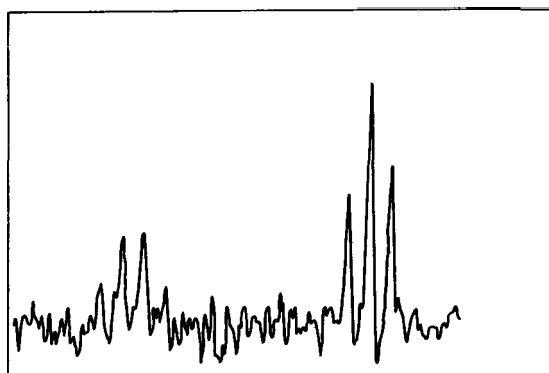
До сих пор в этой главе молчаливо предполагалось, что высокая степень стабильности частоты генератора и магнитного поля обязательны. Однако ввиду строгой пропорциональности между частотой и напряженностью магнитного поля, отвечающей условию резонанса, нет необходимости стабилизировать их отдельно. Бейкер и Бард [12] (см. разд. 6.2.1) управляли частотой генератора с помощью дополнительного контрольного образца, расположенного в зазоре магнита. Более общий метод, значительно снижаю-



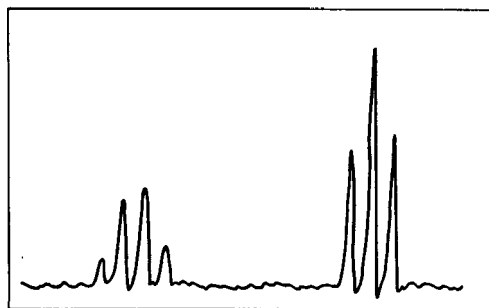
Р и с. 6.24. Спектры протонного резонанса для группы CH_2 этилового спирта, полученные при разных частотах.
 а — 12 Мгц; б — 30 Мгц; в — 40 Мгц.



Р и с. 6.25. Спектры протонного резонанса $\Delta^{22-5\beta}$ -стигмастерона-3 в CDCl_3 при разных частотах [50].
 а — 40 Мгц; б — 60 Мгц.



а



б

Р и с. 6.26. Спектр протонного резонанса при частоте 60 Мгц для 1%-ного раствора этилбензола в CCl_4 [53].

а — при обычных условиях; б — после накопления в течение ста проходов спектра. Ширина полосы фильтра в обоих случаях равна 0,4 гц.

щий требования к временной и температурной стабилизации магнита, разработан Паундом и Фрименом [51]. В этом методе применяется синхронизация частоты основного генератора простым сверхгенератором, который работает в когерентном режиме на частоте ядерного магнитного резонанса образца, помещенного в катушку колебательного контура сверхгенератора. Этот метод дает возможность получать спектры ЯМР высокого разрешения с помощью более простой установки.

Повышение чувствительности. Эффективную чувствительность спектрометра можно улучшить приблизительно в 50 раз при усреднении сигналов в течение длительного промежутка времени [95]. Один из способов реализации этого метода заключается в анализе выходного напряжения спектрометра с помощью счетно-решающего устройства типа «САТ» [52, 53]¹⁾ при многократном синхронном прохождении спектра. В этих условиях происходит постепенное накопление периодически повторяющегося полезного сигнала, и его интенсивность возрастает, в то время как шумовое напряжение, амплитуда и фаза которого изменяются по закону случая, усредняется. Поскольку шумовые напряжения складываются по квадратичному закону, то отношение сигнала к шуму увеличивается в $\sqrt{n}$ раз, где n — число проходов спектра. На рис. 6.26 показано улучшение отношения сигнала к шуму, достигнутое после 100 проходов: спектр б представляет собой проинтегрированное

¹⁾ Описание принципа действия накопителя на базе счетно-решающего устройства см. в статье [132]; практические применения систем такого типа для повышения чувствительности см. в работах [133, 134].— Прим. ред.

выходное напряжение счетно-решающего устройства, записанное на ленте самопишущего потенциометра спектрометра. Анализатор, имеющий только 400 каналов, позволяет исследовать участок спектра шириной около 80 гц (при частоте 60 Мгц). Стоимость анализатора с числом каналов, обеспечивающим исследование типичного спектра шириной 500 гц (около 4000 каналов), приближается к стоимости самого спектрометра. Достоинства метода могут быть реализованы полностью только в том случае, если спектрометр снабжен системой стабилизации резонансного условия (т. е. отношения напряженности магнитного поля к частоте). Основное преимущество метода состоит в том, что в процессе измерений можно контролировать увеличение чувствительности и прекратить накопление, когда отношение сигнал/шум оказывается достаточным. К недостаткам метода относится то, что при усреднении в конечном числе точек разрешающая способность спектрометра несколько уменьшается.

Другой способ повышения чувствительности спектрометра, который заключается в увеличении времени записи спектра до нескольких часов, в значительной мере эквивалентен уже рассмотренному [54] ¹⁾. В этом случае также необходимо применять систему стабилизации, которая должна работать на одном образце. (Спектрометр с двумя пространственно разнесенными образцами — исследуемым и контрольным — имеет удовлетворительную стабильность только в том случае, если в точках, где находятся образцы, напряженность поля изменяется одинаковым образом.) Эрнст и Примас [55] на спектрометре с рабочей частотой 25 Мгц достигли стабильности, равной $3 \cdot 10^{-10}$ в продолжение нескольких дней, что сразу же позволило осуществить запись спектров в течение длительного времени. Основное преимущество метода состоит в том, что он проще метода накопления при многократном прохождении ²⁾.

6.5.1. Радиочастотное поле и его измерение

Из формулы (6.28) следует, что с увеличением напряженности поля H_1 интенсивность сигнала ЯМР увеличивается. Необходимо, однако, принимать во внимание, что при увеличении H_1 возникают насыщение (см. разд. 2.8) и радиационное уширение, которые приводят к уменьшению интенсивности сигнала. Чтобы избежать насыщения, надо выполнить условие $H_1 < \Delta\omega/|\gamma|$. Джекман [56] сообщил, что добавка к образцу небольшого количества парамагнитного вещества, например α, α' -дифенил- β -пикрилгидразила (ДФПГ), позволяет увеличить предельное значение H_1 , определяемое насыщением, за счет уменьшения времени спин-решеточной релаксации T_1 и фактора насыщения Z . Применяя этот метод при исследовании протонных спектров органических соединений, Джекман обнаружил, что при малых концентрациях этого свободного радикала химические сдвиги изменяются незначительно. Высокие концентрации применять не следует, так как при этом возникает парамагнитное уширение линий.

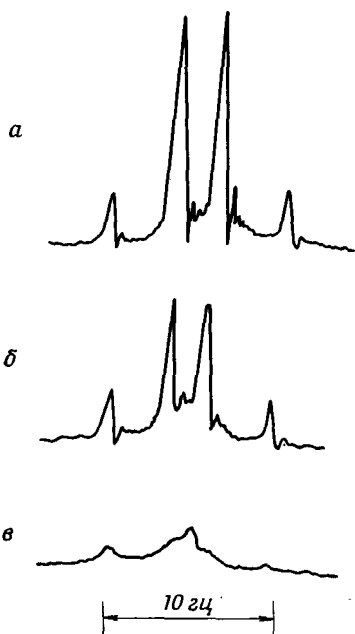
Эффект насыщения может очень серьезно изменить вид спектра (см. рис. 6.27). Поскольку точные сведения о степени насыщения отдельных линий в спектре отсутствуют, то при публикации данных желательно измерить и сообщить оптимальное значение H_1 , при котором был снят спектр.

Надежный метод измерения напряженности радиочастотного поля H_1 предложен Андерсоном [59]. В этом методе, кроме обычного радиочастотного

¹⁾ См. также работу [135]. Этот метод, в принципе, менее эффективен, чем метод накопления при многократном прохождении спектра, вследствие того, что в области низких частот интенсивность шума возрастает обратно пропорционально частоте.— *Прим. ред.*

²⁾ Еще один метод накопления состоит в интегрировании сигнала в дискретных точках и регистрации результирующего напряжения на самопишущем потенциометре. Режим работы схемы задается переключателями, управляемыми датчиком последовательных импульсов разной продолжительности [136—139].— *Прим. ред.*

поля H_1 , которое должно быть достаточно сильным для частичного насыщения резонанса, включают дополнительное слабое радиочастотное поле. Слабое поле



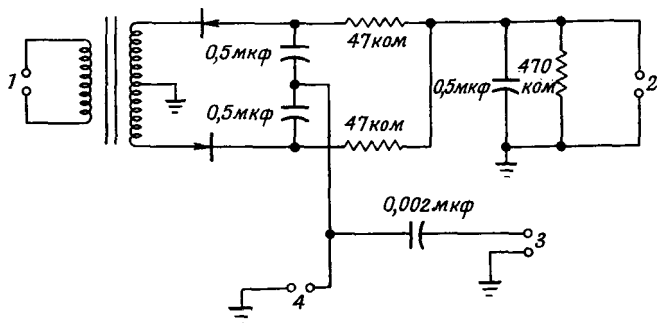
Р и с. 6.27. Спектры протонного резонанса 2-бром-5-хлортиофена при частоте 30 Мгц, полученные при скорости развертки, равной 5 гц/мин [58].

a — при малой амплитуде радиочастотного поля (насыщение отсутствует); *b* — амплитуда поля увеличена в 3,4 раза при соответствующем уменьшении коэффициента усиления приемника; *v* — амплитуда поля увеличена еще в 3,4 раза, усиление приемника снова уменьшено. Появление новой линии в центре спектра *v* обусловлено двухквантовым переходом [57].

создают путем модуляции постоянного магнитного поля с помощью генератора звуковых частот с регулируемым выходным напряжением. Частота модуляции должна значительно превышать ширину линии ЯМР. Индекс модуляции выбирают достаточно низким, с тем чтобы на боковой полосе (см. разд. 6.7) не было заметного насыщения системы спинов. При этих условиях обнаружить боковые сигналы чрезвычайно трудно, так как они находятся на очень крутых склонах основной резонансной линии. Применение для обнаружения сигналов фазочувствительного детектора, работающего на звуковой частоте, позволяет подавить основной сигнал. Схема фазового детектора приведена на рис. 6.28. С помощью этой схемы можно измерять значения H_1 , превышающие 3 мэ, с точностью, лучшей чем $\pm 5\%$. При проведении экспериментов радиочастотный тракт следует настроить для наблюдения обычного сигнала поглощения v , а фаза опорного напряжения фазочувствительного детектора звуковой частоты должна совпадать с фазой слабого модулирующего поля. При этих условиях боковые сигналы, наблюдаемые на выходе фазового детектора, представляют собой сигналы поглощения, один из которых инвертирован. Сигнал основного резонанса будет подавлен почти полностью. Затем при разных частотах модуляции измеряют расстояния между боковыми сигналами. Условие резонанса для этих сигналов имеет вид [59]:

$$\omega_m^2 = (\gamma H - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2, \quad (6.31)$$

где ω_m — угловая частота звуковой модуляции. Если $\omega_m > \gamma H_1$, то условие резонанса выполняется при двух мало отличающихся значениях напряженности постоянного поля H . Для измерения H_1 следует определить расстояние d



Р и с. 6.28. Схема фазового детектора звуковой частоты.

1 — вход сигнала (от спектрометра); 2 — выход на самопишущий потенциометр; 3 — выход на катушки модуляции; 4 — вход опорного напряжения (от звукового генератора).

между боковыми сигналами, сохраняя неизменной скорость прохождения через резонанс. График зависимости d^2 от ω_m^2 представляет собой прямую линию, пересекающую ось абсцисс в точке $(\gamma H_1)^2$.

Штелинг и Вильямс [60] описали метод определения H_1 , который не требует применения фазового детектора.

6.5.2. Приемник

Сигнал ЯМР, возникающий в приемной катушке, очень слаб, поэтому его необходимо значительно усилить. Максимальное усиление определяется собственными шумами схем и микрофонными шумами, возникающими при вращении ампулы с образцом. Для понижения уровня собственных шумов первые каскады усиления (предусилитель) располагаются как можно ближе к приемной катушке. После предусилителя следует основной усилитель с коэффициентом усиления около 10^5 , настроенный на частоту генератора. Факторы, определяющие отношение сигнала поглощения к шуму в спектрометрах ЯМР, подробно исследованы Бломбергенем, Пурселлом и Паундом [23], которые получили следующее выражение:

$$\frac{V_c}{V_{ш}} = \left(\frac{Y \xi N \gamma I (I + 1) h^2}{48 k T} \right) \left(\frac{V_{кат} Q \nu_0^3 T_2}{k T B F T_1} \right). \quad (6.32)$$

$V_c/V_{ш}$ — отношение сигнала к шуму после детектирования; Y — коэффициент порядка единицы, зависящий от различных факторов, включая способ детектирования (характеристику детектора); ξ — коэффициент заполнения приемной катушки; N — число исследуемых ядер в образце; $V_{кат}$ — величина, приблизительно равная объему приемной катушки; Q — добротность катушки; B — эффективная полоса пропускания усилителя; F — шумфактор усилителя [61]. Большинство этих параметров, влияющих на отношение сигнала к шуму, рассматривалось ранее.

Из выражения (6.32) с очевидностью вытекает необходимость применения усилителя с малым шумфактором и узкой полосой пропускания. Значение B определяется главным образом постоянной времени выходной цепи усилителя. Паразитные наводки и кратковременные флуктуации могут быть эффективно подавлены фильтром с постоянной времени около 1 сек, установленным на входе самопишущего потенциометра. Приемник спектрометра обычно снабжается устройством, позволяющим варьировать постоянную времени в пределах от 0,01 до 10 сек. Если выбирается большая постоянная времени, то во избежание искажения сигнала необходимо применять достаточно малые скорости развертки постоянного поля.

Уильямс [24] показал, что применение фильтра с чрезмерно большой постоянной времени, включаемого на выходе амплитудного диодного детектора (применяемого в большинстве типов спектрометров), может привести при определении площади резонансной линии к ошибке до 50%. Экспериментальное значение площади оказывается слишком большим, если сигнал поглощения и выпрямленное опорное напряжение имеют один и тот же знак, и слишком малым в противоположном случае.

Вильямс [24] получил следующее условие для постоянной времени фильтра τ , которое должно быть выполнено для воспроизведения линии лоренцевой формы в предположении, что постоянная времени заряда емкости фильтра гораздо меньше τ :

$$\frac{1}{\tau} \geq 2\gamma T_2^* \frac{dH}{dt} \left| \frac{Rq}{(1+q^2)(1+q^2+R)} \right|, \quad (6.33)$$

где

$$q^2 = \frac{[R^2 + 16(1+R)]^{1/2} - 2 - R}{6} \quad (6.34)$$

и $R = V_{\text{макс}}/V_{\text{оп}}$ ($V_{\text{макс}}$ — максимальное напряжение сигнала, а $V_{\text{оп}}$ — опорное напряжение). При больших и положительных значениях R

$$\tau \leq \left(\gamma T_2^* \frac{dH}{dt} \right)^{-1}, \quad (6.35)$$

следовательно, наблюдаемая ширина линии зависит от скорости прохождения через резонанс.

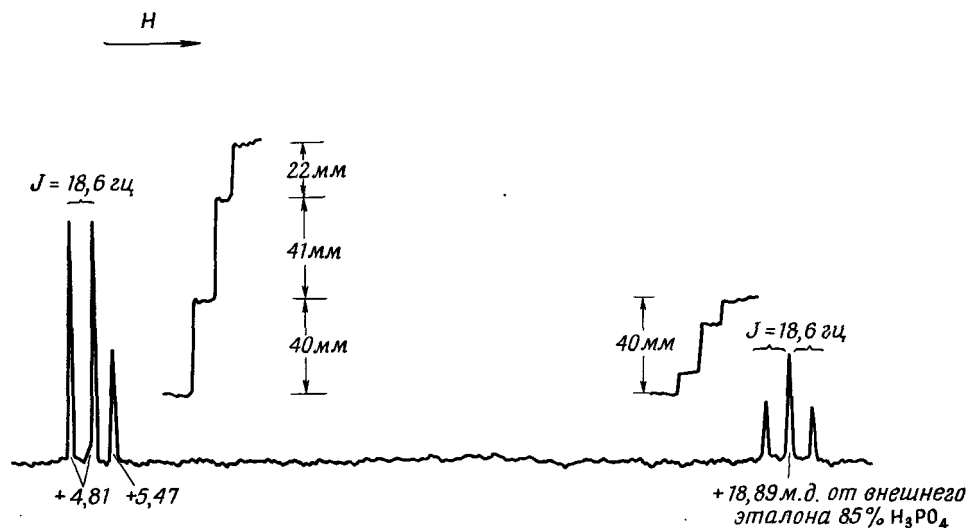
Выходное напряжение предусилителя усиливают обычно несколькими каскадами основного усилителя высокой частоты. Затем напряжение от гетеродина смешивают с этим усиленным сигналом. Далее следуют один или два каскада усиления по промежуточной частоте, после чего производят детектирование сигнала. На выходе детектора такого супергетеродинного приемника, имеющего большой коэффициент усиления, как правило, ставят фильтр верхних частот. Усиление регулируют в тракте промежуточной частоты. Продетектированное напряжение с выхода приемника подают либо на вертикальные пластины осциллографа, либо на усилитель постоянного тока самопишущего потенциометра с постоянной времени около 0,1 сек.

6.6. Измерение интенсивности сигналов ЯМР и количественный анализ

Большинство экспериментальных требований, выполнение которых необходимо при точных измерениях площадей резонансных линий, было рассмотрено в разд. 6.2, 6.4 и 6.5 на основе анализа, проведенного Уильямсом [24]. Площадь линии поглощения прямо пропорциональна числу ядер, поглощающих энергию на данной резонансной частоте [см. формулу (6.32)]. Измеряя относительные интенсивности двух или большего числа резонансных линий, можно оценить относительное число ядер, находящихся в различных химических группировках. Если для этой цели измеряют высоту сигналов, то возникают ошибки, вызванные тем, что отношение высоты сигналов не обязательно пропорционально отношению их площади вследствие возможного различия формы линий. Наличие пропорциональности между поглощенной мощностью и числом ядер противоречит известному закону Ламберта — Бера о поглощении электромагнитного излучения. Это различие возникает потому, что в экспериментах по ядерному резонансу поглощается менее 1% общего излучения и, следовательно, его интенсивность можно считать постоянной. Существование прямой пропорциональности между числом ядер и интенсивностью линии, а также применение экспериментальных устройств, балансирующих большую часть приложенной радиочастотной мощности, делают более удобным измерение поглощения в произвольных единицах, а не с помощью коэффициентов поглощения или передачи. Абсолютные измерения интенсивности сопряжены с большими трудностями вследствие зависимости интенсивности сигнала от аппаратурных параметров Q , ξ , V_c , B и F [см. формулу 6.32], большинство из которых трудно определить с необходимой точностью. Решение проблемы состоит в измерении интенсивности данной линии по отношению к другой линии в том же спектре или относительно линии выбранного стандарта (эталонного вещества). В последнем случае спектрометр должен обладать достаточно высокой стабильностью, линейностью и воспроизводимостью результатов; измерения следует проводить на одной и той же частоте. При количественном анализе ряда соединений следует пользоваться калибровочными кривыми, полученными для эталонных образцов. При этом необходимо, чтобы спектрометр работал в стандартных условиях, поскольку напряжение V сигнала зависит от T_1 , T_2 и H_1 :

$$V \propto \frac{N \gamma^2 I (I+1) T_2 H_1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \quad (6.36)$$

Для получения максимально точных результатов следует определить отношения площади линий при различных значениях напряженности радиочастотного поля H_1 и затем провести экстраполяцию к $H_1 = 0$. Измерение отношения площади линий в спектре оказывает большую помощь при выяснении структуры органических соединений. Затруднения возникают в тех случаях, когда ядра одного изотопа, входящие в состав данной молекулы, имеют существенно различные времена релаксации T_1 и T_2 . Вязкость образца, очевидно, следует уменьшать, чтобы отношение T_1/T_2 приближалось к единице.



Р и с. 6.29. Спектр ЯМР-Р³¹ при частоте 40,5 Мгц, представленный также в его интегральной форме, для смеси триполифосфата натрия и пирофосфата натрия, растворенной в воде [64].

Зависимость интенсивности линии от H_1 можно ослабить, если работать с сигналами дисперсии, а не поглощения [40]. Сигнал дисперсии пропорционален величине

$$\frac{\chi_0 \omega_0 H_1 (\omega_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \quad (6.37)$$

которая имеет максимум при значении расстройки частоты

$$\omega_0 - \omega = \left(\frac{1}{T_2} \right) (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}. \quad (6.38)$$

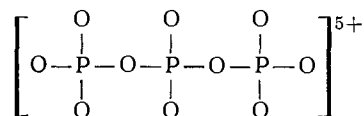
Максимальное значение функции (6.37) равно

$$\frac{\chi_0 \omega_0 H_1 T_2}{2 (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}. \quad (6.39)$$

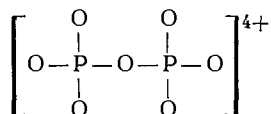
С ростом H_1 эта величина не уменьшается, как в случае сигнала поглощения, а монотонно возрастает. Чтобы оценить интенсивность с помощью сигналов дисперсии, измеряют максимальную высоту от первого максимума до первого минимума записанного сигнала для эталонного и для неизвестного соединений при одинаковых условиях эксперимента.

Площади сигналов ЯМР, записанных на широкой диаграммной ленте, измеряют планиметром. Для удобства прежде, чем пользоваться планиметром, записи, сделанные на узкой ленте, увеличивают с помощью пантографа. Другой метод, пригодный для спектров, записанных на узкой ленте, заключается в том, что отдельные линии спектра вырезают из диаграммной ленты, а затем взвешивают. Для получения удовлетворительной точности необходимо повторить эксперимент несколько раз при одинаковых условиях. В благоприятных

случаях точность составляет около 5%. Если включить на выходе спектрометра электронную интегрирующую схему и обычное устройство для записи сигналов ЯМР, то можно избавиться от необходимости непосредственного измерения площадей сигналов [62, 63, 96]. В качестве примера, иллюстрирующего работу электронного интегратора, на рис. 6.29 изображен спектр ЯМР- P^{31} и его интеграл для насыщенного водного раствора триполифосфата натрия, содержащего примесь. Дублет и триплет со сдвигами 4,81 м. д. и 18,89 м. д. относительно внешнего эталона (85% H_3PO_4) обусловлены ионом триполифосфата:



Линия со сдвигом 5,47 м. д. отвечает примеси — иону пирофосфата:



Интегральные кривые показывают, что, во-первых, электронное окружение одного ядра фосфора в ионе триполифосфата отличается от окружения двух других ядер и, во-вторых, концентрация примеси пирофосфата составляет 21 мол. %.

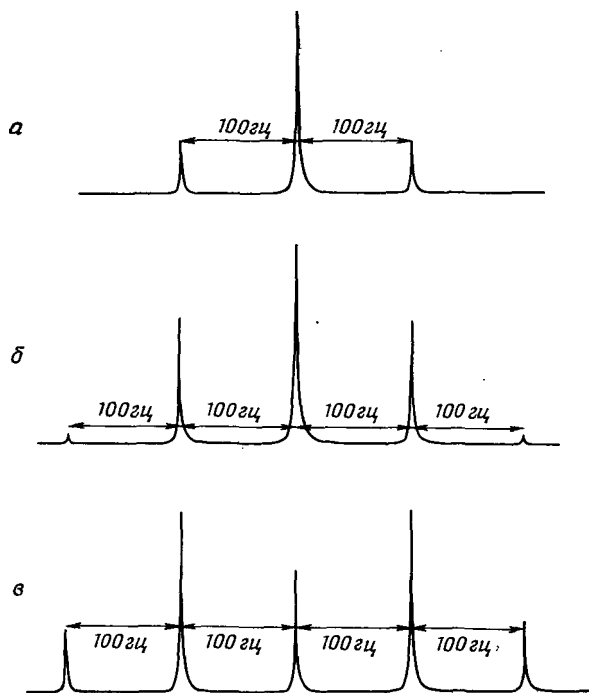
6.7. Калибровка спектров методом боковых сигналов

В разд. 6.2.3 было показано, что при медленном вращении образца в спектре появляются дополнительные сигналы. Расстояние между этими сигналами зависит от частоты вращения. Очевидно, что при соответствующем значении частоты можно получить не слишком сложный спектр и, если частота известна, определить расстояние между линиями спектра [65]. На практике для получения боковых сигналов применяют модуляцию радиочастотного поля или, что более распространено, модулируют постоянное поле, подавая напряжение звуковой частоты на катушки для периодической модуляции. В качестве источника напряжения звуковой частоты используют звуковой генератор, обеспечивающий стабильность и воспроизводимость заданной частоты выше 0,1%. Значение частоты прецизионных генераторов определяют непосредственно по шкале частот. Частоту генераторов более низкого качества измеряют частотомером. Требуемый диапазон частот обычно составляет от 50 гц до 10 кгц. На рис. 6.30 показано действие синусоидальной модуляции с частотой 100 гц при разных амплитудах модулирующего поля.

Интенсивность первой пары боковых сигналов пропорциональна значению функции Бесселя $J_1(x)$, аргумент которой представляет собой $\Delta\omega/\omega_m$ в случае частотной модуляции или $\gamma\Delta H/\omega_m$ при модуляции поля, где ω_m — частота модуляции, $\Delta\omega$ и ΔH — глубина модуляции. При частотах ω_m выше 1 кгц модуляция поля может стать трудно осуществимой, а частотная модуляция может привести к серьезным ошибкам из-за сдвига частоты генератора. Алексакос и Корнвелл [94] предложили способ, позволяющий после несложных изменений схемы осуществить амплитудную модуляцию радиочастотного генератора промышленного спектрометра. Этим методом были получены боковые сигналы достаточно постоянной интенсивности в диапазоне частот от 200 гц до 40 кгц.

Теория модуляционного метода в приложении к микроволновой радиоспектроскопии была развита Карплусом [66]. В работах других авторов эта теория

была распространена на спектроскопию ЯМР [19, 59, 67—71]¹⁾. При дальнейшем обсуждении теории метода воспользуемся результатами Уильямса и Гутовского [19]. Гамильтониан системы, для которой модулирующее поле



Р и с. 6.30 Спектры протонного резонанса циклогексана при частоте 40 Мгц и модуляции поля с частотой 100 гц. Амплитуда модуляции увеличивается от а к в. Центральная линия на спектрах является одиночной линией поглощения циклогексана.

$H_M(t)$ рассматривается как слабое возмущение постоянного поля H , имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}, \quad (6.40)$$

где

$$\mathcal{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^N -\gamma \hbar I_{iz} [H + H_{im}(t)] \quad (6.41)$$

и

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{i=1}^N -2\gamma \hbar I_{ix} H_1 \cos \omega t. \quad (6.42)$$

Для отдельного ядра в заданном состоянии m находим

$$\Phi_m(\varphi, t) = -(2\pi)^{-1/2} \exp(im\varphi) \exp(-im\gamma H t) \exp\left[-im\gamma \int_{-\infty}^t H_M(t') dt'\right] dt. \quad (6.43)$$

Рассматривая случай, когда $I = 1/2$, Уильямс и Гутовский с помощью приближения первого порядка нестационарной теории возмущений определили зависимость от времени коэффициента $a_{+1/2}(t)$ собственной функции для пере-

¹⁾ См. также [140].— Прим. ред.

хода $m = +1/2 \rightarrow m = -1/2$

$$a_{+1/2}(t) = \frac{-i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \int_0^{2\pi} \Phi_{+1/2}^{*(1)} \mathcal{H}^{(1)} \Phi_{-1/2} dt d\varphi = \quad (6.44)$$

$$= i\gamma H_1 \int_{-\infty}^t \cos \omega t \exp(i\gamma H t) \exp \left[i\gamma \int_{-\infty}^t H_M(t') dt' \right] dt = \quad (6.45)$$

$$= (i\gamma H_1/2) \int_{-\infty}^t [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \exp(i\gamma H t) \exp \left[i\gamma \int_{-\infty}^t H_M(t') dt' \right] dt. \quad (6.46)$$

Для $H_M(t)$ выбрана косинусоидальная зависимость от времени, характеризующая угловой частотой ω_a , находящейся в звуковом диапазоне:

$$H_M(t) = H_M^0 \cos(\omega_a t + \varphi), \quad (6.47)$$

где φ — фазовый угол. (Действие колебаний другой формы можно учесть, представив их в виде разложения в ряд Фурье.) Подставляя выражение (6.47) в уравнение (6.46), находим

$$a_{+1/2}(t) = (i\gamma H_1/2) \int_{-\infty}^t [\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t)] \exp(i\gamma H t) \times \\ \times \exp \left[\frac{i\gamma H_M^0}{\omega_a} \sin(\omega_a t + \varphi) \right] dt. \quad (6.48)$$

Введем функции Бесселя первого рода, воспользовавшись соотношением [72]

$$\exp(iz \sin \theta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(z) \exp(in\theta). \quad (6.49)$$

После подстановки этого выражения в уравнение (6.48) и интегрирования получаем

$$a_{+1/2}(t) = \frac{\gamma H_1}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(in\varphi) J_n \left(\frac{\gamma H_M^0}{\omega_a} \right) \left\{ \frac{\exp[i(\gamma H + n\omega_a + \omega)t] - 1}{\gamma H + n\omega_a + \omega} + \right. \\ \left. + \frac{\exp[i(\gamma H + n\omega_a - \omega)t] - 1}{\gamma H + n\omega_a - \omega} \right\}. \quad (6.50)$$

Второй член в скобках соответствует поглощению с вероятностью перехода, определяемой соотношением

$$a_{+1/2}^*(t) a_{+1/2}(t) = \frac{\gamma^2 H_1^2}{4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \exp[i(n' - n)\varphi] J_n(k) J_{n'}(k) \times \\ \times \left\{ \frac{\exp[-i(\gamma H + n\omega_a - \omega)t] - 1}{\gamma H + n\omega_a - \omega} \right\} \left\{ \frac{\exp[i(\gamma H + n'\omega_a - \omega)t] - 1}{\gamma H + n'\omega_a - \omega} \right\}, \quad (6.51)$$

где $k = \gamma H_M^0 / \omega_a$.

После преобразования диагональных членов $n = n'$ в двойной сумме уравнения приобретают вид:

$$a_{+1/2}^*(t) a_{+1/2}(t) = \frac{\gamma^2 H_1^2}{4} \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n^2(k) \frac{4 \sin^2 [1/2 (\gamma H + n\omega_a - \omega)t]}{(\gamma H + n\omega_a - \omega)^2}. \quad (6.52)$$

При выполнении условия

$$\omega = \gamma H + n\omega_a, \quad (6.53)$$

где $n = 0, \pm 1, \dots$, один из членов суммы увеличивается, что отвечает поглощению энергии. Запись условия (6.53) совпадает с выражением (6.31) с точ-

ностью до несущественного члена, содержащего H_1^2 . Условие (6.53) может быть выполнено с помощью настройки поля H или частоты ω . Обычно в экспериментах по ЯМР частота поддерживается постоянной ($\omega = \omega_0$), поэтому центральная линия поглощения наблюдается при $H = \omega_0/\gamma$, а боковые линии отделены от центральной интервалами, равными $n\omega_a/\gamma$.

Как следует из рис. 6.30, интенсивность боковых сигналов зависит от амплитуды модулирующего поля H_m^0 звуковой частоты. Интенсивность поглощения пропорциональна вероятности перехода в единицу времени. Интенсивность линий, найденная Уильямсом и Гутовским [19] для небольшой области значений магнитного поля вблизи $\gamma H = (\omega_0 - n\omega_a)/\gamma$, имеет вид

$$I \left[\frac{\omega_0 - n\omega_a}{\gamma} \right]_{n=n'} = [a^* a/t]_{nn'} = \frac{\pi \gamma^2 H_1^2}{2} J_n^2(k) \rho(\gamma H), \quad (6.55)$$

где $\rho(\gamma H)$ — функция формы линии, отвечающая плотности спиновых состояний в отсутствие модулирующего поля звуковой частоты. Умножая уравнение (6.55) на $\rho(\gamma H)$, получаем общую величину энергии, поглощаемой образцом при отсутствии насыщения. Если пренебречь влиянием перекрестных членов, то, согласно формуле (6.55), интенсивности резонансных компонент при $\gamma H = \omega_0 - n\omega_a$ равны $J_n^2(\gamma H_m^0/\omega_a)$. Аналогичный результат получается в том случае, когда вместо модуляции постоянного магнитного поля применяется частотная [66] или амплитудная [73] модуляция напряжения радиочастотного генератора. В обоих последних случаях приемник следует настраивать на частоту соответствующего бокового сигнала.

Особая тщательность необходима при использовании модуляционного метода для измерения малых расстояний между линиями спектра, поскольку полоса пропускания приемного тракта должна быть меньше частоты модуляции. Существуют два способа измерения расстояний. Первый способ заключается в том, что частоту звукового генератора настраивают таким образом, чтобы боковая линия от эталонного соединения совпала с резонансной линией, сдвиг которой следует определить. По второму способу выбирают некоторое удобное значение частоты модуляции и измерение сдвигов проводят путем интерполяции. Первый способ исключает ошибки, вносимые нелинейностью медленной развертки поля, но он не очень удобен для практического применения. Тем не менее для точных измерений расстояний между линиями этот способ наиболее надежен (см. разд. 7.4.2).

Метод боковых сигналов применяется не только при калибровке спектров, он также используется при оптимизации характеристик спектрометров ЯМР [74]¹⁾. Кроме того, как будет показано в следующем разделе, этот метод оказывается весьма эффективным для экспериментов по двойному резонансу.

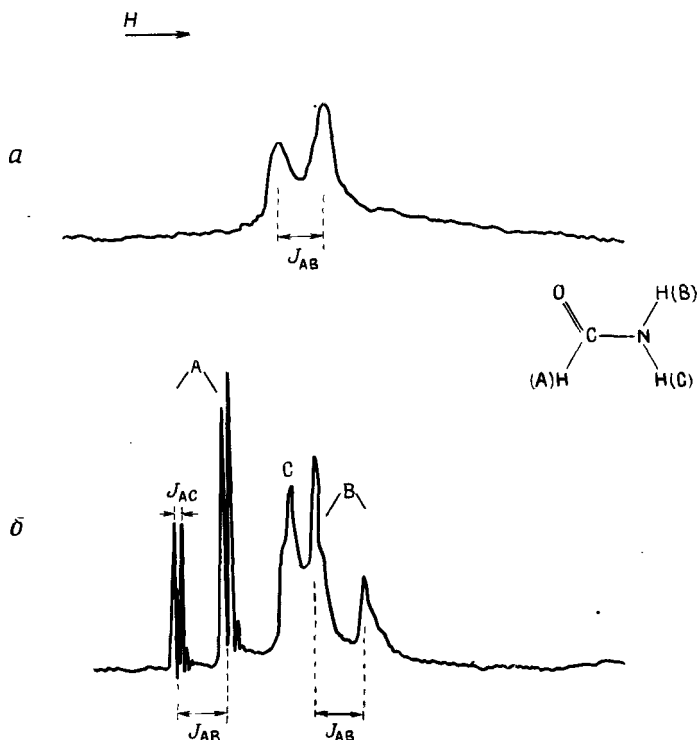
6.8. Двойной резонанс

В спектроскопии ЯМР существует еще один полезный вспомогательный метод; в этом так называемом методе двойного резонанса предусматривается облучение исследуемого вещества дополнительным полем, частота которого отличается от частоты основного радиочастотного поля H_1 . При этом для создания дополнительного поля используют либо модуляцию поля со звуковой частотой [59, 75, 76], подобную рассмотренной в предыдущем разделе, либо второй радиочастотный генератор [77—81]. Метод двойного резонанса в основном применяют при анализе спектров, включая определение относи-

¹⁾ Метод боковых сигналов (модуляционный метод) был с успехом применен для повышения стабильности спектрометра ЯМР-С¹³ [141]. Следует упомянуть еще один метод оптимизации характеристик спектрометров ЯМР — метод разделения во времени облучения образца высокочастотным полем и усиления сигнала ЯМР приемником [15, 143]. Он с успехом применяется для наблюдения ЯМР-С¹³ [142]. — Прим. ред.

тельных знаков констант спин-спинового взаимодействия. О приложениях метода более подробно сообщается в разд. 8.19.5.

В гл. 8 показано, что в случае существования косвенного спин-спинового взаимодействия между двумя неэквивалентными ядрами А и Х в спектрах ЯМР каждого из них наблюдается мультиплетное расщепление. Если одно из этих ядер совершает быстрые переходы между спиновыми состояниями, отвечающими взаимодействию с другим ядром, то мультиплетная структура спектра последнего ядра исчезает и наблюдается только одна линия, расположенная в центре первоначального мультиплета. Мультиплетное расщепление линии поглощения ядра Х наблюдается в том случае, если ядро А находится в данном спиновом состоянии более длительное время, чем время, равное



Р и с. 6.31. Спектры протонного резонанса формамида CHONH_2 при частоте 40 Мгц.

а — без подавления спин-спинового взаимодействия; б — при облучении ядер N^{14} вторым радиочастотным полем с частотой 2,8904 Мгц.

обратной величине мультиплетного расщепления [82]. В промежуточных случаях появляется ряд дополнительных сигналов. Частичное или полное исчезновение спин-спинового взаимодействия может произойти естественным образом, если одно из ядер обладает электрическим квадрупольным моментом (см. разд. 2.5.2). В этом случае время жизни такого ядра в определенном спиновом состоянии ограничивается быстрой спин-решеточной релаксацией. Частичное подавление взаимодействия можно искусственным путем сделать полным посредством облучения на частоте резонанса ядер с квадрупольным моментом. При взаимодействии ядер азота с протонами наложение дополнительного поля с частотой, соответствующей резонансу на ядрах азота, приводит к значительному уменьшению ширины линий протонного спектра. В качестве примера на рис. 6.31 приведены протонные спектры формамида, полученные при облучении на частоте резонанса азота и в отсутствие облучения [93].

При облучении (рис. 6.31, б) спектр имеет хорошо разрешенную тонкую структуру, которая практически не проявляется, если не облучать ядра азота (рис. 6.31, а). В этом примере подавление спин-спинового взаимодействия сопровождается устранением квадрупольного уширения, обусловленного ядрами N^{14} , что несколько усложняет картину, но позволяет получить дополнительную информацию. Подробно этот эффект был рассмотрен Поплом [83] (см. разд. 9.1.3).

Для подавления спин-спинового взаимодействия наличие квадрупольного момента у одного из ядер не является необходимым, если не рассматривать случаи, когда естественное исчезновение мультиплетной структуры обусловлено квадрупольной релаксацией. В практических приложениях, когда приходится иметь дело с различными магнитными ядрами, можно устранить мультиплетность линии от одного из ядер, облучая образец полем с резонансной частотой другого ядра. В таком виде метод двойного резонанса оказывает ценную помощь при анализе сложных спектров, например спектров гидридов бора [84] (см. разд. 8.18.5 и 12.1.3). В подобных экспериментах передающая катушка датчика спектрометра настраивается на обе частоты. Сильное насыщающее поле создается генератором с выходной мощностью несколько ватт, который можно перестраивать в диапазоне частот, перекрывающем область химических сдвигов для облучаемого ядра. Стабильность частоты генератора должна быть порядка 10^{-5} . Для точной настройки второй радиочастоты обычно используется звуковая модуляция [85].

Применяя усовершенствованную методику, Андерсон [59] провел эксперименты по двойному резонансу для химически неэквивалентных ядер водорода. Он применял два отдельных генератора, стабилизированных кварцевыми резонаторами, с контролируемой разностью частот. Аналогичные результаты с помощью гораздо более простой аппаратуры получили Ито и Сато [75], а также Кайзер [76], которые применили метод боковых сигналов. Упрощение структуры близких резонансных сигналов методами двойного резонанса, очевидно, имеет большое значение при исследовании спектров протонного резонанса сложных органических молекул.

В методе Ито и Сато [75] применялась звуковая модуляция с частотой ω_a и малой амплитудой. Амплитуда радиочастотного поля H_1 была достаточно велика для того, чтобы вызвать насыщение основного резонансного сигнала. Если частоту $\omega_a/2\pi$ выбрать равной разности частот между двумя линиями поглощения А и В в исследуемом спектре, то боковой сигнал от линии А совпадет с линией В и наоборот. Поскольку для бокового сигнала насыщение отсутствует, то он будет наблюдаться на фоне уширенной насыщением центральной линии. Если H_1 достаточно велико, то спин-спиновое взаимодействие между А и В становится неэффективным и существовавший вначале мультиплет превратится в одиночную линию поглощения. В описанном методе привлекает простота, но его недостатком является то, что на исследуемую линию накладывается уширенный центральный пик.

Кайзеру [76] удалось обойти этот недостаток метода после незначительной модификации: он уничтожил нежелательный сигнал с помощью синхронного детектора. Рис. 6.32 схематически иллюстрирует метод Кайзера на примере протонного спектра ацетальдегида. На рис. 6.32, а приведен спектр, получаемый при обычных условиях в слабом радиочастотном поле с помощью спектрометра, настроенного на сигнал поглощения. При увеличении напряженности поля H_1 (и одновременном уменьшении усиления приемника) до тех пор, пока не будет выполнено условие $\gamma H_1 > \pi J$ (см. теорию Блума и Шулери [81], изложенную в этом разделе ниже), мультиплетная структура исчезает и спектр приобретает вид, показанный на рис. 6.32, б. Эта операция дает возможность определить значение H_1 , необходимое для насыщения основного спектра. Затем с помощью модулирующих катушек создается очень слабое поле звуковой частоты и возникающие в результате боковые линии первого

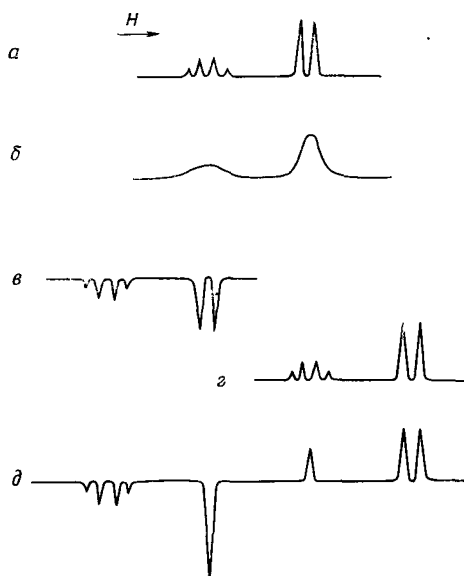
порядка наблюдают с помощью фазового детектора, управляемого этой частотой. Значения частоты ω_a и амплитуды H_a дополнительного поля определяются следующими соотношениями, полученными Андерсоном [59].

$$\gamma H_a \ll \omega_a / \pi J T_2 \quad (6.56)$$

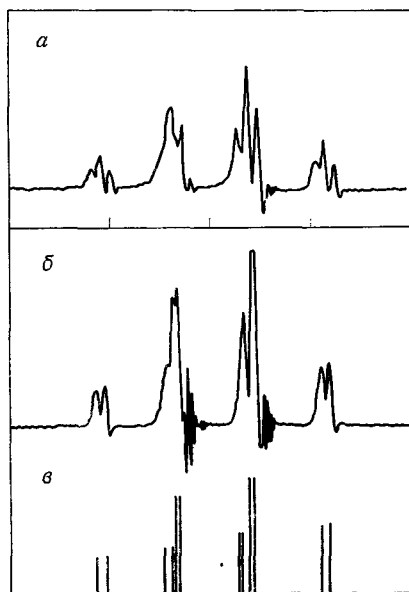
и

$$\omega_a^2 = (\delta \cdot \omega_0 \cdot 10^{-6})^2 + \gamma^2 H_1^2, \quad (6.57)$$

где δ — химический сдвиг между двумя группами неэквивалентных протонов, взаимодействие которых следует подавить. На выходе фазового детектора можно наблюдать два спектра при боковых частотах (рис. 6.30, в и г). Если опорное напряжение фазового детектора находится в фазе с полем звуковой



Р и с. 6.32. Форма спектров в опытах по двойному протонному резонансу ацетальдегида [76].



Р и с. 6.33. Спектр протонного резонанса группы CH_2 пропиональдегида; расстояние между метками 10 гц [86].

а — в обычных условиях; б — при облучении сильным полем с резонансной частотой альдегидного протона; в — спектр, вычисленный для $J/\delta = 0,087$ без учета спин-спинового взаимодействия с альдегидным протоном.

модуляции, то основной спектр будет подавлен фазовым детектором, на выходе которого наблюдаются спектры поглощения при боковых частотах. В случае медленной развертки магнитного поля получают спектры, изображенные на рис. 6.30, д, в которых подавлено взаимодействие между основными группами протонов (правый спектр соответствует насыщению протонов метильной группы, левый — насыщению альдегидного протона). Приведенный спектр ацетальдегида получен при следующих экспериментальных условиях: $\omega_0 = 2\pi \cdot 56,4 \text{ Мгц}$, $\omega_a = 2\pi \cdot 427 \text{ гц}$ и $H_1 \simeq 10 \text{ мэ}$.

Соответствующая аппаратура была разработана Фрименом [86]. На рис. 6.33 приведены спектры пропионового альдегида, которые Фримен получил в обычных условиях и при использовании метода двойного резонанса. Важная особенность этого эксперимента состоит в том, что с его помощью удалось обойтись без обычного в таких случаях утомительного анализа спектра. Другая удобная схема экспериментов подобного типа была разработана Элле-

маном и Менеттом [87]. Оборудование для экспериментов по двойному резонансу выпускается промышленностью ¹⁾.

Недостатком описанных выше методов, основанных на модуляции поля, является возникновение боковых сигналов более высоких порядков. Эти сигналы не вызывают экспериментальных затруднений, если химические сдвиги велики. Однако, если сдвиг по частоте между группами, взаимодействие которых необходимо подавить, невелик, например ~ 50 гц, может произойти перекрывание боковых сигналов высших порядков с сигналами в тех частях исследуемого спектра, которые представляют интерес. Тернер [88] преодолел эту трудность, применив однополосную модуляцию с подавлением несущей частоты в спектрометре с фиксированной частотой. В этом случае генератор создает два поля: основное с амплитудой H_1 и дополнительное с амплитудой H_2 . Для подавления нежелательных боковых сигналов применяется также двойная модуляция с разными частотами [14]: одна из них с большим индексом модуляции создает насыщающее поле H_2 на частоте ν_2 , другая с малым индексом — поле H_1 на частоте ν_1 . Преимущество этого метода заключается в том, что боковые сигналы как для ν_1 , так и для ν_2 могут достаточно далеко отстоять от центральной полосы, хотя их разность может составлять всего 50 гц. По этой причине основной спектр и боковые линии высоких порядков находятся достаточно далеко от регистрируемого спектра первого порядка.

Во всех модуляционных методах двойного резонанса возможны два варианта развертки спектра при его регистрации. При магнитной развертке разность частот $\nu_1 - \nu_2$ поддерживается постоянной и спектр регистрируется путем изменения напряженности постоянного магнитного поля H_0 . Этот метод достаточно прост, но имеет недостатки. Так, в одном опыте невозможно получить спектр, в котором подавлены все спин-спиновые взаимодействия с определенной группой протонов. Например, для того чтобы исследовать эффект подавления взаимодействия между группой А и группами Р и Х в спектре АРХ (см. разд. 8.2), необходимо провести два эксперимента — один при $(\nu_1 - \nu_2) = (\nu_X - \nu_A)$ и другой при $(\nu_1 - \nu_2) = (\nu_P - \nu_A)$. При частотной развертке спектра напряженность поля H_0 и частота насыщающего поля ν_2 поддерживаются постоянными, а регистрация спектра производится путем изменения ν_1 . Единственная трудность экспериментов с частотной разверткой состоит в том, что при этом необходимо обеспечивать требуемую стабильность напряженности постоянного поля (см. разд. 6.2.1).

Блум и Шулеры [81] провели теоретическое исследование воздействия радиочастотных полей на спин-спиновые взаимодействия, что дало возможность определить форму спектров при различных значениях амплитуды и частоты насыщающего радиочастотного поля. Для преобразования гамильтониана системы к стационарному виду названные авторы использовали переход к вращающейся системе координат (см. разд. 2.12.3). Спиновая система, состоящая из двух ядер с гиромангнитными отношениями γ_1 и γ_2 соответственно (система типа АХ), при наложении постоянного магнитного поля H_0 , направленного вдоль оси z , имеет две резонансные частоты $\gamma_1 H_0$ и $\gamma_2 H_0$. Указанные значения гиромангнитных отношений учитывают наличие химических сдвигов. Гамильтониан системы имеет вид:

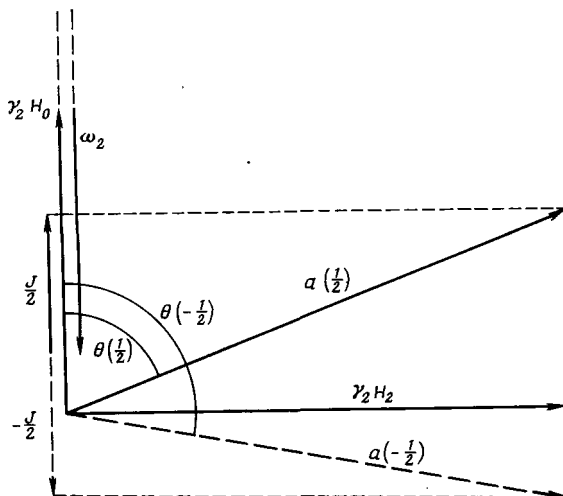
$$\mathcal{H} = -\hbar [\gamma_1(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{H}) + \gamma_2(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{H}) + J(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2)], \quad (6.58)$$

где J — константа спин-спинового взаимодействия (рад/сек). При обычных экспериментальных условиях спин-спиновое взаимодействие определяется только возможными значениями проекций углового момента на ось z . Таким образом, разрешенные переходы между уровнями энергии происходят при следующих частотах:

$$\gamma_1 H_0 + m_2 J \quad \text{и} \quad \gamma_2 H_0 + m_1 J,$$

¹⁾ Описание схем спектрометров для двойного резонанса с применением модуляционного метода см. в работах [106, 112, 115, 143—145]. — Прим. ред.

$m = I, I - 1, \dots, -I$. Следовательно, спектр для каждого из ядер имеет мультиплетное расщепление, не зависящее от напряженности постоянного поля. В экспериментах по двойному резонансу на сигнал первого ядра действует слабое радиочастотное поле с амплитудой H_1 и частотой $\gamma_1 H_0$, а на сигнал второго — сильное радиочастотное поле H_2 с частотой, близкой к $\gamma_2 H_0$. После преобразования к вращающейся системе координат члены, включающие H_2 , H_0 и $I_1 I_2$, не зависят от времени, а воздействие H_1 можно рассматривать как возмущение, индуцирующее переходы между дискретными энергетическими уровнями. Поле H_2 и член, описывающий спин-спиновое взаимодействие,



Р и с. 6.34. Силы, действующие на спин I_2 при различных ориентациях спина I_1 . В этом примере $I_1 = I_2 = 1/2$ [81].

оказывают лишь слабое действие на первое ядро, и потому, добавляя величину $\omega_2/2\pi$ к спектральным частотам, полученным во вращающейся системе, можно определить их значения в лабораторной системе координат. Во вращающейся системе гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}' = -\hbar [I_1 \cdot k (\gamma_1 H_0 - \omega_2) + I_2 \cdot k (\gamma_2 H_0 - \omega_2) + I_1 \cdot i (\gamma_1 H_2) + I_2 \cdot i (\gamma_2 H_2) + J I_1 \cdot I_2]. \quad (6.59)$$

В то время как для первого ядра ось квантования совпадает с осью z , для второго ядра она совпадает с направлением его эффективного поля и составляет с осью z угол θ . Величину этого угла можно определить, рассматривая член $J I_1 I_2$ в эквивалентном магнитном поле, действующем на ядро. Из рис. 6.34 находим

$$a(m_1) = [(\gamma_2 H_0 + J m_1 - \omega_2)^2 + \gamma_2^2 H_2^2]^{1/2}, \quad (6.60)$$

$$\cos \theta(m_1) = (\gamma_2 H_0 + J m_1 - \omega_2) / a(m_1), \quad (6.61)$$

$$\sin \theta(m_1) = \gamma_2 H_2 / a(m_1). \quad (6.62)$$

Энергия уровней определяется во вращающейся системе выражением

$$W(m_1, m_2) = \hbar [m_1 (\gamma_1 H_0 - \omega_2) + m_2 (\gamma_2 H_0 - \omega_2 + m_1 J) \cos \theta(m_1) + m_2 \gamma_2 H_2 \sin \theta(m_1)]. \quad (6.63)$$

Если $I_1 = I_2 = 1/2$, начальные состояния можно определить как $W(m_1 = +1/2)$ и конечные состояния — как $W(m_1 = -1/2)$. Из четырех возможных переходов для невозмущенного состояния при $H_2 = 0$ разрешены только два. В рассматриваемом случае могут наблюдаться все четыре перехода, так как величина угла θ во время перехода изменяется (см. рис. 6.34) и вследствие

этого начальные и конечные состояния m_2 могут быть неортогональными. Вероятность перехода равна

$$P = \cos^2(\varphi/2), \quad (6.64)$$

где φ — угол между начальным и конечным состояниями. Интенсивность линий зависит не только от P , но также и от распределения заселенностей уровней, которое отличается от больцмановского вследствие воздействия H_2 . Распределение заселенностей можно рассчитать, предположив, что взаимодействие между двумя типами ядер отсутствует, поскольку процессы тепловой релаксации для рассматриваемого здесь типа спин-спинового взаимодействия не играют роли. Следовательно, общая заселенность уровня для данного значения m_1 определяется законом Больцмана, но разность заселенностей соседних уровней с m_2 для данного значения m_1 пропорциональна M_z (здесь под M_z подразумевается разность заселенностей при медленном прохождении [18], которая зависит от H_2 и θ). При условии $\gamma_2^2 H_2^2 T_1 T_2 \gg 1$ можно с достаточной степенью точности допустить, что $M_z = M_0 \cos^2 \theta$, где M_0 — равновесное значение разности заселенностей.

В общем случае для ядер с $I > 1/2$ при наложении поля H_2 число линий в мультиплете равно $2I_1(2I_2 + 1)^2$. Это обусловлено тем, что переходы, имеющие исходны сеостояния с различными m_1 , могут не совпадать по энергиям, поскольку выражение (6.63) не является линейной функцией m_1 . Нарушение правила отбора $\Delta m_1 = \pm 1$, вызванное наличием второго радиочастотного поля, также может привести к появлению дополнительных линий. Приведенные ниже расчеты, выполненные Блумом и Шулером [81], справедливы только для двух ядер со спином $1/2$. Четыре возможных значения энергии переходов (в лабораторной системе координат) в этом случае равны:

$$\Delta W_a = W(1/2, 1/2) - W(-1/2, 1/2) + \hbar\omega_2, \quad (6.65)$$

$$\Delta W_b = W(1/2, -1/2) - W(-1/2, -1/2) + \hbar\omega_2, \quad (6.66)$$

$$\Delta W_c = W(1/2, 1/2) - W(-1/2, -1/2) + \hbar\omega_2, \quad (6.67)$$

$$\Delta W_d = W(1/2, -1/2) - W(-1/2, 1/2) + \hbar\omega_2. \quad (6.68)$$

В обычных экспериментах частота ω_1 фиксирована и равна $\gamma_1 H_0$, частота второго радиочастотного поля ω_2 устанавливается равной $\gamma_2 H_0$ и спектр регистрируется при развертке постоянного поля на величину ΔH . Подставляя $H_0 + \Delta H$ в выражение (6.63) и решая уравнения (6.65)–(6.68) при $\Delta W = \hbar\omega_1$, получим следующие значения ΔH , при которых будут наблюдаться резонансные линии:

$$\Delta H = 0 \quad (6.69)$$

и

$$(\Delta H)^2 = \frac{J^2(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) + 4\gamma_1^2 \gamma_2^2 H_2^2}{4\gamma_1^2(\gamma_1^2 - \gamma_2^2)}. \quad (6.70)$$

Интенсивность линии при $\Delta H = 0$ определяется относительной вероятностью перехода P_a .

$$P_a = P_b = \frac{4\gamma_2^2 H_2^2}{(J^2 + 4\gamma_2^2 H_2^2)}. \quad (6.71)$$

Для определения интенсивностей остальных линий следует воспользоваться соотношением (6.64). Если $\gamma_1 > \gamma_2$, то при увеличении амплитуды H_2 расстояние между линиями первоначального дублета возрастает, их интенсивность падает и на частоте $\gamma_1 H_0$ возникает новая линия. При $\gamma_2 H_2 \gg J$ появляется единственная линия, отвечающая переходам a и b , с интенсивностью, равной сумме интенсивностей линий первоначального дублета. Если $\gamma_1 < \gamma_2$, то при увеличении напряженности насыщающего поля линии дублета сливаются и дают одну линию при выполнении условия $4\gamma_2 H_2 \gg J$.

Теория проверялась Блумом и Шулери [81] на спектрах ЯМР- F^{19} водного раствора Na_2PO_3F , снятых при частоте 30 Мгц с одновременным облучением образца сильным полем, имеющим резонансную частоту ядер P^{31} , равную 12,91 Мгц.

Фримен и Уиффен [89] воспользовались рассмотренной выше теорией при исследовании спектров типа АХ, когда оба ядра А и Х представляли собой протоны. Они рассчитали спектры дихлорацетальдегида как для случая развертки магнитного поля, так и для частотной развертки и получили прекрасное совпадение с экспериментальными данными. Бальдешвилер и Рэнделл [85] провели подробный квантовомеханический анализ поведения спиновых систем типа АХ, A_3X и АВ в условиях двойного резонанса в предположении, что частота сильного осциллирующего поля ω_2 близка к резонансной частоте ядер Х или В, а переходы ядра А происходят под действием слабого поля H_1 .

В другого вида экспериментах по двойному резонансу с использованием эффекта Оверхаузера [77, 90, 91] наблюдается значительное увеличение интенсивности сигналов при облучении образца дополнительным полем (см. разд. 3.17). В этом случае наложение поля на частоте электронного резонанса подавляет сверхтонкое взаимодействие между электронным и ядерным спинами. Для обнаружения эффекта необходимо, чтобы тепловая релаксация в системе осуществлялась в основном через спин-спиновое взаимодействие. Однако в рассматриваемом случае ядерно-ядерного двойного резонанса релаксационные процессы для каждого из ядер определяются главным образом непосредственным взаимодействием с решеткой, вследствие чего увеличение поляризации, предсказываемое теорией Оверхаузера, не наблюдается. Томита [92] развил общую теорию двойного магнитного резонанса, которая охватывает все типы взаимодействий.

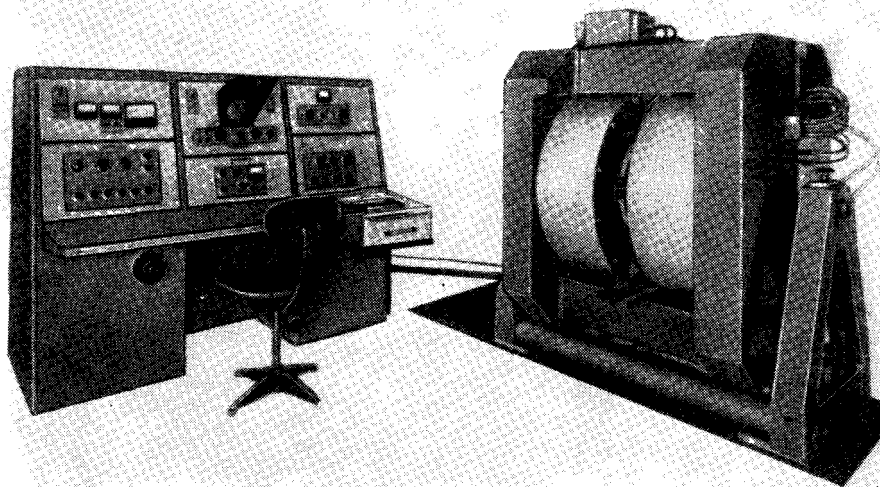
6.9. Спектрометры ЯМР, выпускаемые промышленностью

Ниже приводятся основные характеристики некоторых фирменных спектрометров высокого разрешения. Стоимость приборов колеблется от 25 000 долл. для самых простых приборов до 75 000 долл. для более универсальных спектрометров, снабженных большим количеством вспомогательных устройств, из числа тех, которые были уже описаны в этой главе.¹⁾

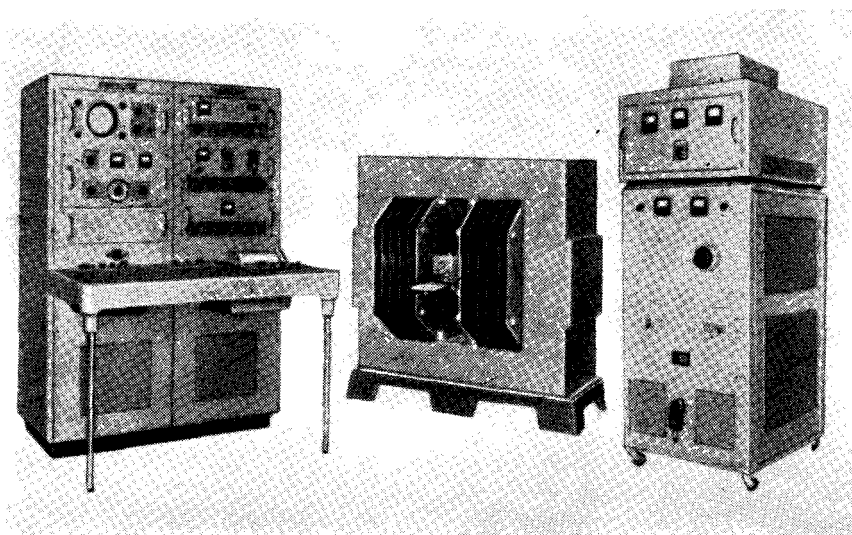
Спектрометр RS2 фирмы «АЕI» (Англия). Прибор (общий вид см. на рис. 6.35) снабжен электромагнитом, создающим однородное поле с напряженностью от 1 до 18 кэ, и обладает гарантированной разрешающей способностью 10^{-8} . Датчик сигналов построен по однокатушечной схеме. Радиочастотные блоки обеспечивают переменное напряжение любой частоты; в стойке прибора можно разместить шесть блоков. К прибору прилагаются некоторые дополнительные устройства, включая устройство для термостатирования образца и блоки, обеспечивающие наблюдение широких линий ЯМР в твердых телах. Спектры регистрируются на ленте самопишущего потенциометра шириной 5 или 25 см.

Спектрометр JNM-3H-60 фирмы «JEOL» (Япония). Этот прибор принадлежит к тому же типу, что и предыдущий, и снабжается приблизительно теми же вспомогательными блоками (общий вид см. на рис. 6.36). Он содержит аппаратуру для двойного резонанса. Максимальная напряженность поля магнита составляет 15 кэ. Кроме того, фирма «JEOL» выпускает спектрометр типа JNM-4H-100 с рабочей частотой 100 Мгц (для протонов) и максимальной напряженностью поля 24 кэ.

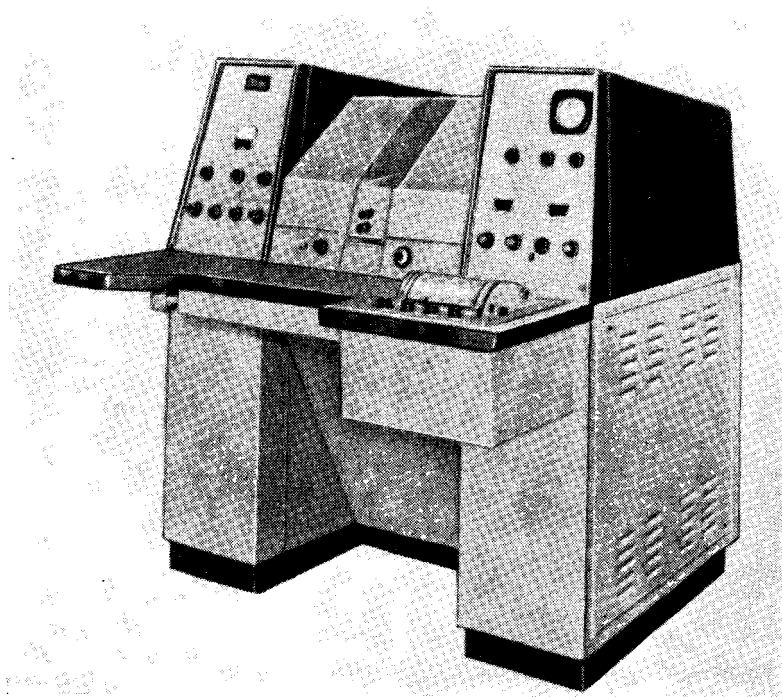
¹⁾ В Советском Союзе разработаны спектрометры с протонной частотой 60 Мгц: аналитического класса РС-60 (СКБ Института органической химии АН СССР, см. [125]) и универсального типа РЯ-2305 (СКБ Аналитического приборостроения АН СССР).— *Прим. ред.*



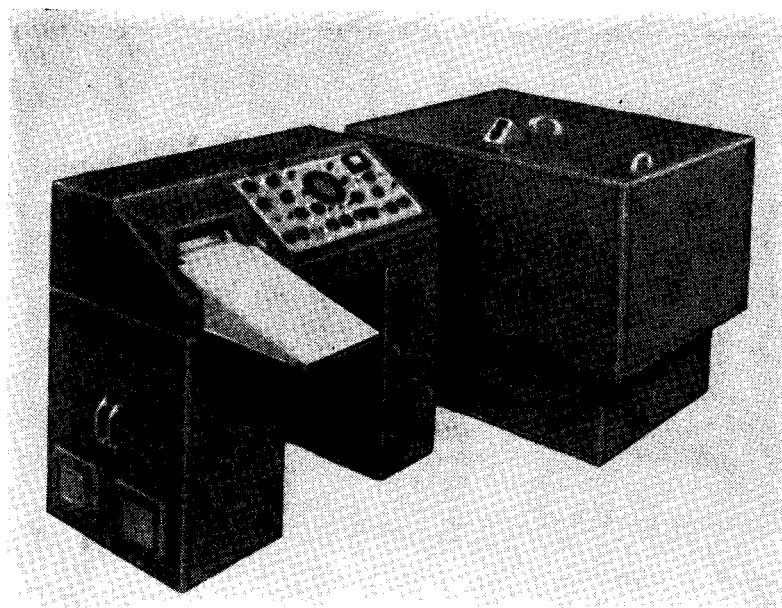
Р и с. 6.35. Спектрометр AEIRS2 (Англия). Все электронные приборы расположены в одной стойке.



Р и с. 6.36. Спектрометр JNM-3H-60 фирмы «JEOL» (Япония).



Р и с. 6.37. Спектрометр JNM-C-60 фирмы «JEOL» (Япония).



Р и с. 6.38. Спектрометр высокого разрешения фирмы «Perkin — Elmer» (Англия). Постоянный магнит помещен в термостатированный бокс, показанный в правой части снимка.

На рис. 6.37 изображен общий вид спектрометра типа JNM-C-60 той же фирмы, который является разновидностью спектрометра JNM-3H-60. Прибор предназначен для аналитических целей и позволяет снимать спектры ЯМР- H^1 и ЯМР- F^{19} при частотах 60 и 56,448 Мгц соответственно. Регистрация спектров производится на калиброванных бланках. Спектрометр оборудован электронным интегратором спектров и имеет протонную стабилизацию на дополнительном образце¹⁾.

Спектрометр фирмы «Perkin — Elmer» (Англия). В отличие от предыдущих этот спектрометр (см. рис. 6.38) имеет постоянный магнит с напряженностью поля 14092 э, но по своим характеристикам мало отличается от спектрометров с электромагнитами. Стабильность поля магнита позволяет пользоваться для регистрации спектров калиброванными бланками размером 24×40 см. Для обнаружения сигнала применяется мостовая схема датчика. Спектрометр обеспечивает исследование магнитного резонанса на четырех ядрах: водорода, фтора, фосфора и бора. Предусмотрено устройство для интегрирования спектров²⁾.

Спектрометр KIS 2 фирмы «Trüb, Täuber and Co.» (Швейцария). Общий вид спектрометра показан на рис. 6.39. Он имеет электромагнит весом 5 т, создающий поле с напряженностью 21 кэ (резонанс H^1 на частоте 90 Мгц) и однородностью $5 \cdot 10^{-9}$ в объеме образца. Набор датчиков позволяет проводить исследования на частотах вплоть до 5 Мгц. Стабилизация магнитного поля осуществляется с помощью системы, включающей блок протонной стабилизации, которая работает на частотах 30, 60 и 90 Мгц. На этих частотах возможна автоматическая калибровка спектров. Фиксированные частоты имеют значения: 5, 10, 15, 20, 30, 60, 80 и 90 Мгц; применяется кнопочная система переключения с одной фиксированной частоты на другую. Возможна одновременная регистрация спектра в его обычной и интегральной форме.

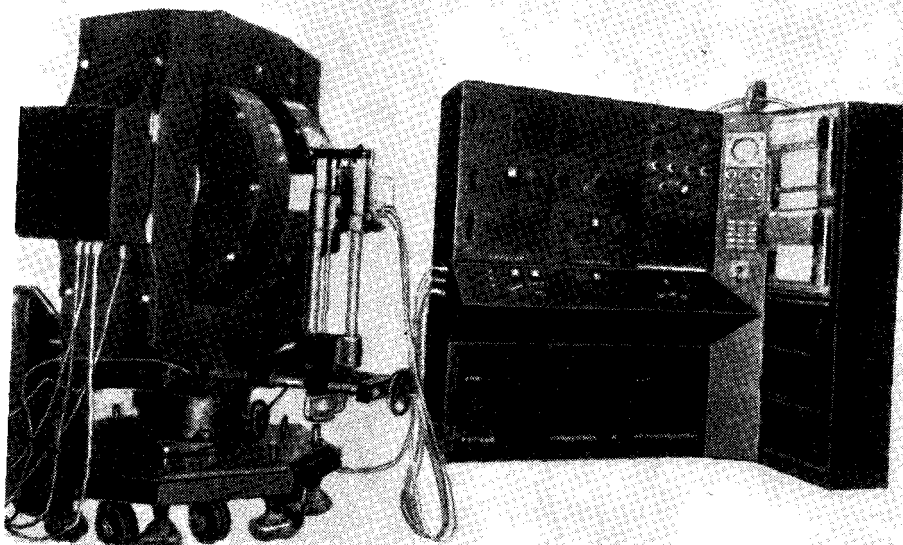
В числе вспомогательных устройств — аппаратура для исследования твердых тел и приспособление для экспериментов с высоким разрешением при повышенных температурах.

Фирма выпускает также менее дорогой спектрометр ЯМР типа KIS 1/L с постоянным магнитом, напряженность поля которого составляет 6 кэ. Этот спектрометр также снабжен протонным стабилизатором и интегратором спектров. Спектрометр может быть дополнительно укомплектован оборудованием для исследования ЯМР в твердых телах и устройством для термостатирования образца в пределах от -160 до $+150^\circ$.

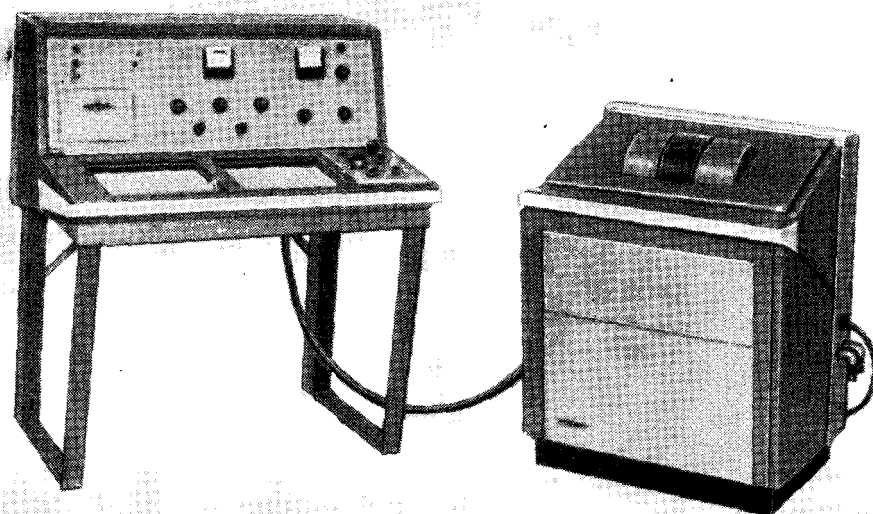
Спектрометр A-60 фирмы «Varian» (США). Спектрометр с рабочей частотой 60 Мгц предназначен для записи и интегрирования протонных спектров. Широкое применение полупроводниковых приборов во всех блоках спектрометра, включая источник питания электромагнита, позволило заметно уменьшить его размеры, что видно из рис. 6.40. Максимальная скорость дрейфа напряженности поля составляет 1 гц/час, что достигается применением системы стабилизации условия резонанса (отношения поле/частота), использующей дополнительный образец. Разрешающая способность прибора составляет 10^{-8} .

¹⁾ В последнее время фирма «JEOL» выпустила следующие дополнительные устройства для спектроскопии ЯМР: 1) накопитель сигналов; 2) блок автоматической настройки разрешения; 3) сменные блоки для ЯМР на ядрах D^2 , B^{11} , C^{13} , N^{14} , O^{17} и P^{31} ; 4) блок стабилизации отношения частота/поле по одному образцу для ЯМР- H^1 ; 5) блок для двойного резонанса с магнитной и частотной развертками. Кроме того, выпускается малогабаритный спектрометр широкого назначения JNM-C-60H и упрощенный малогабаритный спектрометр JNM-MH-60 (оба с протонной частотой 60 Мгц). — *Прим. ред.*

²⁾ Выпускаются также на базе постоянного магнита малогабаритный спектрометр R-12 (60 Мгц) и спектрометр R-14 (100 Мгц). Фирма «Hitachi» (Япония) также выпускает спектрометр ЯМР- H^1 высокого разрешения на базе постоянного магнита с рабочей частотой 60 Мгц. — *Прим. ред.*



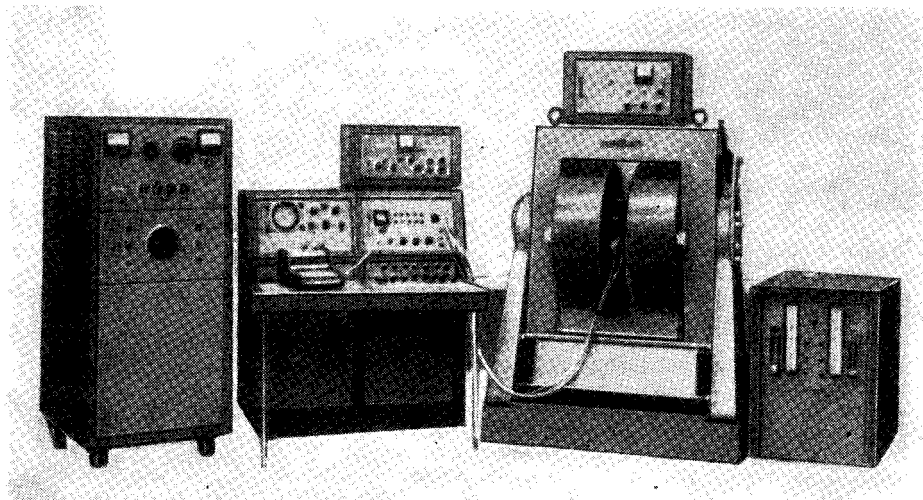
Р и с. 6.39. Спектрометр KIS 2 фирмы «Grüb, Täuber and Co.» (Швейцария).



Р и с. 6.40. Спектрометр А-60 фирмы «Varian» (США).

Спектры в их обычной и интегральной форме регистрируются на калиброванных бланках 28×65 см самопишущего потенциометра планшетного типа. К спектрометру придается дополнительное оборудование, в том числе устройство для термостатирования образца (от -60 до $+200^\circ$), миниатюрный образец (микроячейка) с емкостью 25 мкл, аппаратура для двойного резонанса и накопитель сигналов типа CAT (a time-averaging computer).

Спектрометр HR-100 фирмы «Varian» (США). Рабочая частота спектрометра для протонов составляет 100 Мгц. Общий вид прибора показан на рис. 6.41. Электромагнит создает поле с максимальной напряженностью



Р и с. 6.41. Спектрометр HR-100 фирмы «Varian» (США). Справа от магнита расположен термостат для воды, охлаждающей катушку магнита.

23,5 кэ; таким образом, резонанс ядер F^{19} наблюдается на частоте 94 Мгц. Существуют два других варианта (HR-60 и DP-60) этого спектрометра, в которых используется датчик со скрещенными катушками. Оба работают при максимальной напряженности поля 14 кэ. Спектрометр DP-60 можно применять как при исследованиях с высоким разрешением, так и для изучения широких линий. Прибор HR-60 предназначен в основном для работы с высоким разрешением при различных температурах. Спектрометр DP-60 после замены соответствующих блоков можно применять также для исследования электронного парамагнитного резонанса или в качестве спектрометра ЯМР для широких линий. Последние модели этих спектрометров HA-60 и HA-100 снабжены системой стабилизации условия резонанса (отношения частота/поле).

Спектрометры укомплектованы следующим дополнительным оборудованием: 1) интегратором и стабилизатором нулевой линии; 2) устройством для термостатирования образца; 3) микроячейкой, содержащей 25 мкл образца; 4) аппаратурой для двойного резонанса и 5) накопителем сигналов типа CAT ¹⁾.

¹⁾ Фирма «Varian» в настоящее время выпускает также малогабаритный спектрометр T-60 (рабочая частота 60 Мгц) и спектрометр высокого разрешения со сверхпроводящим соленоидом HR-220 (протонная частота 220 Мгц).— Прим. ред.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rose M. E., Phys. Rev., **53**, 715 (1938).
2. Bloom A. L., Packard M. A., Science, **122**, 738 (1955).
3. Golay M. J. E., Rev. Sci. Instruments, **29**, 313 (1958).
4. Anderson W. A., Rev. Sci. Instruments, **32**, 241 (1961).
5. Evans B. A., Richards R. E., J. Sci. Instruments, **37**, 353 (1960).
6. McCann A. P., Smith F., Smith J. A. S., Thwaites J. D., J. Sci. Instruments, **39**, 349 (1962).
7. Slomp G., Rev. Sci. Instruments, **30**, 1024 (1959).
8. Bitter F., Rev. Sci. Instruments, **37**, 342 (1962).
9. Primas H., Günthard H. H., Rev. Sci. Instruments, **28**, 510 (1957).
10. Packard M. E., Rev. Sci. Instruments, **19**, 435 (1948).
11. Williams R. B., I.S.A. Proc., **4**, 163 (1958).
12. Baker E. B., Burd L. W., Rev. Sci. Instruments, **28**, 313 (1957).
13. Primas H., 5th European Congress on Molecular Spectroscopy, Amsterdam, 1961.
14. Freeman R., Whiffen D. H., Mol. Phys., **4**, 321 (1961).
15. Anderson W. A., Rev. Sci. Instruments, **33**, 1160 (1962).
16. Bloch F., Phys. Rev., **94**, 496 (1954).
17. Anderson W. A., Arnold J. T., Phys. Rev., **94**, 497 (1954).
18. Bloch F., Phys. Rev., **70**, 460 (1946).
19. Williams G. A., Gutowsky H. S., Phys. Rev., **104**, 278 (1956).
20. Kaplan J. I., J. Chem. Phys., **27**, 1426 (1957).
21. Bloch F., Hansen W. W., Packard M. E., Phys. Rev., **70**, 474 (1946).
22. Arnold J. T., Phys. Rev., **102**, 136 (1956).
23. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V., Phys. Rev., **73**, 679 (1948).
24. Williams R. B., Annals N.Y. Acad. Sci., **70**, 890 (1958).
25. ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, изд. «Мир», М., 1964, стр. 39.
26. Browstein S., Can. J. Chem., **37**, 1119 (1959).
27. Shoolery J. N., Roberts J. D., Rev. Sci. Instruments, **28**, 61 (1957).
28. Franconi J. N., Fraenkel G., Rev. Sci. Instruments, **31**, 657 (1960).
29. Hamer A. N., Leese J., Bentley P. G., U.K.A.E.A. Technical Note, IGR-TN/CA-1048 (1959).
30. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., J. Chem. Phys., **28**, 601 (1958).
31. Primas H., Günthard H. H., Chimia, **11**, 130 (1957).
32. Primas H., Günthard H. H., Helv. Phys. Acta, **30**, 315 (1957).
33. Purcell E. M., Torrey H. C., Pound R. V., Phys. Rev., **69**, 37 (1946).
34. Эндрю Э., Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, М., 1957.
35. Tuttle W. N., Proc. Inst. Radio Engineers, **28**, 23 (1940).
36. Grivet P., Soutif M., Gabillard R., Physica, **17**, 420 (1951).
37. Gutowsky H. S., Meyer L. H., McClure R. E., Rev. Sci. Instruments, **26**, 644 (1953).
38. Waring C. E., Spencer R. H., Custer R. L., Rev. Sci. Instruments, **23**, 497 (1952).
39. Leane J. B., Richards R. E., Schaeffer T. P., J. Sci. Instruments, **36**, 230 (1959).
40. Gutowsky H. S., Analytical Applications of Nuclear Magnetic Resonance in Physical Methods of Chemical Analysis, Vol. 13, Ed. W.G. Berl, Academic Press, New York, 1956.
41. Hertz H. G., Spalthoff W., Z. Elektrochem., **63**, 1096 (1959).
42. Kowalewski V. J., Hoffman R. A., Nuc. Instruments and Methods, **6**, 357 (1960).
43. Bradford R., Clay C., Strick E., Phys. Rev., **84**, 157 (1951).
44. Freeman R., частное сообщение.
45. Jacobsohn B. A., Wangsness R. K., Phys. Rev., **73**, 942 (1948).
46. Salpeter E. E., Proc. Phys. Soc., **A63**, 337 (1950).
47. Portis A. M., Phys. Rev., **91**, 1071 (1953).
48. Rogers E. H., NMR-EPR Workshop Notes, Varian Associates.
49. Shoolery J. N., Rogers M. T., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5121 (1959).
50. Slomp G., частное сообщение.
51. Pound R. V., Freeman R., Rev. Sci. Instruments, **31**, 103 (1960).
52. Jardetzky O., частное сообщение.
53. Allen L. C., Johnson L. F., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2668 (1963).
54. Ernst R., Primas H., частное сообщение.
55. Ernst R., Primas H., Discuss. Faraday Soc., **34**, 43 (1962).
56. Jackman L. M., Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, London, 1959.
57. Wilking S., Z. Phys., **157**, 401 (1959).

58. Anderson W. A., Phys. Rev., **104**, 850 (1956).
59. Anderson W. A., Phys. Rev., **102**, 151 (1956); см. также ссылку [25] стр. 136.
60. Stehling F. C., Williams R. B., частное сообщение.
61. Мохон L. A., Recent Advances in Radio Receivers, Cambridge University Press, 1949.
62. Camponovo G., Marugg B., Wegmann L., Archives des Sciences, **11**, 203 (1958).
63. См. [25], стр. 159.
64. Varian Associates, NMR at Work, No. 84.
65. Arnold J. T., Packard M. E., J. Chem. Phys., **19**, 1608 (1951).
66. Karplus R., Phys. Rev., **73**, 1027 (1948).
67. Halbach K., Helv. Phys. Acta, **29**, 37 (1956).
68. Burgess J. H., Brown R. M., Rev. Sci. Instruments, **23**, 334 (1952).
69. Smaller B., Yasaitis E., Anderson H. L., Phys. Rev., **81**, 896 (1951).
70. Yasaitis E., Smaller B., Phys. Rev., **82**, 750 (1951).
71. Primas H., Helv. Phys. Acta, **31**, 17 (1958).
72. Morse P. M., Feshbach H., Methods of Theoretical Physics, McGraw-Hill, New York, 1953, pp. 619, 1322.
73. Gutowsky H. S., Hoffman C. J., J. Chem. Phys., **19**, 1259 (1951).
74. Kaiser R., Rev. Sci. Instruments, **33**, 495 (1962).
75. Itoh J., Sato S., J. Phys. Soc. Japan, **14**, 851 (1959).
76. Kaiser R., Rev. Sci. Instruments, **31**, 963 (1960).
77. Bloch F., Phys. Rev., **93**, 944 (1954).
78. Royden V., Phys. Rev., **96**, 543 (1954).
79. Brossel J., Bitter F., Phys. Rev., **86**, 308 (1952).
80. Carver T. R., Slichter C. P., Phys. Rev., **92**, 212 (1953).
81. Bloom A. L., Shoolery J. N., Phys. Rev., **97**, 1261 (1955).
82. Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P., J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
83. Pople J. A., Mol. Phys., **1**, 168 (1958).
84. Shoolery J. N., Discuss. Faraday Soc., **19**, 215 (1955).
85. Baldeschwieler J. D., Randall E. W., Chem. Rev., **63**, 81 (1963).
86. Freeman R., Mol. Phys., **3**, 435 (1960).
87. Elleman D. D., Manatt S. L., J. Chem. Phys., **36**, 2346 (1962).
88. Turner D. W., J. Chem. Soc., **1962**, 847.
89. Freeman R., Whiffen D. H., Proc. Phys. Soc., **79**, 794 (1962).
90. Overhauser A. W., Phys. Rev., **92**, 411 (1953).
91. Korringa J., Phys. Rev., **94**, 1388 (1954).
92. Tomita K., Prog. Theor. Phys., **20**, 743 (1958).
93. Piette L. H., Ray J. D., Ogg R. A., J. Mol. Spect., **2**, 66 (1958).
94. Alexakos L. G., Cornwell C. D., Rev. Sci. Instruments, **34**, 790 (1963).
95. Klein M. P., Barton G. W., Rev. Sci. Instruments, **34**, 754 (1963).
96. Paulsen P. J., Cooke W. D., Anal. Chem., **36**, 1713 (1964).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

97. Weaver H. E., Phys. Rev., **89**, 923 (1953).
98. Декабрун Л. Л., Степанянц А. У., Утянская Э. З., Букалов Ю. Е., в сб. «Труды Всесоюзного совещания по парамагнитному резонансу», Казань, 1960, стр. 129.
99. Самитов Ю. Ю., ПТЭ, № 5, 100 (1961).
100. Декабрун Л. Л., Электроника спектроскопических устройств, Росвуиздат, М., 1966.
101. Декабрун Л. Л., Мкртчян А. Р., Изв. АН Арм. ССР, **18**, № 1 (1965), № 4, 106 (1965).
102. Карасик В. Р., Физика и техника сильных магнитных полей, изд. «Наука», М., 1964.
103. Sauzade M., L'onde électrique, **45**, 946 (1965).
104. Декабрун Л. Л., Мкртчян А. Р., ДАН Арм. ССР, **34**, 171 (1964).
105. Декабрун Л. Л., Автоматика и телемеханика, **21**, № 1, 106 (1960).
106. Elleman D. D., Manatt S. L., Pearce C. D., J. Chem. Phys., **42**, 650 (1965).
107. Golay M. J., Rev. Sci. Instruments, **29**, 313 (1958).
108. Фролов В. В., Коляхова И. А., Вест. ЛГУ, № 4, 59 (1963).
109. Pound R. V., Freeman R., Rev. Sci. Instruments, **31**, 96 (1960).
110. Frischleder H., Arch. sci., **14**, fasc. spéc., 295 (1961).
111. Baker E. B., J. Chem. Phys., **37**, 911 (1962).
112. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962).

113. Липпмаа Э. Т., Сюгис А. Ю., Труды ТПИ, сб. VIII, A195, 59 (1962); Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, 14, 129 (1965).
114. Липпмаа Э. Т., Труды ТПИ, сб. VIII, A195, 65 (1962).
115. Липпмаа Э. Т., Сюгис А. Ю., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, 16, № 1 (1967).
116. Липпмаа Э. Т., Труды ТПИ, сб. VIII, A195, 51 (1962).
117. Липпмаа Э. Т., Труды ТПИ, сб. VIII, A195, 79 (1962).
118. Nelson N. F., швейц. пат. 360824 (30/IV 1962).
119. Гвоздовер С. Д., Иевская Н. М., ЖЭТФ, 25, 435 (1953).
120. Афанасьев В. А., Быстров В. Ф., Декабрун Л. Л., Книльянов Ю. Н., Степанянц А. У., Заводск. лаб., № 1, 102 (1962); «Передовой научно-технический опыт», тема 37, вып. 1, ГОСИНТИ, М., 1962.
121. Быстров В. Ф., Диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1964.
122. Бородин П. М., Свентицкий Е. Н., в сб. «Ядерный магнитный резонанс», вып. 1, изд. ЛГУ, Л., 1965, стр. 114.
123. Быстров В. Ф., Декабрун Л. Л., Книльянов Ю. Н., Степанянц А. У., Утянская Э. З., ПТЭ, № 1, 122 (1961); «Физические проблемы спектроскопии», сб. 151, изд. АН СССР, М., 1963.
124. Любимов А. Н., Вареник А. Ф., Федин Э. И., Ж. структ. хим., 4, 919 (1963).
125. Любимов А. Н., Вареник А. Ф., Кессених А. В., Ж. структ. хим., 7, 695 (1966).
126. Иевская Н. М., Умарходжаев Р. М., Сб. трудов Всесоюзного совещания по парамагнитному резонансу, Казань, 1960, стр. 137; Вестн. МГУ, сер. физ. и астроном., № 6, 3 (1960).
127. Anderson H. L., Phys. Rev., 76, 1460 (1949).
128. Владимирский К. В., Лабзов Б. А., ПТЭ, № 4, 59 (1961); Nucl. Instr. and Methods, 14, 94 (1961).
129. Константинов Ю. С., ПТЭ, № 3, 61 (1957).
130. Липпмаа Э. Т., Сюгис А. Ю., Труды ТПИ, сб. VIII, A195, 83 (1962).
131. Декабрун Л. Л., Книльянов Ю. Н., ПТЭ, № 2, 72 (1964).
132. Klein M. P., Barton G. W., Jr., Rev. Sci. Instruments, 34, 754 (1963).
133. Laszlo P., Schleuer P. von R., J. Am. Chem. Soc., 85, 2017 (1963).
134. Jardetzky O., Wade N. G., Fischer J. J., Nature, 197, 183 (1963).
135. Primas H., Arndt R., Ernst R., Z. Instrum. Kunde, 68, 55 (1960).
136. Mayo R. E., Goldstein J. H., Rev. Sci. Instruments, 35, 1231 (1964).
137. Brown S. E., Maguire D. A., Perrin D. D., Chem. and Ind., 1974 (1965).
138. Dehlisen D. H., Robertson A. V., Austr. J. Chem., 19, 269 (1966).
139. Huck P. J., Homer J., Chem. and Ind., 1488 (1966).
140. Владимирский К. В., ЖЭТФ, 33, 529 (1957).
141. Паст Я., Липпмаа Э. Т., Оливсон А., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, 14, 308 (1965).
142. Липпмаа Э. Т., Паст Я., Оливсон А., Салувере Т., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, 15, 58 (1966).
143. Липпмаа Э. Т., Паст Я., Пускар Ю., Алла М., Сюгис Ю., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, 15, 51 (1966).
144. Липпмаа Э. Т., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, 14, 125 (1965).
145. Быстров В. Ф., Степанянц А. У., в сб. «Квантовая химия и радиоспектроскопия в структурном анализе», изд. «Наука», М., 1967.
146. Самитов Ю. Ю., в сб. «Некоторые вопросы органической химии», изд. КГУ, Казань, 1964, стр. 182.
147. ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, изд. «Мир», М., 1964, стр. 330.
148. Афанасьев В. А., Декабрун Л. Л., Автоматика и телемеханика, № 4, 111 (1967).

Экспериментальные методы

В гл. 6 было дано подробное описание аппаратуры, применяемой в спектроскопии ЯМР высокого разрешения. До сих пор, однако, не говорилось об общей методике получения ЯМР-спектра исследуемого образца. В этой главе подробно и последовательно рассматривается весь процесс исследования, начиная от приготовления образца и кончая записью спектра. Полный анализ спектра сводится обычно к определению химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, но при более подробном исследовании может возникнуть необходимость в измерении относительной интенсивности линий и их ширины.

7.1. Приготовление образца

Наилучшие результаты обычно дает изучение образцов, сильно разбавленных в инертном растворителе, например в четыреххлористом углероде или циклогексане, поскольку при этом можно пренебречь межмолекулярным влиянием на величину химического сдвига. Спектральные данные, определенные в этих условиях, более надежны и представляют большую ценность для теории, чем полученные при исследовании чистых жидкостей. Тем не менее не следует совершенно пренебрегать исследованием чистых жидкостей при комнатной температуре, поскольку в этом случае по крайней мере мы имеем дело с воспроизводимыми стандартными условиями. Исследуемое вещество должно быть подвижной жидкостью или газом, иначе неполное усреднение непосредственного диполь-дипольного взаимодействия приводит к уширению линий и не позволяет достигнуть максимального разрешения.

Чтобы получить спектр высокого разрешения твердых веществ, эти вещества необходимо путем растворения или плавления перевести в жидкое подвижное состояние. Причем важно, чтобы жидкость не была мутной, так как присутствие твердых частичек в суспензии может вызвать уширение линий вследствие анизотропного усреднения неоднородностей поля при вращении образца. Поликристаллические твердые вещества могут дать сравнительно узкие линии при вращении образца относительно оси, образующей с направлением постоянного магнитного поля угол $54^{\circ}44'$ [1—4]. Частота вращения при этом должна быть больше статической ширины линии, выраженной в частотных единицах. С помощью этого метода в спектре ЯМР- P^{31} пентахлорида фосфора были обнаружены две линии, соответствующие ионам PCl_4^+ и PCl_5 с относительным сдвигом, равным 377 м. д.

7.1.1. Газы

Спектр ЯМР газа при нормальной температуре и давлении совпадает со спектром изолированной молекулы, поскольку при этом все межмолекулярные воздействия на химический сдвиг пренебрежимо малы (см. разд. 3.10). Хими-

ческие сдвиги, измеренные в газообразных образцах, до некоторой степени зависят от температуры и давления, однако для протонов этот эффект очень мал [5]. Эванс [6] заметил, что химический сдвиг резонанса фтора в газообразном тетрафторметане зависит от давления: при увеличении давления на 1 атм сигнал смещается в сторону слабого поля на $1,15 \pm 0,15$ м. д. Тем не менее эта величина также очень мала по сравнению с химическими сдвигами, наблюдаемыми обычно во фторсодержащих соединениях.

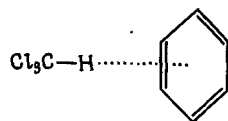
7.1.2. Жидкости

В случае вязких жидкостей необходимо разбавление или повышение температуры образца, последнее особенно важно для высокомолекулярных соединений, которые даже в виде разбавленных растворов могут быть очень вязкими. Например, для 10%-ного (вес.%) раствора полиметилметакрилата в хлороформе получить спектр с хорошим разрешением удастся только при температуре не менее 90° [7], так как при комнатной температуре этот раствор имеет слишком большую вязкость. На химические сдвиги в спектрах жидких образцов большое влияние могут оказывать концентрация раствора и температура в результате сильных межмолекулярных взаимодействий (см. разд. 3.10 и 10.39). Поэтому, чтобы получить спектр, характеризующий отдельную молекулу, необходимо применять разбавленный раствор вещества в инертном растворителе. Для исследования ЯМР идеальным является такой растворитель, который совершенно не взаимодействует с исследуемым веществом и обладает хорошими магнитными характеристиками, т. е. магнитно и электрически изотропен. Существенно также, чтобы спектр растворителя не накладывался на спектр исследуемого растворенного вещества. В этом смысле при исследовании протонных спектров могут быть полезными дейтерированные растворители. Например, для органических соединений с высоким молекулярным весом в качестве растворителя широко используется CDCl_3 . Кроме того, при исследовании протонного резонанса можно применять такие инертные изотропные растворители, как четыреххлористый углерод, тетраметилсилан (ТМС) и циклогексан. При исследовании ЯМР фтора удобным растворителем служит фтортрихлорметан; этот растворитель, хотя не инертен и не изотропен, все же дает малые дополнительные сдвиги по сравнению с химическими сдвигами, наблюдаемыми обычно для фтора [6, 8].

Конечно, желательно, чтобы образец был растворим в каком-либо из инертных растворителей; однако часто это неосуществимо, и поэтому приходится пользоваться менее подходящими растворителями. Перейдем к рассмотрению влияния некоторых типичных растворителей на поляризуемые соединения. Следует помнить, что специфическое влияние этих растворителей препятствует непосредственному сравнению химических сдвигов, полученных при исследовании вещества в разных растворителях.

Вода. С особой осторожностью следует относиться к спектральным данным, полученным для водных растворов исследуемых соединений. Помимо того, что вода способна образовывать сильные водородные связи, она может вступать в реакции обмена с атомами водорода или гидроксильными группами растворенного в ней вещества. Обмен может изменить величины химических сдвигов и привести к исчезновению мультиплетной структуры отдельных линий. В спектре ЯМР чистого этилового спирта линия гидроксильного протона представляет собой триплет с отношением интенсивностей 1 : 2 : 1, который при разбавлении спирта водой превращается в синглет. Химический сдвиг этого синглета сильно зависит от концентрации раствора. Наличие обмена с определенной группой протонов в образце можно определить по уменьшению интенсивности соответствующей резонансной линии при разбавлении образца тяжелой водой.

Ароматические растворители. Ароматическим соединениям не свойственно комплексообразование, однако бензол и другие ароматические молекулы часто значительно изменяют химические сдвиги полярных веществ из-за большой диамагнитной анизотропии, обусловленной наведенными кольцевыми токами (см. разд. 3.8). Если образование слабого комплекса приводит к появлению преимущественной взаимной ориентации молекул растворителя и исследуемого вещества, то происходит смещение резонансной линии относительно ее положения в растворе, в котором комплексообразование отсутствует. В зависимости от природы комплекса линия может смещаться как в сильное, так и в слабое поле. Так, например, сигнал протонного резонанса хлороформа смещается на 1,5 м.д. в сторону сильного поля при переходе от чистого хлороформа к 5%-ному раствору в бензоле [9]. Это объясняется тем, что молекулы в комплексе ориентируются как показано ниже:



Магнитное поле, действующее на протон в хлороформе, в этом случае ослабляется наведенным полем, обусловленным диамагнитными кольцевыми токами в молекуле бензола. Комплексы такого типа образуются теми молекулами, которые обладают некоторой поляризацией заряда на атоме водорода. В табл. 7.1

Таблица 7.1

СДВИГИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ РАСТВОРЕНИЕМ В БЕНЗОЛЕ

Растворенное вещество	Значения сдвигов ^a
Хлороформ	+1,35
Хлористый пропаргил (ацетиленовый протон)	+0,31
Бромистый винил $\begin{array}{c} \text{(B)H} \quad \text{H(A)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{(C)H} \quad \text{Br} \end{array}$	+0,86(A), +0,88(B), +0,75(C)
<i>n</i> -Метилнитробензол $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{H} \quad \text{H(A)} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H(B)} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+0,57(A); +0,96(B)

^a Приведены значения разностей между химическими сдвигами, экстраполированными к бесконечному разбавлению в бензоле и в инертном растворителе.

приведены для некоторых типичных соединений значения химических сдвигов, возникающих при переходе от инертного растворителя к бензолу.

Замещенные бензолы оказывают аналогичное действие на химические сдвиги растворенных веществ, т. е. сигнал протонного резонанса смещается также в сторону сильного поля. Но если заместитель сам по себе обладает

сильной способностью к комплексообразованию, то может наблюдаться сдвиг в сторону слабого поля. Например, для хлористого пропаргила $\text{ClCH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$ [10] сдвиг резонансного сигнала ацетиленового протона изменяется на 0,71 м. д., если в качестве растворителя вместо циклогексана использовать нитробензол. Это связано с образованием комплекса нитрогруппы с молекулой хлористого пропаргила.

Пиридин. Пиридин оказался удобным растворителем при исследовании ЯМР полярных стероидов [11]. Из-за специфических взаимодействий между пиридином и стероидами большие анизотропные кольцевые токи пиридина в разной степени влияют на химические сдвиги протонов стероидов. Это обстоятельство может принести пользу при расшифровке спектров, содержащих наложенные друг на друга резонансные линии. Например, спектр протонного резонанса 4,4,17 α -триметил-17- β -окси- Δ^5 -андростенона-3, растворенного в дейтерохлороформе, содержит только две линии, относящиеся к метильным группам; растворив это вещество в пиридине, можно наблюдать отдельные линии для каждой из пяти метильных групп. Следует заметить, что спектр самого пиридина совершенно не перекрывается со спектрами стероидов.

Трифторуксусная кислота. При исследовании спектров ЯМР аминокислот и пептидов в качестве растворителя удобнее применять не воду [13, 14], а трифторуксусную кислоту [12]. Для этих соединений трифторуксусная кислота служит прекрасным растворителем и по сравнению с водой имеет еще то преимущество, что в достаточной степени растворяет ТМС, используемый в качестве внутреннего эталона.

Порфирины [15] были исследованы как в трифторуксусной, так и в дейтеротрифторуксусной кислотах, которые в данном случае были использованы не только как растворители, но и как сильные кислоты.

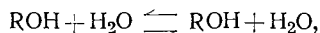
Недостаток этого растворителя состоит в том, что он вызывает некоторое уширение резонансных линий.

Жидкий сернистый ангидрид. Этот растворитель удобен для многих органических соединений. Его преимуществом является то, что он не содержит в своем составе водорода. Сернистый ангидрид можно сохранить в жидком состоянии при комнатной температуре, если использовать ампулы с завинчивающимися пробками, описанные в разд. 7.3.6.

Ацетон и нитрометан. Эти и все другие донорные молекулы образуют специфические комплексы с молекулами, обладающими электроноакцепторными свойствами; во всех случаях резонансный сигнал от растворенного вещества смещается в сторону слабого поля, причем величина смещения зависит от прочности комплекса.

7.1.3. Влияние примесей

Большое количество примесей в образце может затруднить расшифровку спектра: однако содержание диамагнитных примесей до 5% обычно допустимо. Необходимо удалять те примеси, которые взаимодействуют с исследуемым веществом и принимают участие в химическом обмене. Так, даже малые количества воды могут оказать заметное влияние на величину химических сдвигов, вступая в реакцию протонного обмена типа:



а следы кислот и оснований могут выступить в качестве катализаторов обменного процесса. Более подробно реакции обмена обсуждаются в гл. 9.

Из образца необходимо удалить даже малые количества парамагнитных веществ, так как они могут сильно повлиять на время спин-решеточной релаксации (см. разд. 2.6.1). Поскольку магнетон Бора приблизительно в 10^3 раз больше ядерного магнетона, парамагнитная примесь порядка 10^{-6} моля может

существенно уменьшить T_1 . Большие количества парамагнитных примесей могут настолько понизить T_1 , что уширение линий будет препятствовать наблюдению мультиплетной структуры. Но в тех случаях, когда T_1 слишком велико, можно ввести небольшие добавки (следы) парамагнитных соединений. Так, например, при исследовании резонанса ядер P^{31} и C^{13} парамагнитные вещества часто вводят в образец специально для того, чтобы иметь возможность работать при более высоких уровнях радиочастотной мощности, не вызывая насыщения [16].

В образцах, не подвергнутых обезгаживанию, всегда присутствует растворенный кислород; он, хотя и парамагнитен, мало влияет на величину химических сдвигов. Чтобы избавиться от уширения линий в стандартных образцах, используемых для проверки разрешающей способности спектрометра, обезгаживание в вакууме проводить необходимо.

7.2. Эталонные соединения

Поскольку определить абсолютные значения постоянных экранирования невозможно (см. разд. 3.1), все химические сдвиги измеряют относительно опорной резонансной линии (для соответствующего ядра) эталонного соединения. Это соединение либо добавляют непосредственно к исследуемому веществу (*внутренний эталон*), либо помещают в отдельную ампулу (*внешний эталон*).

7.2.1. Внешние эталоны

При измерении сдвигов относительно внешнего эталона нужно ввести поправку, учитывающую разность объемных диамагнитных восприимчивостей эталонного и исследуемого образцов (см. разд. 3.3). Эта операция сопряжена с некоторыми трудностями. Для цилиндрических образцов величина химического сдвига после введения поправки определяется выражением

$$\delta_{\text{испр}} = \delta_{\text{набл}} + \left(\frac{2\pi}{3}\right) \Delta\chi, \quad (7.1)$$

где $\Delta\chi = \chi_{\text{эт}} - \chi_{\text{об}}$ представляет собой разность объемных восприимчивостей эталона и образца. Ботнер-Бай и Глик [18, 19] показали, что для некоторых систем поправки, найденные эмпирически, на 20—30% превышают теоретическое значение $(2\pi/3)\Delta\chi$. Если исследуемый и эталонный образцы помещены в ампулы сферической формы, то поправку на объемную восприимчивость можно не вводить; к сожалению, сферические ампулы правильной формы нелегко изготовить. Во многих случаях метод внешнего эталонирования применить нельзя, так как сама формула для определения поправочного коэффициента недостаточно надежна и, кроме того, точность, с которой определяется величина поправки, целиком зависит от измеренных значений объемной восприимчивости. В тех случаях, когда без внешнего эталона обойтись нельзя, удобнее всего использовать прецизионную коаксиальную ампулу. Эталонный образец обычно помещают в центральную капиллярную трубку, а исследуемый — во внешнюю кольцеобразную область коаксиальной ампулы. Циммерман и Фостер [20] исследовали практическую применимость этого метода и показали, что с его помощью можно получать точные и воспроизводимые результаты, если образец электрически и магнитно изотропен. К достоинствам метода внешнего эталонирования относится то, что при его использовании исследуемый образец не загрязняется. Этот метод часто используется при исследованиях не только протонов, но и других ядер, для которых поправками на объемную восприимчивость часто можно пренебречь.

Значения $\Delta\chi$ можно определить с помощью таблиц, приведенных в приложении VIII. Объемные восприимчивости можно измерить, воспользовавшись спектрометром ЯМР высокого разрешения и применяя метод, разработанный Фраем и Бернштейном [21]. На рис. 7.1 показано экспериментальное устройство, используемое в этом методе. Две небольшие ампулы с эталонным веществом, сферическая и цилиндрическая, помещены в обычную вращающуюся ампулу спектрометра с внешним диаметром 5 мм; причем сферическая ампула находится в центре приемной катушки. Резонансный спектр эталонного соединения (R), содержащегося в двух пробных ампулах, состоит из двух узких линий. Сдвиг между этими линиями линейно зависит от объемной восприимчивости образца (S), содержащегося в обычной ампуле, и определяется соотношением

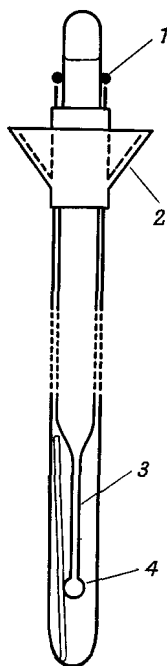
$$\delta_{\text{цил}}(R) - \delta_{\text{сф}}(R) = [g_{\text{цил}} - g_{\text{сф}}] [\chi_v(R) - \chi_v(S)], \quad (7.2)$$

где δ — химический сдвиг; χ_v — объемная восприимчивость в единицах СГСЭ; g — константа, зависящая от формы поверхности раздела между образцом и эталоном, но не зависящая от формы внешней ампулы. В идеальном случае $[g_{\text{цил}} - g_{\text{сф}}]$ равно $2\pi/3$, но в действительности эта величина должна быть определена с помощью калибровки, проводимой с использованием жидкости с известной объемной восприимчивостью. Некоторые значения объемных восприимчивостей, полученные этим методом, приведены в табл. 7.2. Точность измерений сравнима с точностью, которую дают классические методы.

Ли, Скраггс и Беккер [22], Дуглас и Фраттиелло [43] также предложили метод определения диамагнитных восприимчивостей с помощью спектрометра ЯМР. Они использовали более простую ампулу, чем та, которая была описана выше. По предложенному ими методу сначала записывается спектр образца, содержащегося в центральной трубке коаксиальной ампулы; кольцевая часть при этом заполнена бензолом, используемым в качестве внешнего эталона. Затем то же устройство используется для измерения восприимчивости. С этой целью уже без вращения образца записывают две линии от бензола во внешнем кольцеобразном объеме ампулы. Расстояние между этими линиями линейно зависит от объемной восприимчивости жидкости, находящейся в центральной трубке, и определяется соотношением (n выражено в герцах) [43]

$$n = 4\pi\nu_0 [(\chi_1 - \chi_2)(a/r)^2 + (\chi_2 - \chi_3)(b/r)^2] (2\pi), \quad (7.3)$$

где ν_0 — фиксированная частота генератора спектрометра; a и b — внутренний и внешний радиусы стеклянной центральной трубки; r — средний радиус кольца; χ_1 , χ_2 и χ_3 — объемные восприимчивости жидкости во внутренней трубке, стекла и жидкости в кольцеобразной области (в данном случае бензола) соответственно. При точном изготовлении трубок значения a , b и r постоянны. Построив график зависимости n от известных объемных восприимчивостей воды, четыреххлористого углерода, циклогексана и метилового спирта, можно затем использовать его для определения восприимчивостей образцов. Если численный коэффициент, зависящий от формы образца, принять равным $2\pi/3$,



Р и с. 7.1. Ампула с внешним диаметром 5 мм, содержащая сферический и цилиндрический эталонные образцы [21].

1 — уплотняющая кольцевая прокладка; 2 — найлоновый ротор турбинки; 3 — соединительный капилляр с внешним диаметром 0,5 мм; 4 — сфера с внешним диаметром 2,5 мм.

то точность метода лежит в пределах, требуемых при введении поправок в спектральные данные, т. е. составляет $\pm 0,004 \cdot 10^6$ ед. СГСЭ, что соответствует 0,5 μ на частоте 60 Мгц.

Таблица 7.2

ОБЪЕМНЫЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ
НЕКОТОРЫХ ОБЕЗГАЖЕННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ [21]

Соединение	χ_p , 10^6 ед. СГСЭ
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	-0,543
CH_3CN	-0,532
C_5H_{10}	-0,628
CS_2	-0,693
SiCl_4	-0,755
CH_3I	-0,938

С помощью спектрометра ЯМР высокого разрешения можно также определять парамагнитные восприимчивости [24].

Даже после введения поправок на диамагнитную восприимчивость измеренные значения химических сдвигов могут содержать заметную ошибку, обусловленную неточностями метода определения поправок. Поэтому при использовании внешнего эталона можно сравнить между собой химические сдвиги, полученные для ряда очень близких соединений, например геометрических изомеров, так как в этом случае диамагнитные восприимчивости можно считать неизменными.

Точный переход от значений химических сдвигов, измеренных относительно одного внешнего эталона, к значениям, измеренным относительно другого эталона, можно произвести в том случае, если введены поправки на разность объемных восприимчивостей этих эталонных соединений. В табл. 7.3

Таблица 7.3

ФОРМУЛЫ ПЕРЕХОДА^а ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ВНЕШНИХ ЭТАЛОНОВ [25]

Резонанс H^1

$$\begin{aligned}\delta_{\text{внешн}}^{\text{C}_6\text{H}_6} &= \delta_{\text{внешн}}^{\text{H}_2\text{O}} + 2,49 \\ \delta_{\text{внешн}}^{\text{C}_6\text{H}_6} &= \delta_{\text{внешн}}^{\text{Si}(\text{CH}_3)_4} + 7,27 \\ \delta_{\text{внешн}}^{\text{C}_6\text{H}_6} &= \delta_{\text{внешн}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}} + 5,83 \\ \delta_{\text{внешн}}^{\text{C}_6\text{H}_6} &= \delta_{\text{внешн}}^{\text{CH}_3\text{COCH}_3} + 5,18 \\ \delta_{\text{внешн}}^{\text{C}_6\text{H}_6} &= \delta_{\text{внешн}}^{\text{CHCl}_3} + 0,02 \\ \delta_{\text{внешн}}^{\text{C}_6\text{H}_6} &= \delta_{\text{внешн}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2} + 1,94\end{aligned}$$

Резонанс F^{19}

$$\begin{aligned}\delta_{\text{внешн}}^{\text{CF}_3\text{COOH}} &= \delta_{\text{внутр}}^{\text{CCl}_3\text{F}} - 78,6 \\ \delta_{\text{внешн}}^{\text{CF}_3\text{COOH}} &= \delta_{\text{внутр}}^{\text{C}_4\text{F}_8} + 61,49\end{aligned}$$

Резонанс C^{13}

$$\delta_{\text{внешн}}^{\text{CH}_3\text{COOH}} = \delta_{\text{внешн}}^{\text{C}_6\text{H}_6} + 50$$

^а Формулы перехода для протонного резонанса получены из разностей химических сдвигов, измеренных относительно ТМС, для различных соединений в разбавленных растворах в CCl_4 . Для перехода от $\delta_{\text{внешн}}$ к $\delta_{\text{внутр}}$ нужно ввести поправки на различие объемных восприимчивостей раствора и внешнего эталона. Приведенные здесь формулы не обязательно совпадают с использованными в тексте: предпочтение отдавалось значениям коэффициентов, приведенным в оригинальных статьях.

даны некоторые приближенные формулы для перехода от одних внешних эталонов к другим.

Влияние растворителей на положение резонансных линий фтора [26, 27] нельзя предсказать с помощью уравнения (7.1), даже если используются изотропные растворители. Глик и Эренсон [27] показали, что для 1,2-дибромтетрафторэтана величина отклонения от зависимости, определяемой формулой (7.1), пропорциональна поляризуемости растворителя. Они предположили, что межмолекулярное влияние на экранирование ядра F^{19} можно исключить путем экстраполяции к нулевой поляризуемости.

При исследовании резонанса фтора чаще всего в качестве внешнего эталона используют трифторуксусную кислоту. Химические сдвиги, измеренные относительно резонансной линии в этом соединении, как правило, указаны без поправок на различия в диамагнитных восприимчивостях образца и эталона. Хотя отклонения от формулы (7.1) могут достигать 1 м. д. даже для изотропных растворителей, они все-таки малы по сравнению с диапазоном химических сдвигов для ядер F^{19} (~ 200 м. д.).

7.2.2. Внутренние эталоны

Очевидное преимущество применения внутренних эталонов заключается в том, что при этом не нужно вводить поправок на различие в диамагнитных восприимчивостях, поскольку как исследуемое, так и эталонное соединения находятся в одинаковом окружении. Но при введении эталонного вещества образец загрязняется, и поэтому желательно использовать эталонные соединения, которые кипят при сравнительно низких температурах и могут быть легко удалены из образца перегонкой. Более серьезным недостатком внутренних эталонов является возможность их взаимодействия с исследуемым веществом, в результате чего может произойти смещение резонансных линий эталонного и исследуемого веществ. Поэтому важно, чтобы эталонное вещество было химически инертным, а также электрически и магнитно изотропным.

Протонный резонанс. При исследовании спектров протонного резонанса в качестве эталонов обычно применяют тетраметилсилан (ТМС) или циклогексан. Тетраметилсилан $Si(CH_3)_4$ — летучая жидкость с т. кип. 27° , электрически и магнитно изотропная, химически достаточно инертная и, по-видимому, совершенно не проявляющая способности к ассоциации с обычными веществами [28]. Магнитно эквивалентные метильные протоны дают одну узкую резонансную линию, которая по отношению к линиям почти всех других соединений смещена в сторону сильного поля. Химический сдвиг δ (м. д.) относительно тетраметилсилана определяется соотношением

$$\delta = 10^6 \left(\frac{H_{об} - H_{ТМС}}{H_{ТМС}} \right), \quad (7.4)$$

где $H_{об}$ и $H_{ТМС}$ — резонансные значения поля для образца и ТМС соответственно. Большинство значений δ , определенных таким образом, оказываются отрицательными; следует заметить, что в этой монографии повсюду используется именно такое определение¹⁾ δ . Тирс [28] предложил другую систему отсчета химических сдвигов, согласно которой химический сдвиг ТМС принимается равным $+10$ м. д., и потому большинство химических сдвигов для других веществ оказываются положительными. Сдвиги, измеренные для разбавленных растворов веществ в четыреххлористом углероде, обозначаемые τ [28], определяются следующим соотношением:

$$\tau = 10,000 + \delta. \quad (7.5)$$

¹⁾ Чтобы не иметь дела с отрицательными величинами химических сдвигов, в шкале δ обычно принимают

$$\delta = 10^6 \frac{H_{ТМС} - H_{об}}{H_{ТМС}}.$$

— Прим. ред.

В этой шкале почти для всех протонных резонансных линий τ имеет положительное значение; увеличение τ соответствует возрастанию экранирования. В табл. 7.4 проведено сравнение значений τ , полученных с использованием

Таблица 7.4

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ τ , ИЗМЕРЕННЫХ ОТНОСИТЕЛЬНО
ТМС, КОТОРЫЙ ИСПОЛЬЗОВАЛСЯ КАК ВНУТРЕННИЙ
И ВНЕШНИЙ ЭТАЛОН [28]

Соединение	τ (внешний эталон)	τ (внутренний эталон)
C_6H_6	2,74	$2,734 \pm 0,003$
$C_6H_5C_2H_5$	2,89	$2,888 \pm 0,002$
$(C_6H_5CH_2)_2$	2,89	$2,893 \pm 0,001$
$n-C_6H_4(CH_3)_2$	3,05	$3,053 \pm 0,003$
C_8H_8 (циклооктатетраен)	4,26	$4,309 \pm 0,004$
CH_3NO_3	5,69	$5,720 \pm 0,002$
$C_6H_5OCH_3$	6,31	$6,266 \pm 0,002$
CH_3OH	6,60	$6,622 \pm 0,002$
$(C_6H_5CH_2)_2$	7,13	$7,129 \pm 0,001$
$C_6H_5CH_2CH_3$	7,42	$7,382 \pm 0,003$
$C_6H_5CH_3$	7,67	$7,663 \pm 0,003$
$(CH_3CO)_2O$	7,81	$7,809 \pm 0,003$
CH_3I	7,81	$7,843 \pm 0,004$
CH_3COCH_3	7,91	$7,915 \pm 0,003$
CH_3COOH	7,90	$7,930 \pm 0,004$
CH_3CN	8,10	$8,026 \pm 0,002$
C_6H_{12}	8,51	$8,564 \pm 0,002$

ТМС в качестве как внутреннего, так и внешнего эталона [28]. В первом случае сдвиги измерялись в 5%-ных растворах в четыреххлористом углероде, во втором случае они были определены путем экстраполяции к бесконечному разбавлению, проведенной для двух или большего числа сдвигов, измеренных в том же растворителе при различных концентрациях.

Существуют некоторые данные [29], свидетельствующие о том, что на положение резонансной линии ТМС оказывает влияние взаимодействие с растворителем, однако эти смещения настолько незначительны ($\sim 0,025$ м. д.), что в большинстве случаев ими можно пренебречь. При особенно точных измерениях целесообразно ввести в образец второе эталонное соединение и контролировать смещение между сигналами от эталонов. Неизменность величины смещения будет указывать на то, что взаимодействие эталонных веществ с растворителем отсутствует. В качестве второго эталонного соединения удобно применять циклогексан, который дает одну линию поглощения со сдвигом $\tau = 8,564$; таким образом, при частоте 60 Мгц эта линия смещена в сторону слабого поля на 86,16 гц относительно линии ТМС. Это расстояние между линиями можно использовать при исследовании взаимодействия с растворителем.

Тетраметилсилан практически нерастворим в воде, поэтому при исследовании протонного резонанса в водных растворах необходимы другие эталонные соединения. Тирс [30] предложил использовать в качестве опорной линию протонного резонанса от метильных групп в натриевой соли 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфоновой кислоты $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SO_3^-Na^+$, для краткости называемой ДСС. Эту соль получают при добавлении бисульфита натрия к аллилтриметилсилану. ДСС устойчива в кислой среде и растворима в концентрированных растворах солей. Три сильно взаимодействующие мети-

леновые группы дают сложный мультиплет, который при 1%-ной концентрации соли неразличим на фоне шумов. Положение резонансной линии метильных протонов практически не зависит от природы растворителя и pH раствора. Сравнительные данные, приведенные в табл. 7.5, показывают, что химические

Таблица 7.5

СРАВНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ τ (ТМС КАК ВНУТРЕННИЙ ЭТАЛОН) И τ' (ДСС КАК ВНУТРЕННИЙ ЭТАЛОН), ИЗМЕРЕННЫХ В ОДИНАКОВЫХ РАСТВОРАХ [30]

Соединение	τ	τ'
CH_3COOH	7,934	7,945
CH_3OH	6,650	6,659
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ в CH_3OH	9,117	9,133
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	9,175	9,165
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ в $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	9,109	9,124
CH_3CN	8,023	8,022
CH_3NO_2	5,640	5,646
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	7,457	7,434

сдвиги τ' , определенные относительно резонансной линии метильных групп в ДСС, сдвиг которой принят за 10,000 м. д., совпадают со значениями сдвигов по шкале τ с точностью до 0,02 м. д.

Для исследования протонного резонанса в водных растворах в качестве внутренних эталонов оказались пригодными также ацетонитрил и диоксан [31]. Химические сдвиги, измеренные относительно этих соединений, могут быть приведены к значениям τ с помощью соотношений

$$\tau = \delta_{\text{ацетонитрил}} + 7,98$$

и

$$\tau = \delta_{\text{диоксан}} + 6,30,$$

где δ — химический сдвиг (м. д.), измеренный относительно эталонного соединения и вычисленный по формуле (7.4) ¹⁾.

Резонанс ядер фтора. Тирс [8] показал, что монофтортрихлорметан CCl_3F (т. кип. 24°) удобно применять в качестве и растворителя, и внутреннего эталона. Химический сдвиг линий образца относительно сигнала CCl_3F , используемого как внутренний эталон, определяется соотношением

$$\varphi^* = 10^6 \left(\frac{H_{\text{об}} - H_{\text{CCl}_3\text{F}}}{H_{\text{CCl}_3\text{F}}} \right). \quad (7.6)$$

Поскольку существует некоторая концентрационная зависимость φ^* , для точного сравнения значения сдвигов нужно экстраполировать к бесконечному разбавлению (в этом случае их обозначают φ). В табл. 7.6 приведены некоторые значения φ^* для соединений, растворенных в CCl_3F в различных концентрациях. По утверждению Эванса [6], химические сдвиги для ядер F^{19} , измеренные при бесконечном разбавлении в CCl_3F , заметно отличаются от сдвигов, полученных в газообразных образцах.

¹⁾ Тщательный анализ внутренних эталонов для водной среды при различных pH провели Абрагам и Томас [44]. Наиболее удобными признаны *трет*-бутиловый спирт (8,769 τ'), бромид тетраметиламмония (6,822 τ') и диоксан (6,257 τ').— *Прим. ред.*

Таблица 7.6

ЗНАЧЕНИЯ φ^* ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ [8]

Соединение	Концентрация в CCl_3F , об. %	φ^* , м. д.	Среднее отклонение	Соединение	Концентрация в CCl_3F , об. %	φ^* , м. д.	Среднее отклонение
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}$	5	-65,509	$\pm 0,005$	$\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$	5	+67,753	$\pm 0,006$
	20	-65,547	$\pm 0,006$		20	+67,762	$\pm 0,006$
CFBr_3	3	-7,384	$\pm 0,004$	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	5	+76,542	$\pm 0,005$
	20	-7,309	$\pm 0,002$		20	+76,552	$\pm 0,006$
	40	-7,231	$\pm 0,007$	CF_3CCl_3	3	+82,209	$\pm 0,002$
	60	-7,143	$\pm 0,003$		10	+82,220	$\pm 0,008$
	80	-7,052	$\pm 0,003$		40	+82,230	$\pm 0,009$
CF_2Br_2	2	-6,768	$\pm 0,002$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	10	+113,150	$\pm 0,002$
	10	-6,763	$\pm 0,004$		40	+113,231	$\pm 0,003$
	80	-6,768	$\pm 0,005$	$(\text{CF}_2\text{CCl}_2)_2$	2	+114,086	$\pm 0,009$
$\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$	10	+63,394	$\pm 0,005$		15	+114,086	$\pm 0,003$
	40	+63,373	$\pm 0,009$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$	10	+176,24	$\pm 0,02$
	80	+63,332	$\pm 0,007$		40	+176,240	$\pm 0,006$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	3	+63,719	$\pm 0,003$	<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{F}$	10	+219,017	$\pm 0,006$
	10	+63,651	$\pm 0,010$		40	+219,002	$\pm 0,013$
	20	+63,574	$\pm 0,005$				
	40	+63,385	$\pm 0,009$				

Тетрафторметан и шестифтористая сера как внутренние эталоны обладают идеальными характеристиками, однако их трудно использовать, так как при комнатной температуре они находятся в газообразном состоянии.

7.2.3. Тетраметилсилан как эталонное вещество для всех ядер

В 1961 г. Джекман [32] предложил метод, позволяющий получить значение химического сдвига для резонанса любого ядра относительно ТМС при условии, что образец содержит водород, взаимодействующий с этим ядром. В разд. 8.19.5 показано, как с помощью метода двойного резонанса можно получить точные значения химических сдвигов. Бальдешвилер [33] продемонстрировал, как можно определить величину химического сдвига для ядер N^{14} , взаимодействующих с протонами, наблюдая спектр протонного резонанса при одновременном облучении образца сильным радиочастотным полем на резонансной частоте ядер азота. Частота насыщающего поля синхронизуется с резонансной частотой протонов с помощью ряда умножителей и делителей частоты; окончательная настройка осуществляется с помощью звуковой модуляции. При использовании этого метода при частоте протонного резонанса, равной 40 Мгц, разность между резонансными частотами H^1 и N^{14} определяется с точностью до 1 гц. Если значение τ для протонов, взаимодействующих с ядром N^{14} , известно, то можно определить сдвиг резонансного сигнала ядра N^{14} относительно ТМС. Метод может быть применен к любым двум группам ядер, между которыми существует спин-спиновое взаимодействие.

7.2.4. Взаимное преобразование систем отсчета химических сдвигов

Для определения химических сдвигов первое время использовали различные внешние и внутренние эталоны. Поэтому часто возникает необходимость в переходе от одной системы отсчета химических сдвигов к другой.

Такая операция сопряжена с большими трудностями и, как правило, не дает возможности получить точные данные ввиду отсутствия необходимых сведений об эталоне и образце (концентрация раствора, степень влияния межмолекулярных взаимодействий, значения диамагнитных восприимчивостей, форма образца и т. п.).

Для внутренних эталонов переход от одной системы отсчета к другой будет точным только при условии, что оба эталонных вещества не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях и содержатся в образце в малых количествах, а также если преобразуемые химические сдвиги были экстраполированы к бесконечному разбавлению *в одном и том же растворителе*. Преобразованными значениями химических сдвигов в этом случае можно пользоваться только для растворов образцов в том же растворителе. Точное соответствие между сдвигами, измеренными относительно внутреннего и внешнего эталонов, установить невозможно.

7.3. Ампулы для образцов

Большинство спектрометров рассчитаны на работу с цилиндрическими ампулами, которые можно вращать с помощью воздушной турбинки. Для обычных исследований спектров протонного резонанса и резонанса фтора применяются стеклянные ампулы с внешним диаметром ~ 5 мм, внутренним диаметром 3 мм и длиной ~ 15 см. Объем образца обычно составляет 0,3 мл. Ампулы, предназначенные для вращения, должны быть правильной цилиндрической формы, а стенки их должны иметь одинаковую толщину. В некоторых спектрометрах для получения плавного, без вибраций вращения нижний конец ампулы с образцом опирают на нейлоновый подпятник. При этом существенно, чтобы нижний конец ампулы имел симметричную форму и был либо сферическим, либо коническим. Ампулы удовлетворительного качества можно изготовить в лабораторных условиях. Если необходимо получить максимальное отношение сигнала к шуму, следует использовать прецизионные тонкостенные ампулы.

7.3.1. Коаксиальные ампулы

Для измерений с внешним эталоном удобно применять тщательно изготовленные коаксиальные ампулы; в центральной капиллярной трубке такой ампулы находится эталонное вещество, а в кольцеобразном пространстве — исследуемый образец. Циммерман и Фостер [20] рассмотрели влияние дефектов коаксиальной ампулы на химический сдвиг. Коаксиальные ампулы можно изготовить в лаборатории [34]. Менее удовлетворительные результаты дает использование тонкостенной капиллярной трубки с эталонным веществом, которая вставляется в обычную ампулу с образцом. Когда химический сдвиг между сигналами эталонного и исследуемого образцов достаточно велик, эти образцы можно поместить в отдельные стандартные ампулы, которые в процессе измерений надо менять местами, чтобы исключить систематическую ошибку.

7.3.2. Сферические ампулы

При обсуждении внешних эталонов отмечалось (см. разд. 7.2.1), что в тех случаях, когда образец и эталон находятся в сферических ампулах, нет необходимости вводить поправку на различие в объемных восприимчивостях. Стеклянные ампулы очень правильной сферической формы изготовить трудно, а любое отклонение от идеальной симметрии приводит к дополнительному экранированию, обусловленному действием диамагнитной восприимчивости. Ампулами сферической формы снабжен спектрометр фирмы «Grüb, Täuber».

Ампулы, разработанные Фраем и Бернстейном [21] (показанные на рис. 7.1), можно использовать как сферические ампулы. Шписеcki и Шнейдер [16] сконструировали сферические ампулы с большим коэффициентом заполнения, пригодные для исследования спектров ЯМР-С¹³. На рис. 7.2 представлена система, состоящая из двух concentрических тонкостенных сфер 2 и 5, причем меньшую из них емкостью 0,2 мл заполняют эталонным соединением. Объем внешней сферы 1,5 мл. Приемная катушка датчика смонтирована на внешней стороне основной цилиндрической трубки и охватывает оба шарика.

Ричардс [35] предложил для изготовления сферических объемов использовать желатин. Цилиндрическую ампулу заполняют насыщенным при 50° водным раствором желатины и затем с помощью шприца образец вводят таким образом, чтобы он находился в центре приемной катушки. Затем ампулу с образцом вращают до тех пор, пока желатина не затвердеет; при этом образец принимает форму сферы. Но применять этот метод можно только в тех случаях, когда образец не смешивается с водой.

7.3.3. Ампулы с большим коэффициентом заполнения

При исследовании ядер иных элементов, чем фтор или водород, часто возникает необходимость в повышении чувствительности спектрометра увеличением размеров образца. Это достигается путем увеличения диаметра ампулы с образцом и использования приемных катушек большего размера. Поскольку обеспечить вращение больших ампул затруднительно, измерения обычно проводят с неподвижным образцом, что приводит к уменьшению разрешающей способности спектрометра. На рис. 7.2 показана конструкция ампулы большого объема, которая позволяет применить вращение образца. Вращение большой ампулы при очень высоком коэффициенте усиления по высокой частоте вызывает изменения связи между генератором и приемником, достаточные, чтобы создать перегрузку детектора. Применяя фазочувствительный детектор, способный отфильтровать сигналы, имеющие частоту вращения ампулы, можно избавиться от этого нежелательного эффекта.

Применяя ампулы с очень тонкими стенками или установив приемную катушку внутри ампулы с образцом, можно увеличить фактор заполнения. Отношение сигнала к шуму можно повысить также, увеличив число витков в приемной катушке. Но следует помнить, что повышение чувствительности путем увеличения размеров образца или приемной катушки приводит к ухудшению разрешающей способности спектрометра.

7.3.4. Ампулы с малым объемом

Несмотря на то, что в области приемной катушки находится всего лишь около 5 мм длины образца, во многих спектрометрах для удовлетворительного заполнения объема приемной катушки высота столба жидкости в ампуле должна составлять приблизительно 2 см. Это необходимо в связи с образова-

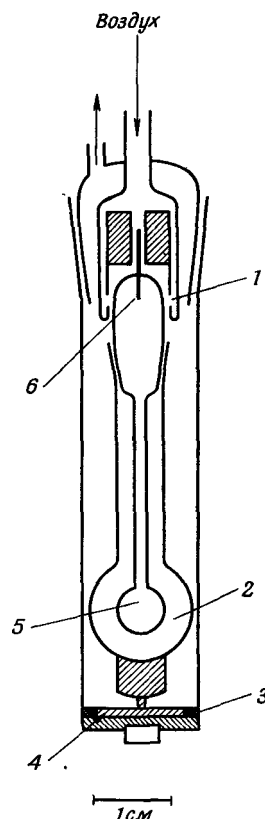
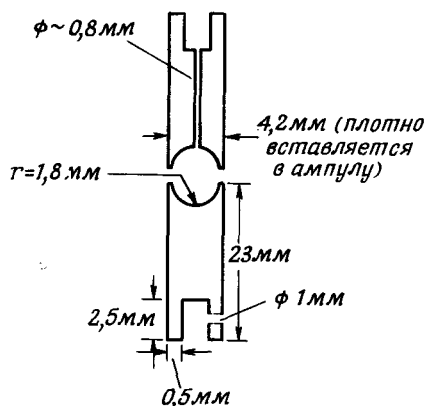


Рис. 7.2. Сферическая ампула с большим коэффициентом заполнения [16].

1 — сопла турбинки; 2 — внешняя сфера для образца; 3 — кольцо из тефлона; 4 — бакелитовый подпятник; 5 — внутренняя сфера для эталонной жидкости; 6 — вольфрамовая проволока диаметром 0,025 мм.

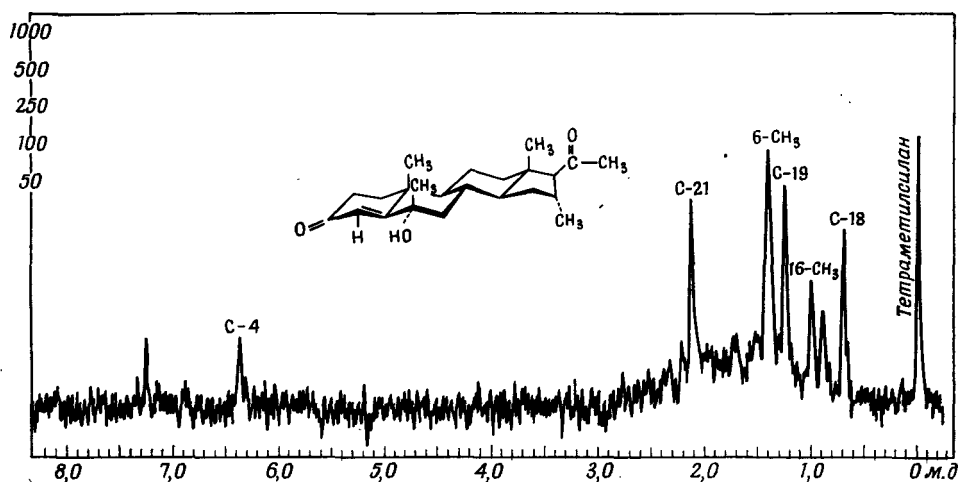
нием на поверхности жидкости воронкообразного углубления при вращении ампулы. Если исследуемое вещество имеется лишь в небольших количествах, то требуемый объем образца можно уменьшить, максимально сократив мерт-



Р и с. 7.3. Нйлоновые вкладыши, применяемые для уменьшения объема обычной ампулы [36].

вое пространство с помощью наилоновых или тефлоновых вкладышей или применяя ампулы, нижняя часть которых сделана из сплошного стекла. Заключив образец между двумя вкладышами (верхним и нижним), можно избавиться от воронки, которая возникает на поверхности жидкости при вращении. Таким способом можно уменьшить необходимую высоту столба жидкости до 5 мм. Однако разрешение в этом случае ухудшается, поскольку скачкообразное изменение восприимчивости на границах с вкладышами приводит к тому, что ядра в верхней и нижней частях образца находятся в менее однородном поле. Шулеры [36] преодолел эту трудность, поместив образец между двумя наилоновыми вкладышами, в торцах которых сделаны углубления в виде полусферы (см. рис. 7.3).

Верхний вкладыш имеет тонкий канал, просверленный в направлении его продольной оси и предназначенный для заполнения образцом сферической полости. Объем сферической полости между вкладышами составляет 25 мкл, т. е. равен лишь одной трети объема приемной



Р и с. 7.4. Спектр протонного резонанса 6β,16α-диметил-6α-оксипрогестерона в 25 мкл с CDCl_3 , содержащего ТМС (линия от ТМС расположена в начале шкалы), на частоте 60 Мгц [36].

катушки, но при данном количестве образца этот объем используется наиболее эффективно. На рис. 7.4 показан спектр протонного резонанса 6β,16α-диметил-6α-оксипрогестерона, полученный на частоте 60 Мгц для образца весом 560 мкг, растворенного в дейтерохлороформе. Если располагают большими количествами исследуемого вещества, то объем полости можно увеличить, слегка раздвинув вкладыши.

7.3.5. Ампулы для измерений при различных температурах

Часто бывает необходимо наблюдать спектры ЯМР при различных температурах; некоторые устройства, применяемые для термостатирования образца, описаны в разд. 6.3.1. Если образец представляет собой раствор, то рекомендуется по возможности уменьшить незаполненное пространство над ним, иначе при изменении температуры будет изменяться концентрация раствора. Целесообразно также исследовать образцы как можно меньшего объема, так как чем больше длина образца, тем больше продольный градиент температуры. Петракис и Седерхолм [37] при исследовании температурных изменений химических сдвигов для газообразных веществ ограничили объем ампулы, запаяв ее как раз у верхнего конца приемной катушки, но сохранив верхнюю часть ампулы для вращения.

При работе с газами или летучими жидкостями повышение температуры может привести к значительному увеличению давления внутри ампулы. Обычная ампула из боросиликатного стекла, имеющая внешний диаметр 5 мм и толщину стенок 1 мм, способна выдерживать давления до 60 атм [6]. Для работы при высоких давлениях можно ослабить закрытый конец ампулы таким образом, чтобы он выполнял функции предохранительного клапана.

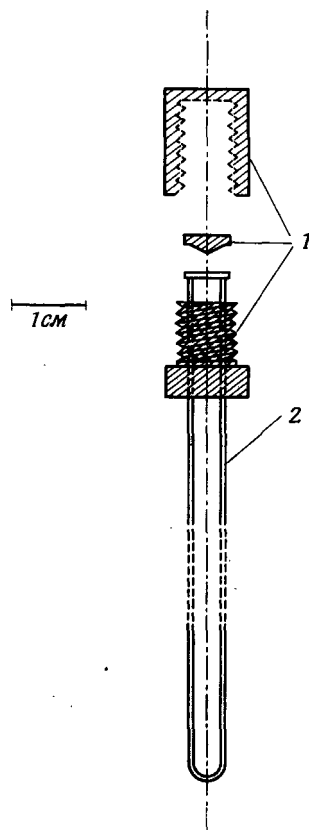
7.3.6. Герметизация ампул

Применяя литые полиэтиленовые пробки, можно обеспечить временную герметизацию ампулы. Уплотнения такого типа полезны при работе с дорогими прецизионными ампулами, предназначенными для многократного использования. Более сложное временное уплотнение показано на рис. 7.5. Оно состоит из трех деталей, аккуратно выточенных из инертного пластика, например из тефлона. Форму обычной ампулы нужно несколько изменить, сделав фланец на ее открытом конце. Это приспособление обеспечивает хорошую герметичность ампулы, поскольку позволяет сохранять жидкий сернистый ангидрид при комнатной температуре в течение практически неограниченного времени. При тщательном изготовлении уплотнения можно добиться хорошего (без биений) вращения ампулы.

Совершенно недопустимы и очень опасны попытки наполнить и запаять ампулу, просто погрузив открытую ампулу в жидкий азот, поскольку при нагревании до комнатной температуры кислород, сконденсировавшийся в ампуле, может вызвать сильный взрыв.

7.4. Регистрация спектра

В этом разделе обсуждаются факторы, которые необходимо учитывать для того, чтобы получить наилучшую разрешающую способность спектрометра.



Р и с. 7.5. Завинчивающаяся пробка для временной герметизации ампул.

1 — тефлон; 2 — стеклянная трубка (ампула) диаметром 5 мм с фланцем.

7.4.1. Однородность постоянного магнитного поля

Прежде всего необходимо создать в объеме образца однородное магнитное поле. Однородность магнитного поля в области, занимаемой образцом, зависит от геометрии магнита, в частности от параллельности полюсных наконечников, а также от способа их намагничивания. Однородность поля можно регулировать, изменяя положение плоскостей (поверхностей) полюсных наконечников, а в случае электромагнитов, применяя метод циклирования (см. разд. 6.2.2). Некоторые магниты снабжены также шиммирующими катушками (см. разд. 6.2.1), изменяющими форму поля при регулировке протекающих через них токов. Обычная методика получения однородного поля в электромагните заключается в следующем. Выбирают образец, который дает узкую одиночную резонансную линию, и изменяют напряженность поля до тех пор, пока сигнал не переместится в центр экрана осциллографа. Перемещая образец в горизонтальной плоскости между полюсами магнита, снимают контур поля, регистрируя смещения сигнала на экране осциллографа. Затем все эти операции повторяют, перемещая образец по вертикальной оси. Если поле однородно, контуры поля по обоим осям должны иметь плоский участок. Поскольку и сам образец, и датчик искажают распределение поля, более высокое разрешение получают в том случае, когда кривая распределения поля имеет слегка вогнутую форму.

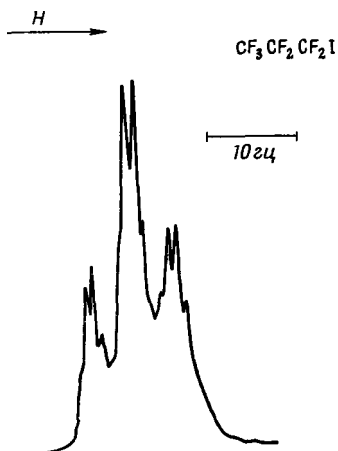
В результате успешного циклирования можно превратить выпуклую кривую распределения в вогнутую, но не наоборот (см. разд. 6.2.2). Для обратного перехода можно в электромагните на несколько минут изменить направление поля, а в постоянном магните отрегулировать положение полюсных наконечников. Окончательная юстировка однородности поля проводится с помощью шиммирующих катушек. Степень однородности контролируется по длительности переходных колебаний (виглей), возникающих после прохождения через резонанс, а на последнем этапе — по ширине резонансных линий в спектре стандартного соединения. Собственная ширина резонансных линий в таком соединении должна быть очень малой. Переходные колебания наблюдаются в том случае, когда скорость изменения магнитного поля $R = dH_0/dt$ гораздо больше $(4\gamma T_2^2)^{-1}$; таким образом, при постоянной скорости прохождения через резонанс продолжительность переходных процессов возрастает с уменьшением ширины сигнала. Линия протонного резонанса от метильной группы в обезгаженном ацетальдегиде дает интенсивные затухающие переходные колебания после прохождения через резонанс. Резонансная линия альдегидного протона расщеплена в квартет с очень узкими компонентами, который удобно использовать при определении разрешающей способности спектрометра. Последняя определяется величиной отношения ширины линии, измеренной на половине высоты, к напряженности постоянного магнитного поля. Высококачественные спектрометры могут обеспечить разрешение $3 \cdot 10^{-9}$ в течение промежутка времени, необходимого для записи спектра. Для проверки разрешающей способности можно использовать также резонансный спектр метиленовых протонов в подкисленном этиловом спирте, в котором дублетное расщепление второго порядка для компоненты квартета, находящейся в самом слабом поле по отношению к другим компонентам, составляет около 0,8 *гц* на частоте 56,4 *Мгц*.

При исследовании резонанса фтора предварительную проверку разрешения можно провести, используя вигли резонансной линии от группы CF_3 в $(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CHF}$ или от той же группы в трифторуксусной кислоте. Первое из названных соединений дает особенно четкую картину биения виглей. Не слишком высокое разрешение можно контролировать путем записи спектра группы CF_3 в перфторметилциклогексане $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_3$ [38]. Этот спектр (показан на рис. 11.2) представляет собой квинтет, каждая компонента которого дополнительно расщеплена в дублет с расстоянием между линиями 6,1 *гц*. Для проверки высокого разрешения можно использовать спектр группы CF_2I

в $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$. Этот спектр представляет собой триплет с расщеплением каждой компоненты в квартет. Расстояние между линиями в квартете составляет 0,8 гц (см. рис. 7.6). Можно использовать также линию от группы CF_3 (триплет триплетов).

После получения хорошего спектра стандартного образца можно перейти к записи возможно лучшего спектра исследуемого соединения. Смена образцов может несколько изменить однородность поля, и потому для получения оптимального разрешения необходимо дополнительно отрегулировать токи в шиммирующих катушках.

Чтобы полностью избежать насыщения, спектр записывают при низком уровне радиочастотной мощности; однако этот уровень должен быть достаточным для получения хорошего отношения сигнала к шуму (см. разд. 6.5.1). Для полного разрешения линий в исследуемом спектре скорость прохождения через резонанс должна быть небольшой, но при отсутствии системы стабилизации условия резонанса (т. е. отношения частоты к напряженности) ее приходится увеличивать приблизительно до 0,2 гц/сек, чтобы избежать появления паразитных сигналов, обусловленных нестабильностью постоянного магнитного поля. При малых скоростях прохождения через резонанс можно улучшить отношение сигнала к шуму, уменьшив полосу пропускания приемника до величины, еще обеспечивающей правильное воспроизведение формы сигналов. Если приходится записывать очень слабые сигналы, может возникнуть необходимость в увеличении напряженности радиочастотного поля, что в условиях медленного прохождения может привести к насыщению резонансных линий. Влияние насыщения можно уменьшить повышением скорости прохождения через резонанс при одновременном расширении полосы пропускания приемника. При этом оказывается возможной запись сигналов, которые при других условиях эксперимента теряются в шумах, но разрешение прибора уменьшается. В подобных случаях наряду с применением более высокой скорости прохождения через резонанс может принести пользу регистрация сигналов дисперсии, так как они насыщаются слабее, чем сигналы поглощения (см. разд. 2.9).



Р и с. 7.6. Резонанс F^{19} для группы CF_2I в жидком $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ на частоте 56,4 Мгц (линия сдвинута на 40,6 м. д. в сторону сильного поля относительно внешнего эталона CF_3COOH).

7.4.2. Калибровка спектров

В большинстве спектрометров применяется запись спектров на бланках, ось абсцисс которых градуируется в единицах напряженности магнитного поля или в частотных единицах. Когда магнитное поле стабилизируют с помощью резонансного сигнала эталонного соединения (см. разд. 6.2.1), а также когда используют постоянные магниты, запись спектров можно производить на предварительно прокалиброванных бланках, и, следовательно, химические сдвиги и константы взаимодействия для простых спектров можно измерить, пользуясь непосредственно градуировкой бланка (см. рис. 1.2). Однако во многих спектрометрах из-за нелинейности изменения постоянного магнитного поля при снятии спектров и недостаточно хорошей воспроизводимости результатов каждый спектр приходится калибровать отдельно, как это в общих чертах описано в разд. 6.7. Некоторые методы калибровки спектров рассматриваются ниже.

Метод совмещения сигналов. Для точного определения расстояния между сигналами А и В следует выбрать частоту модуляции таким образом, чтобы боковой сигнал от А точно совпал с сигналом В. В благоприятных случаях совпадение сигналов можно зафиксировать, наблюдая (при помощи осциллографа или самопишущего потенциометра с малой постоянной времени) биения виглей при сближении сигналов; при точном совмещении сигналов биения исчезают. При использовании этой методики сначала нужно получить для сигнала В вигли с достаточной интенсивностью, используя малые скорости прохождения через резонанс и малые постоянные времени приемника. Затем боковой сигнал от А, получаемый с помощью звуковой модуляции, совмещается с В, что приводит к модуляции огибающей виглей сигнала В, возникающей за счет биений виглей. Изменяя частоту модуляции до тех пор, пока не будут получены нулевые биения, можно точно определить расстояние между сигналами А и В, измерив частоту модуляции. Точность измерений в этом методе не зависит от вариаций скорости изменения постоянного магнитного поля и при использовании самопишущего потенциометра для контроля совмещения линий достигает $\pm 0,1\%$.

Интерполяционный метод. В тех случаях, когда необходимо определить положение линий в сложном спектре, применение метода совмещения может оказаться затруднительным, и часто приходится прибегать к менее точному, интерполяционному методу калибровки. С помощью звуковой модуляции в спектре можно получить боковые сигналы, расстояние между которыми известно (см. разд. 6.7), а затем рассчитать расстояние между интересующими резонансными линиями, проводя интерполяцию между соответствующими боковыми сигналами. Основной источник ошибок — нелинейность изменения постоянного магнитного поля; эти ошибки можно уменьшить, если использовать большое число боковых сигналов и проводить интерполяцию для малых частотных интервалов. Часто бывает удобно использовать боковые сигналы, полученные от эталонного соединения. Точность метода составляет $\pm 0,5\%$.

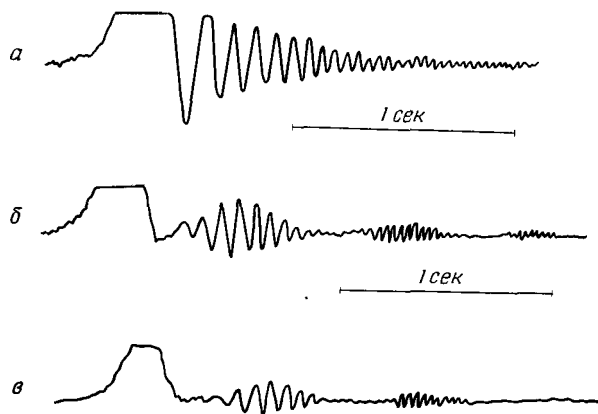
Боковые сигналы можно получить либо путем модуляции частоты генератора, либо путем модуляции магнитного поля, действующего на образец. В последнем случае звуковой генератор подключается к катушкам Гельмгольца, предназначенным для периодической модуляции поля магнита. Если необходимо измерять расстояния между линиями, превышающие 2 кГц, то обычно применяют частотную модуляцию генератора. При этом может возникнуть ошибка, обусловленная сдвигом основной частоты генератора, стабилизированного кварцем. Эту ошибку можно уменьшить, если не выключать генератор звуковой частоты в течение всего времени записи основного спектра и боковых полос. Метод получения боковых сигналов с помощью модуляции постоянного магнитного поля не имеет этого недостатка. Однако при измерениях любым из двух методов могут быть допущены ошибки другого рода. Рассмотрим условие резонанса для боковых сигналов с помощью формулы (6.31). После несложного преобразования получим

$$H = \omega/\gamma \pm (\omega_m^2/\gamma^2 - H_1^2)^{1/2}. \quad (7.7)$$

При описании методов калибровки предполагалось, что член, содержащий H_1 , не играет роли, т. е. расстояние между основным и боковыми сигналами равно ω_m/γ , а не $(\omega_m^2/\gamma^2 - H_1^2)^{1/2}$, как это следует из формулы (7.7). Если принять H_1 равным 1 мэ, то при частоте модуляции 25 гц ($\omega_m = 157$ рад/сек) расстояние между центральным и боковыми сигналами в протонном спектре составит 24,7 гц. Допускаемую в каждом случае ошибку можно определить, если известно значение H_1 (см. разд. 6.5.1)¹⁾.

¹⁾ Шкала для быстрого определения положения линий в спектрах ЯМР-Н¹ предложена Ю. Ю. Самитовым [45]. — Прим. ред.

Метод биения виглей. Весьма специальный метод, пригодный для измерения расстояний между сигналами, не превышающих 15 μ , основан на анализе биений виглей. Преимущество метода состоит в том, что его можно применять также при измерении очень малых расщеплений, которые не удается



Р и с. 7.7. Переходные колебания [39].

a — для одиночной резонансной линии F^{19} в CF_3COOH ; *b* — для мультиплетных резонансных линий F^{19} от группы CF_3 в CF_3CF_2COOH ; *в* — для мультиплетных резонансных линий F^{19} от группы CF_2 в CF_3CF_2COOH .

наблюдать стационарными методами из-за плохой долговременной стабильности постоянного магнитного поля. Зависимость амплитуды переходных процессов от времени при наблюдении мультиплетной линии с n эквидистантными компонентами, интенсивности которых относятся как коэффициенты бинома n -й степени, определяется соотношением

$$V(t) = 2^{n-1} V_0 \exp(-t/T_2) \cos[1/2 \gamma R t^2 - (n-1) \pi J t] \cos^{n-1}(\pi J t), \quad (7.8)$$

где $V(t)$ — амплитуда в момент времени t , J — расстояние между компонентами мультиплета, $R = dH_0/dt$. Интервалы времени между соседними модуляционными максимумами равны $1/J$ сек; расстояние между сигналом и первым максимумом зависит как от T_2 , так и от J . Рейлли [39] использовал этот метод при определении константы взаимодействия $J_{CF_3-CF_2}$ ($= 1,48$ μ) в CF_3CF_2COOH , поскольку резонансный спектр F^{19} в этом соединении состоял из неразрешенных мультиплетов. На рис. 7.7, *a* показаны вигли от одиночной резонансной линии F^{19} в CF_3COOH , на рис. 7.7, *б* и 7.7, *в* изображены переходные процессы для мультиплетных линий от групп CF_3 и CF_2 в CF_3CF_2COOH .

Тернер [40] исследовал более общий случай произвольной последовательности сигналов с интенсивностями $V_0, V_1, V_2, \dots, V_n$, возникающих в момент времени $t = 0, t_1, t_2, \dots, t_n$. Интенсивность переходных процессов при этом определяется выражением

$$V(t) = \exp(-t/T_2) [P \cos 1/2 at^2 + Q \sin 1/2 at^2], \quad (7.9)$$

где

$$P = V_0 + V_1 \cos(att_1 - 1/2 at_1^2) + \dots + V_n \cos(att_n - 1/2 at_n^2) + \dots,$$

$$Q = V_1 \sin(att_1 - 1/2 at_1^2) + \dots + V_n \sin(att_n - 1/2 at_n^2) + \dots$$

и a — скорость изменения ларморовой угловой частоты (rad/sec).

При измерении малых расщеплений метод биения виглей дает более надежные результаты, чем обычные модуляционные методы, используемые в условиях медленного прохождения через резонанс. В работе [41] было проведено сравнение обоих методов путем измерения малых констант дальнего

взаимодействия через пять связей между альдегидными и кольцевыми протонами некоторых орто-монозамещенных бензальдегидов. Полученные данные приведены в табл. 7.7.

Таблица 7.7
КОНСТАНТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В орто-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДАХ [41]

орто-Заместитель	Константы взаимодействия, гц	
	прямой метод	метод биения виглей
OCH ₃	0,67	0,77
OC ₂ H ₅	0,64	0,80
NH ₂	0,60	0,75
Cl	0,51	0,72
OH	0,48	0,61
NO ₂	0,31	0,40

7.4.3. Упрощение спектров

Непосредственное определение химических сдвигов по спектру ЯМР возможно только при слабом взаимодействии между различными группами ядер в исследуемом соединении. В противоположном случае для проведения полного анализа спектра и определения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия приходится затрачивать значительные усилия (см. гл. 8). Но иногда удается упростить спектр, подбирая подходящие растворители или увеличивая по возможности напряженность постоянного магнитного поля (см. разд. 8.19.1). Чем выше напряженность поля, тем более широкий круг соединений дает простые спектры. При определении химических сдвигов двух взаимодействующих групп ядер можно воспользоваться методом двойного резонанса [42] (см. разд. 8.19.5), если резонансные линии одной из этих групп расположены слишком близко от других линий в спектре.

7.4.4. Оформление спектральных данных

В настоящее время не существует общепринятого метода оформления спектров ЯМР высокого разрешения и полученных с их помощью спектральных данных. Однако, чтобы придать спектру законченный вид, совершенно необходимо указать следующие характеристики: 1) направление изменения поля (или частоты); 2) шкалу, калиброванную в непосредственно измеренных единицах; 3) рабочую частоту спектрометра. Полезно также отметить на спектре предполагаемую молекулярную структуру исследуемого соединения. Представляют интерес дополнительные данные о растворителе, концентрации раствора, напряженности радиочастотного поля и скорости прохождения через резонанс.

Сообщая данные о химических сдвигах, желательно пользоваться безразмерными единицами и выражать химические сдвиги в миллионных долях, чтобы их величина не зависела от напряженности постоянного магнитного поля. Значения констант спин-спинового взаимодействия следует выражать в герцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G., Nature, **183**, 1802 (1959).
2. Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G., Jenks G. J., Nature, **188**, 1096 (1960).
3. Clough S., Gray K. W., Proc. Phys. Soc., **79**, 457 (1962); **80**, 1382 (1962).

4. Andrew E. R., Jenks G. J., *Proc. Phys. Soc.*, **80**, 663 (1962).
5. Petrakis L., Sederholm C. H., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1174 (1961).
6. Evans D. F., *J. Chem. Soc.*, **1960**, 877.
7. Tiers G. V. D., Bovey F. A., *J. Polymer Sci.*, **44**, 173 (1960).
8. Tiers G. V. D., Filipovich G., *J. Phys. Chem.*, **63**, 761 (1959).
9. Schneider W. G., Reeves L. W., *Can. J. Chem.*, **35**, 251 (1957).
10. Hatton J. V., Richards R. E., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 28 (1961).
11. Slomp G., MacKellar F., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 999 (1960).
12. Bovey F. A., Tiers G. V. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2870 (1959).
13. Takeda M., Jardetzky O., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1346 (1957).
14. Jardetzky O., Jardetzky C. D., *J. Biol. Chem.*, **233**, 383 (1958).
15. Abraham R. J., Jackson A. H., Kenner G. W., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3468.
16. Spiesecke H., Schneider W. G., *J. Chem. Phys.*, **35**, 722 (1961).
17. Evans D. F., *Chem. and Ind.*, 526 (1958).
18. Bothner-By A. A., Glick R. E., *J. Chem. Phys.*, **25**, 362 (1956); **26**, 1647 (1957).
19. Bothner-By A. A., *J. Mol. Spect.*, **5**, 52 (1960).
20. Zimmerman J. R., Foster M. R., *J. Phys. Chem.*, **61**, 282 (1957).
21. Bernstein H. J., Frei K., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1891 (1962).
22. Li N. C., Scruggs R. L., Becker E. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4650 (1962).
23. Reilly C. A., McConnell H. M., Meisenheimer R. C., *Phys. Rev.*, **98**, 264 A (1955).
24. Evans D. F., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2003.
25. Brownstein S., *Chem. Rev.*, **59**, 463 (1959).
26. Evans D. F., *Proc. Chem. Soc.*, 115 (1958).
27. Glick R. E., Ehrenson S. J., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1599 (1958).
28. Tiers G. V. D., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1151 (1958).
29. Becker E. D., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1379 (1959).
30. Tiers G. V. D., Kowalsky A., частное сообщение.
31. Jones R. A. Y., Katritzky A. R., Murrell J. N., Sheppard N., *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2576.
32. Glasel J. A., Jackman L. M., Turner D. W., *Proc. Chem. Soc.*, 426 (1961).
33. Baldeschwieler J. D., *J. Chem. Phys.*, **36**, 152 (1962).
34. Morin M. G., Paulett G., Hobbs M. E., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1594 (1956).
35. Higham P., Richards R. E., *Proc. Chem. Soc.*, 128 (1959).
36. Shooley J. N., *Discuss. Faraday Soc.*, **34**, 104 (1962).
37. Petrakis L., Sederholm C. H., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1243 (1961).
38. Feeney J., Sutcliffe L. H., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1559 (1960).
39. Reilly C. A., *J. Chem. Phys.*, **25**, 604 (1956).
40. Turner J. J., *Mol. Phys.*, **3**, 417 (1960).
41. De Kowalewski D. G., Kowalewski V. J., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1009 (1962).
42. Manatt S. L., Elleman D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4095 (1961).
43. Douglass D. C., Fratiello A., *J. Chem. Phys.*, **39**, 3163 (1963).

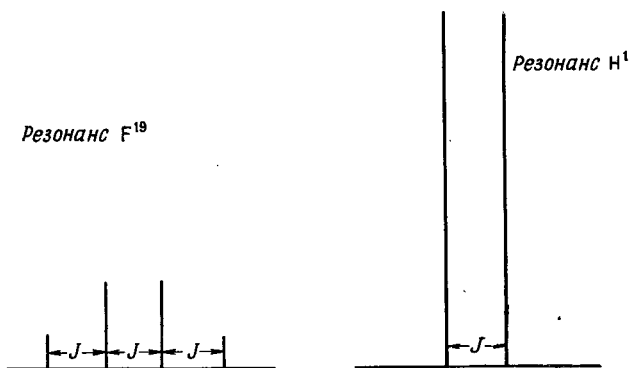
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

44. Abraham R. J., Thomas W. A., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3739.
45. Самитов Ю. Ю., ПТЭ, № 5, 184 (1962).

Анализ спектров высокого разрешения

8.1. Введение

Если в спектре ЯМР наблюдается больше одной линии, то его следует характеризовать двумя параметрами, а именно химическими сдвигами ¹) $\nu_0\delta$ и константами взаимодействия J . В настоящем разделе рассматриваются способы определения численных значений этих параметров по экспериментально наблюдаемому спектру ЯМР. Большинство рассмотренных выше спектров имели тонкую мультиплетную структуру спин-спинового расщепления



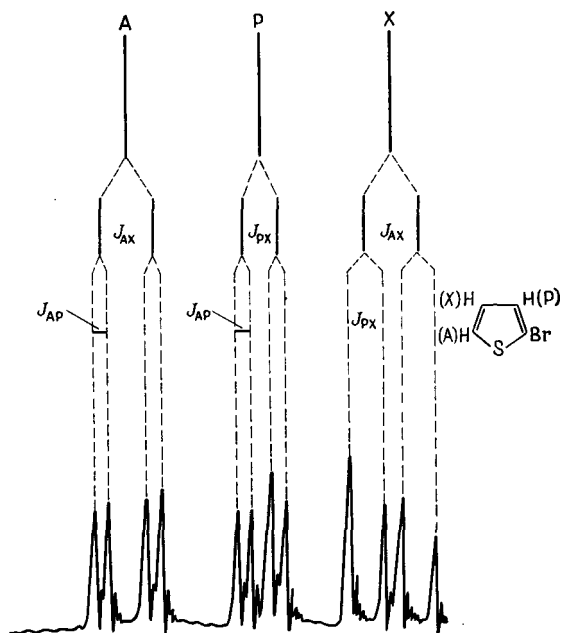
Р и с. 8.1. Графическое представление резонансного спектра CH_3F . Сигнал F^{19} состоит из $2\left(\frac{3}{2}\right) + 1 = 4$ линий, а сигнал H^1 содержит $2\left(\frac{1}{2}\right) + 1 = 2$ линии.

с очень большими химическими сдвигами линий (это условие всегда выполняется для ядер разных элементов). Число компонент мультиплетной структуры любой резонансной линии определяется простым правилом $(2I_{\text{полн}} + 1)$, а их интенсивности распределены симметрично относительно центра каждого мультиплета (см. гл. 1). Спектр такого типа называют спектром первого порядка, он позволяет непосредственно измерять значения химических сдвигов и констант взаимодействия. Например, фтористый метил CH_3F имеет спектр ЯМР- F^{19} , состоящий из симметричного квартета, обусловленного взаимодействием ядра фтора с протонами группы CH_3 , полный спин которой $I_{\text{полн}} = \frac{3}{2}$; спектр протонного резонанса из-за взаимодействия с единственным атомом фтора представляет собой симметричный дублет (см. рис. 8.1).

Необходимое условие спектра первого порядка $\nu_0\delta \gg J$ иногда выполняется при взаимодействии ядер одного изотопа. В спектре протонного резо-

¹) В данной главе значения химического сдвига выражаются в единицах частоты для удобства сравнения с константами спин-спинового взаимодействия. — Прим. ред.

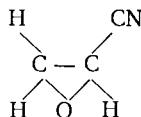
нанса 2-бромтиофена (при 60 Мгц) разности химических сдвигов трех неэквивалентных ядер водорода значительно превосходят соответствующие значения J . Представленный на рис. 8.2 спектр этого соединения весьма близок к спектру первого порядка. Здесь трем в различной степени экранированным



Р и с. 8.2. Спектр протонного резонанса 2-бромтиофена при частоте 60 Мгц [1].

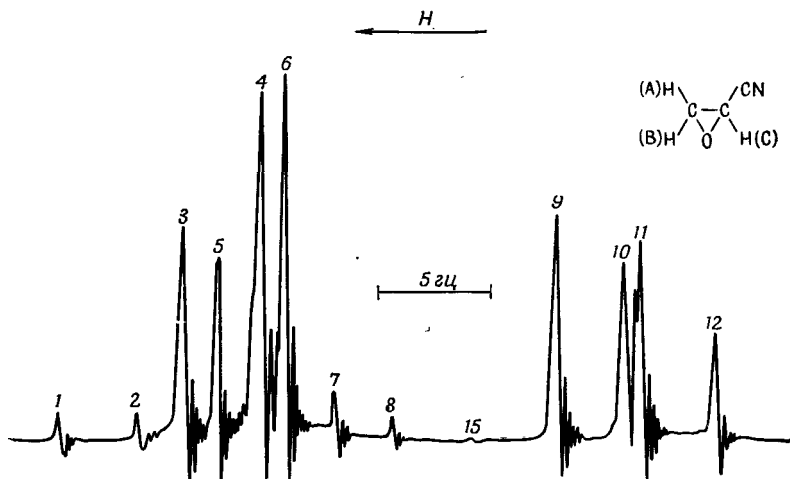
ядрам отвечают три отдельных сигнала, каждый из которых из-за взаимодействия с двумя другими неэквивалентными ядрами расщеплен на четыре компоненты примерно одинаковой интенсивности (дублет дублетов). Три константы взаимодействия, имеющиеся в данном случае, можно найти непосредственно по спектру, измерив расстояния между соответствующими компонентами спектра (см. рис. 8.2). Химические сдвиги определяются в предположении, что истинное положение резонансного поглощения для каждого ядра совпадает с центром симметричного мультиплета. Подобный анализ не позволяет определить относительные знаки констант взаимодействия; информация о знаках может быть получена из спектров первого порядка только при помощи дополнительных экспериментов (например, методом двойного резонанса [1]; см. разд. 8.19.5).

Если разность химических сдвигов сравнима по величине с константами взаимодействия, то простые правила анализа спектров оказываются непригодными. Такая ситуация возникает, например, в спектре протонного резонанса глицидонитрила [2]



представленном на рис. 8.3. Этот спектр содержит тринадцать линий вместо двенадцати, найденных по теории первого порядка для трехспиновой системы ядер со спином $1/2$. Компоненты мультиплетов имеют неодинаковые интенсивности. Предположение о том, что резонансная частота для данного ядра совпадает с центром соответствующего мультиплета, неправильно для измерения

разностей химических сдвигов. Единственным путем определения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия для спектров такого типа является полный квантовомеханический расчет, который требует вычисления ядерных энергетических уровней и волновых функций стационарного состояния, характеризующих систему неэквивалентных взаимодействующих ядер в постоянном магнитном поле при отсутствии внешнего радиочастотного поля.



Р и с. 8.3. Спектр протонного резонанса глицидонитрила при частоте 40 Мгц [2].

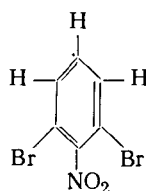
Определенные правила отбора позволяют выбрать уровни энергии, между которыми возникают переходы при воздействии радиочастотного поля с резонансной частотой. Энергии переходов (соответствующие измеряемым положениям линий в спектре) представляют собой разности энергий этих уровней. Вычисление вероятности различных переходов позволяет предсказать их относительные интенсивности. Идентификация энергий переходов и линий спектра (с учетом интенсивностей, вычисленных исходя из предполагаемых значений необходимых параметров) позволяет построить теоретический спектр, согласующийся с наблюдаемым. Такой способ дает возможность найти числовые значения химических сдвигов и констант взаимодействия. Обычно в ходе этой процедуры удается установить относительные знаки констант взаимодействия. Изложению основ квантовой механики и методики расчета теоретических спектров посвящена большая часть данной главы. Существуют монографии, посвященные исключительно анализу спектров ЯМР [3, 4].

8.2. Обозначения

Бернштейн, Попл и Шнейдер [5] ввели удобные обозначения для классификации встречающихся в молекулах систем магнитных ядер, и мы в этой книге будем (с небольшими изменениями) пользоваться их обозначениями. Неэквивалентные ядра одного изотопа, резонансные линии которых характеризуются разностью химических сдвигов, сравнимой по величине с константами взаимодействия между этими ядрами, обозначаются символами А, В, С, D и т. д. Совокупность таких ядер называется *базисной группой* ядер. Другие неэквивалентные ядра той же молекулы, сигналы которых отделены от спектра базисной группы большим химическим сдвигом, но между собой имеют сдвиги, близкие по величине константам взаимодействия между этими ядрами, обозначаются X, Y, Z и т. д. (при этом необязательно, чтобы эти ядра были другого изотопа, чем А, В и С). Новый набор неэквивалентных

ядер, отделенный от двух других наборов большим химическим сдвигом, но опять-таки с малыми сдвигами внутри этого набора обозначается Р, Q, R, ... Так, фтористому винилу $\text{CH}_2 = \text{CHF}$, например, отвечают спиновая система и спектр АВСХ. Резонансные линии трех олефиновых протонов разделены химическими сдвигами, которые при обычных значениях напряженности магнитного поля сравнимы по величине с константами взаимодействия; эти ядра образуют систему АВС. Резонансные линии ядра фтора отделены от линий протонного резонанса сдвигом (т. е. разностной частотой), значительно превышающим константы взаимодействия J_{HF} . Поэтому ядро фтора в данной системе обозначается Х.

Магнитно эквивалентные ядра обозначаются одним и тем же символом, а число ядер в молекуле, имеющих одинаковый символ, обозначается нижним числовым индексом. Например, протоны 1,3-дибром-2-нитробензола



образуют систему AB_2 . Спектр хлористого этила $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ в этой системе обозначений отвечает системе A_2B_3 .

Ядра с одинаковыми химическими сдвигами, но магнитно не эквивалентные, обозначаются одинаковой буквой и отличаются друг от друга верхними штрихами. Система ABB' отвечает молекуле, в которой два ядра В имеют одинаковый химический сдвиг, но разные константы взаимодействия с третьим ядром А [6]. В молекуле 1,1-дифторэтилена $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ имеются две пары ядер, эквивалентных с точки зрения симметрии, но не в магнитном отношении. Последнее является следствием неодинакового взаимодействия двух ядер водорода с каждым отдельным ядром фтора ($J_{\text{HF}}^{\text{cis}} \neq J_{\text{HF}}^{\text{trans}}$). Поэтому такая молекула классифицируется как система $\text{AA}'\text{XX}'$. В обозначениях Бернштейна, Попла и Шнейдера магнитная эквивалентность и химическая эквивалентность неразделимы. Для уточнения этого важного обстоятельства необходимо ввести рассмотренные выше дополнительные обозначения. Некоторые авторы [147] обозначают систему $\text{AA}'\text{BB}'$ как A_2^*B_2^* , но мы этими символами пользоваться не будем.

Таблица 8.1

КЛАССИФИКАЦИЯ СПИНОВЫХ СИСТЕМ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ
ТИПИЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Соединение	Классификация	Соединение	Классификация
	AX	$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CHCl}$	AB_2
		$\text{CF}_2 = \text{CH}_2$	$\text{AA}'\text{XX}'$
	AB ABX ABC A_2X A_3X		$\text{AA}'\text{BB}'$
$\text{CH}_2 = \text{CClBr}$			$\text{A}_3\text{B}_2\text{PX}_2$
$\text{CH}_2 = \text{CFCI}$			
$\text{CH}_2 = \text{CHBr}$			
CH_2FCI	A_2X		
CH_3F			

В табл. 8.1 приведен ряд молекул и классификация их ядерных (спиновых) систем в соответствии с терминологией, которая будет применяться в дальнейшем изложении.

8.2.1. Эквивалентные ядра

Эквивалентность ядер в молекуле может быть разного вида, и на этой стадии изложения необходимо четко определить каждый из них:

1. *Химическая эквивалентность*. Ядра с одинаковыми химическими сдвигами называют химически эквивалентными.

2. *Симметрическая эквивалентность*. Ядра, которые при применении операций симметрии меняются положением в молекуле, называют симметрически эквивалентными; такие ядра обязательно являются химически эквивалентными.

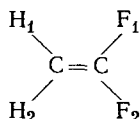
3. *Магнитная эквивалентность*. Ядра, которые имеют одинаковый химический сдвиг и одинаковые константы взаимодействия со всеми другими магнитными ядрами в молекуле, называют магнитно эквивалентными. Так, если в молекуле имеется группа ядер G , содержащая несколько ядер $G_1, G_2, G_3, \dots, G_i$, то эти ядра магнитно эквивалентны, если

1) все они имеют одинаковый химический сдвиг

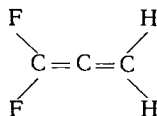
$$\delta_{G_1} = \delta_{G_2} = \delta_{G_3} = \dots = \delta_{G_i};$$

2) каждое ядро этой группы взаимодействует с каждым неэквивалентным ядром в молекуле с одинаковыми константами: $J_{G_1 G'_j} = J_{G_2 G'_j} = J_{G_3 G'_j} = \dots = J_{G_i G'_j}$, где G'_j — любое ядро j в другом наборе ядер.

Симметрическая эквивалентность часто, но не всегда, влечет за собой магнитную эквивалентность. Например, в 1,1-дифторэтилене



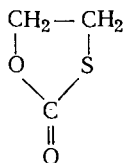
имеется две пары симметрически эквивалентных ядер, но ни одна из них не является парой магнитно эквивалентных. Поскольку симметрически эквивалентные ядра этой молекулы в разной степени взаимодействуют с каждым неэквивалентным им ядром в молекуле ($J_{\text{H}_1 \text{F}_1} \neq J_{\text{H}_2 \text{F}_1}$), то, следовательно, ядра и в магнитном отношении не эквивалентны. Рассмотренное выше относится также к двум ядрам фтора. С другой стороны, фтористый метилен CH_2F_2 содержит две пары симметрически эквивалентных ядер, которые удовлетворяют условию магнитной эквивалентности. Оба ядра каждой пары имеют одинаковый химический сдвиг, и константы их взаимодействия с ядрами другой пары одинаковы. То же самое справедливо для неплоской молекулы 1,1-дифтораллена



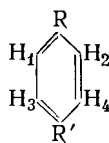
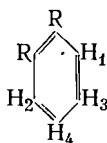
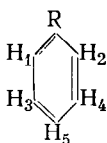
где симметрически эквивалентные ядра одновременно и магнитно эквивалентны. Обе молекулы дают спектры типа A_2X_2 .

Иногда условия магнитной эквивалентности соблюдаются для группы ядер, не эквивалентных с точки зрения симметрии. Магнитную эквивалентность такого рода невозможно предсказать из соображений симметрии молекулы, и она обнаруживается только экспериментом. Примером случайной

магнитной эквивалентности могут служить протоны соединения [7] ¹⁾



Симметрически эквивалентные магнитные ядра в замещенных ароматических соединениях часто оказываются магнитно неэквивалентными. Монозамещенные, а также все *орто*- и *пара*-дизамещенные производные бензола имеют две пары симметрически эквивалентных ядер, которые не обладают магнитной эквивалентностью. В молекулах

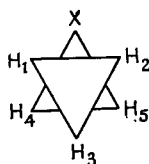


где R и R' — заместители, протоны H₁ и H₂ магнитно неэквивалентны, поскольку $J_{H_1H_3} \neq J_{H_2H_4}$. Аналогичное утверждение справедливо и для протонов H₃ и H₄. Вид спектров таких соединений зависит от константы взаимодействия между магнитно неэквивалентными ядрами.

В тех случаях, когда при дальнейшем изложении без дополнительных пояснений будут встречаться слова «эквивалентные ядра», следует иметь в виду магнитную эквивалентность.

8.2.2. Эквивалентность, обусловленная конформационными переходами

Достаточно высокая скорость вращения группы магнитных ядер вокруг некоторой оси в молекуле может служить иногда причиной эффективной магнитной эквивалентности этих ядер. Метильные и метиленовые протоны в производных этана образуют в результате внутреннего вращения две группы магнитно эквивалентных ядер (см. разд. 9.5.5). Если бы метильная группа находилась в фиксированном положении относительно метиленовой группы, как показано на схеме



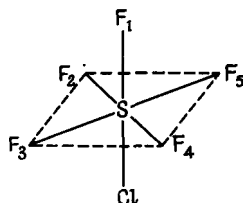
то были бы справедливы соотношения $\delta_1 = \delta_2 \neq \delta_3$ и $J_{34} = J_{14} \neq J_{24}$, которые означают неэквивалентность метильных протонов. При комнатной температуре в молекуле происходит быстрое внутреннее вращение вокруг связи углерод — углерод. Обусловленный этим вращением процесс усреднения приводит к тому, что протоны как метильной, так и метиленовой группы становятся магнитно эквивалентными. Спектр фиксированного поворотного изомера отвечает типу AA'BB'C, тогда как для молекул с быстрым внутренним вращением спектр принадлежит типу A₂B₃.

Если ядра какой-либо группы в молекуле приобрели магнитную эквивалентность благодаря высокой скорости внутреннего вращения, то возможно,

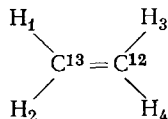
¹⁾ К объяснению спектра этого соединения можно подходить, считая его вырожденным спектром (deceptively simple spectrum) системы магнитно неэквивалентных ядер.

что при понижении температуры произойдет уменьшение скорости вращения, достаточное для утраты ядрами своей магнитной эквивалентности (см. разд. 9.5.5).

Высокая скорость инверсии конформаций циклических соединений также может обусловить магнитную эквивалентность тех ядер, которые в фиксированных конформационных изомерах не эквивалентны (см., например, разд. 9.7, в котором рассмотрены зависимости спектра перфторциклогексана от температуры [8]). Очень важно, что спин-спиновое взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами не оказывает никакого влияния на наблюдаемый спектр ЯМР. Поэтому невозможно измерить соответствующие константы. Например, в молекуле SF_5Cl , имеющей структуру тетрагональной бипирамиды,



четыре экваториальных атома F в углах квадрата магнитно эквивалентны, и поэтому константы $J_{\text{F}_2\text{F}_3}$ и $J_{\text{F}_2\text{F}_4}$ не проявляются в спектре ЯМР- F^{19} этой молекулы. С другой стороны, в спектрах ЯМР наблюдаются константы взаимодействия между симметрически эквивалентными, но магнитно неэквивалентными ядрами. Так, например, в спектрах 1,1-дифторэтилена $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ на ядрах H^1 и F^{19} проявляются константы J_{HH} и J_{FF} соответственно. В ряде случаев изотопное замещение может превратить магнитно эквивалентные ядра в неэквивалентные; в результате появляется возможность наблюдать спин-спиновое взаимодействие между этими ядрами. При обогащении этилена атомами C^{13} многие молекулы приобретают следующее строение:



где четыре атома водорода (которые в обычном этилене магнитно эквивалентны) образуют две пары магнитно неэквивалентных ядер. Из спектра ЯМР- H^1 такого обогащенного этилена можно определить значения констант J_{12} , J_{13} , J_{14} . Способ определения значений констант спин-спинового взаимодействия между магнитно эквивалентными ядрами, присоединенными к соседним атомам углерода (как, например, в диоксане и 1,2-дихлорэтано), заключается в изучении сигналов от протонов, которые в молекулах с естественным содержанием изотопа C^{13} (1,1%) находятся в непосредственной близости к ядру этого изотопа [9].

8.3. Квантовомеханическое представление

В гл. 2 было показано, что совокупность ядер с магнитным моментом, помещенных в магнитное поле, имеет набор дискретных уровней энергии. Переходы между уровнями могут быть стимулированы дополнительным магнитным полем, осциллирующим с определенной частотой (см. разд. 2.2). Общая задача построения любого теоретического спектра сводится к нахождению энергетических уровней системы и вычислению энергий и вероятностей разрешенных переходов. Ниже кратко рассмотрены основные черты общего мето-

да; читателю, не знакомому с квантовой теорией, следует обратиться к специальной литературе [10—13].

Эксперименты, предназначенные для измерения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, проводятся с помощью переменного магнитного поля H_1 , которое во избежание насыщения спиновой системы должно иметь достаточно малую напряженность. В этом случае H_1 не влияет на энергию стационарных состояний системы и только индуцирует переходы между ними. Поэтому ядерную систему можно рассматривать как находящуюся во внешнем магнитном поле, напряженность которого постоянна во времени. Энергетические уровни такой системы вычисляются путем решения не зависящего от времени уравнения Шредингера (см. гл. 2 в книге [10])

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi, \quad (8.1)$$

где $\mathcal{H}$ — оператор Гамильтона, Ψ — волновая функция стационарного состояния. До обсуждения вида $\mathcal{H}$ и Ψ в конкретном случае ядерного резонанса рассмотрим некоторые общие их свойства.

Всегда возможно найти вид гамильтониана, но о функции состояния Ψ обычно не известно ничего, кроме, разумеется, того факта, что она удовлетворяет уравнению (8.1). Однако произвольная функция состояния Ψ всегда может быть представлена в виде линейной комбинации собственных функций φ_n некоторой физической величины f :

$$\Psi = \sum_n C_n \varphi_n, \quad (8.2)$$

где φ_n удовлетворяют уравнению

$$f\varphi_n = f_n\varphi_n, \quad (8.3)$$

в котором f_n — собственное значение величины f . Суммирование в уравнении (8.2) выполняется по всем возможным значениям n ; набор функций φ_n называют полным набором [10]. Чтобы разложение было нормировано, коэффициенты должны удовлетворять условию

$$\sum_n |C_n|^2 = 1. \quad (8.4)$$

Функции φ_n являются ортогональными

$$\int \varphi_m \varphi_n^* d\tau = \delta_{mn}, \quad (8.5)$$

где $d\tau$ означает интегрирование по всем возможным значениям координат; δ_{mn} — символ Кронекера, равный единице при $m = n$ и нулю в остальных случаях. Совокупность функций, удовлетворяющих уравнениям (8.4) и (8.5), называют ортонормированной системой.

Если ортонормированный ряд (8.2) подставить в уравнение (8.1), получим

$$\mathcal{H} \sum_n C_n \varphi_n = E \sum_n C_n \varphi_n. \quad (8.6)$$

Умножая обе части равенства (8.6) на φ_m^* и интегрируя по всему пространству, находим

$$\int \varphi_m^* \mathcal{H} \sum_n C_n \varphi_n d\tau = E \int \varphi_m^* \sum_n C_n \varphi_n d\tau. \quad (8.7)$$

Обозначим интегралы в левой части уравнения (8.7) символом $\mathcal{H}_{mn}$

$$\mathcal{H}_{mn} = \int \varphi_m^* \mathcal{H} \varphi_n d\tau. \quad (8.8)$$

Интегралы в правой части равенства (8.7) вследствие ортонормированности функций φ_n отличаются от нуля лишь при $m = n$. Уравнение (8.7) можно

записать в виде

$$\sum_n \mathcal{H}_{mn} C_n = E C_n \delta_{mn}, \quad (8.9)$$

откуда имеем

$$\sum_n (\mathcal{H}_{mn} - \delta_{mn} E) C_n = 0. \quad (8.10)$$

Уравнение (8.10) представляет систему однородных линейных уравнений относительно C_n . Необходимым и достаточным условием существования нетривиальных решений является обращение в нуль детерминанта [11]:

$$|\mathcal{H}_{mn} - \delta_{mn} E| = 0. \quad (8.11)$$

Уравнение (8.11) представляет собой многочлен n -й степени относительно E и называется *вековым* уравнением.

Интегралы $\mathcal{H}_{mn}$ представим в виде матрицы и рассмотрим ее как представление оператора Гамильтона (см. гл. 9 в работе [11]). Матрица коэффициентов C_n является представлением функции состояния Ψ . Матрица, построенная из элементов $\mathcal{H}_{mn}$, подчиняется обычным правилам матричной алгебры. Элементы $\mathcal{H}_{mn}$ не являются единственными, поскольку волновую функцию Ψ можно разложить по другому полному ортонормированному набору функций φ'_n :

$$\mathcal{H}_{mn} = \int \varphi'^*_m \mathcal{H} \varphi'_n d\tau. \quad (8.12)$$

Однако, несмотря на неоднозначность матричных элементов, определяемые из векового уравнения собственные значения являются единственными. Если функции φ_n — действительно собственные функции гамильтониана, т. е. если они удовлетворяют уравнению

$$\mathcal{H} \varphi_n = E_n \varphi_n, \quad (8.13)$$

то в матрице, представляющей оператор $\mathcal{H}$, все элементы $\mathcal{H}_{mn}$, кроме $\mathcal{H}_{nn}$, равны нулю, и матрица оказывается *диагональной*. Это свойство следует из уравнения (8.8) и (8.12). Учитывая, что φ_n — собственная функция гамильтониана $\mathcal{H}$, из уравнения (8.8) находим

$$\mathcal{H}_{mn} = \int \varphi'^*_m E_n \varphi_n d\tau = E_n \int \varphi'^*_m \varphi_n d\tau = E_n \delta_{mn}. \quad (8.14)$$

Отсюда следует, что диагональные элементы представляют собой собственные значения гамильтониана $\mathcal{H}$.

В квантовой механике операторы, соответствующие измеряемым физическим величинам, могут иметь лишь действительные собственные значения. Поэтому если оператор $\bar{O}$ имеет действительные собственные значения g , то

$$\int \psi^* \bar{O} \psi d\tau = \int \psi \bar{O}^* \psi^* d\tau. \quad (8.15)$$

Здесь $\bar{O}^*$ — оператор, удовлетворяющий уравнению

$$\bar{O}^* = g^* \psi^*. \quad (8.16)$$

Если $\bar{O}'$ — транспонированный оператор $\bar{O}$, определяемый уравнением

$$\int \varphi \bar{O} \psi d\tau = \int \psi \bar{O}' \varphi d\tau, \quad (8.17)$$

то для операторов с действительными собственными значениями

$$\bar{O}^* = \bar{O}'. \quad (8.18)$$

Таким образом, транспонированный оператор равен комплексно сопряженному с ним оператору. Операторы, обладающие этим свойством, называют *эрмитовыми*. Матричные элементы эрмитова оператора $\mathcal{H}$ удовлетворяют соотношению

$$\mathcal{H}_{mn} = \mathcal{H}_{nm}^*,$$

которое для реальных физических систем означает, что

$$\mathcal{H}_{mn} = \mathcal{H}_{nm}. \quad (8.19)$$

Следовательно, матрица гамильтониана симметрична относительно главной диагонали.

8.4. Факторизация векового уравнения

Вековое уравнение (8.11) представляет собой полином степени n относительно E . Точное его решение для $n > 3$ становится невозможным, за исключением случаев, когда степень многочлена можно понизить путем факторизации уравнения. Факторизация производится соответствующим выбором функций φ_n . Если функции φ_n — собственные функции оператора f , коммутирующего с гамильтонианом, то

$$(\mathcal{H}f - f\mathcal{H}) = 0. \quad (8.20)$$

Рассмотрим две функции φ_m и φ_n , которые представляют собой собственные функции оператора f с собственными значениями f_m и f_n соответственно. Тогда имеем

$$\int \varphi_m^* \mathcal{H} f \varphi_n d\tau = \int \varphi_m^* \mathcal{H} f_n \varphi_n d\tau = f_n \int \varphi_m^* \mathcal{H} \varphi_n d\tau. \quad (8.21)$$

Поскольку операторы $\mathcal{H}$ и f коммутируют, то получаем

$$\int \varphi_m^* \mathcal{H} f \varphi_n d\tau = \int \varphi_m^* f \mathcal{H} \varphi_n d\tau. \quad (8.22)$$

Если f — оператор некоторой измеряемой величины и, следовательно, обладает эрмитовыми свойствами, то

$$(f\varphi_m)^* = (f_m\varphi_m)^* = f_m\varphi_m^* \quad (8.23)$$

и

$$(f\varphi_m)^* = \varphi_m^* f. \quad (8.24)$$

Отсюда находим, что правая часть уравнения (8.22) принимает вид

$$\int \varphi_m^* f \mathcal{H} \varphi_n d\tau = f_m \int \varphi_m^* \mathcal{H} \varphi_n d\tau. \quad (8.25)$$

Приравнивая правые части соотношений (8.25) и (8.21), получаем

$$f_n \int \varphi_m^* \mathcal{H} \varphi_n d\tau = f_m \int \varphi_m^* \mathcal{H} \varphi_n d\tau. \quad (8.26)$$

Поскольку в общем случае $f_m \neq f_n$, то $\int \varphi_m^* \mathcal{H} \varphi_n d\tau = 0$, если только φ_m и φ_n не принадлежат одному собственному значению оператора f . Это означает, что в вековом определителе содержится много нулевых элементов и матрица $\mathcal{H}_{mn}$ существенно упрощается. Если набор функций φ_n разбит на группы φ_i , принадлежащие собственному значению f_i , то вековой определитель распадается на ряд подопределителей порядка i^2 . Таким образом, вековое уравнение факторизуется на полиномы степени i .

8.5. Гамильтониан

Гамильтониан совокупности ядер, помещенных в магнитное поле, имеет вид [13]

$$\mathcal{H} = + \sum_i \gamma_i \hbar H_i I_{zi} + \sum_i \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j, \quad (8.27)$$

где поле H_i направлено в отрицательном направлении оси z ; $\mathbf{I}_i$ — оператор углового момента спина i -го ядра с компонентами (I_{xi}, I_{yi}, I_{zi}) ; γ_i — гиро-

магнитное отношение i -го ядра; J_{ij} — константа взаимодействия ядер i и j . Собственные значения гамильтониана $\mathcal{H}$ имеют размерность энергии и при выбранной записи уравнения измеряются в эргах. Более удобно пользоваться единицами частоты, т. е. представлять J_{ij} в герцах. Изменение системы единиц выполняется делением на $\hbar$

$$\mathcal{H} = +\frac{1}{2\pi} \sum_i \gamma_i H_i I_{zi} + \sum_i \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j. \quad (8.28)$$

Напряженность поля H_i удовлетворяет резонансному условию для i -го ядра, т. е.

$$H_i = H_0 (1 - \sigma_i), \quad (8.29)$$

где H_0 — напряженность внешнего магнитного поля; σ_i — константа экранирования i -го ядра (см. гл. 3). Химический сдвиг между двумя ядрами i и j является безразмерной величиной и равен

$$\delta_{ij} = \sigma_i - \sigma_j. \quad (8.30)$$

Поскольку $\gamma_i H_i = \omega_i$, где ω_i — резонансная частота в угловых единицах, то $\gamma_i H_i = 2\pi \nu_i$, где ν_i — линейная частота ($\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi}$), и гамильтониан принимает вид

$$\mathcal{H} = + \sum_i \nu_i I_{zi} + \sum_i \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j. \quad (8.31)$$

8.6. Спиновый угловой момент

Гамильтониан (8.31) состоит из комбинации операторов спинового момента количества движения. Поэтому применение этого гамильтониана для любого набора функций требует знания свойств спинового момента количества движения. Свойства квантовомеханических операторов в сходном случае орбитального углового момента частицы определяют с помощью *принципа соответствия*, который утверждает, что состояния, характеризующиеся высокими значениями квантовых чисел, подчиняются классической теории. Однако в случае спинового углового момента классический предельный случай отсутствует. Спиновый момент количества движения частицы со спином I равен $\hbar I$ и поэтому в предельном случае при $\hbar \rightarrow 0$ обращается в нуль. Эта трудность устраняется предположением о близкой аналогии между орбитальным и спиновым угловыми моментами, заключающейся в том, что в обоих случаях справедливы одинаковые правила коммутации. Тогда правила коммутации компонент спинового момента количества движения (см. [10]) записываются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} I_x I_y - I_y I_x &= i I_z \\ I_y I_z - I_z I_y &= i I_x \\ I_z I_x - I_x I_z &= i I_y \end{aligned} \right\} \quad (8.32)$$

и оператор $\mathbf{I}^2 = \mathbf{I} \cdot \mathbf{I}$ коммутирует (но не одновременно) с каждой компонентой I_x, I_y, I_z :

$$[\mathbf{I}^2, I_z] = 0. \quad (8.33)$$

Общая теорема квантовой механики гласит (см. [10]), что если ряд операторов коммутируют друг с другом, то существует набор функций, которые одновременно являются собственными функциями каждого члена ряда операторов. Из уравнений (8.32) и (8.33) видно, что $\mathbf{I}^2$ вместе с любой из его компонент образует коммутирующий ряд. Физический смысл коммутирующих операторов заключается в том, что они представляют физические величины, которые

могут быть измерены одновременно. Таким образом, одновременно мы можем знать, например, только собственные значения I^2 и I_z .

Если $\Psi_{I,m}$ — собственная функция операторов I^2 и I_z , то

$$I^2 \Psi_{I,m} = I(I+1) \Psi_{I,m}, \quad (8.34)$$

$$I_z \Psi_{I,m} = m \Psi_{I,m}, \quad (8.35)$$

где ядерный спин I может иметь целые или полуцелые значения в зависимости от изотопа; m принимает значения $I, I-1, I-2, \dots, -I+2, -I+1, -I$, включая нуль. Для данного значения I имеется $2I+1$ значений m .

Воздействие операторов I_x и I_y на $\Psi_{I,m}$ удобно проследить с помощью двух операторов

$$\left. \begin{aligned} I^+ &= I_x + iI_y \\ I^- &= I_x - iI_y \end{aligned} \right\}, \quad (8.36)$$

которые называют операторами «повышения» и «понижения» (см. [10]).

$$I^\pm \Psi_{I,m} = [(I \mp m)(I \pm m + 1)]^{1/2} \Psi_{I,m \pm 1}. \quad (8.37)$$

Из уравнений (8.36) следует $I_x = \frac{1}{2}(I^+ + I^-)$ и $I_y = \frac{1}{2i}(I^+ - I^-)$.

Подавляющее большинство исследованных спектров ядерного резонанса получены на ядрах со спином $I = \frac{1}{2}$. В этом случае квантовое число m принимает только значения $\pm \frac{1}{2}$, и, следовательно, система может находиться либо в состоянии

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{1/2, +1/2} &\equiv \alpha, \\ \Psi_{1/2, -1/2} &\equiv \beta. \end{aligned} \right\} \quad (8.38)$$

Результат воздействия операторов спинного углового момента на функции α и β вытекает из уравнений (8.34)–(8.37):

$$I^2 \alpha = \frac{3}{4} \alpha; \quad I^2 \beta = \frac{3}{4} \beta, \quad (8.39)$$

$$\left. \begin{aligned} I_x \alpha &= \frac{1}{2} \beta; \quad I_x \beta = \frac{1}{2} \alpha, \\ I_y \alpha &= \frac{1}{2} i \beta; \quad I_y \beta = -\frac{1}{2} i \alpha, \\ I_z \alpha &= \frac{1}{2} \alpha; \quad I_z \beta = -\frac{1}{2} \beta, \end{aligned} \right\} \quad (8.40)$$

$$\left. \begin{aligned} I^+ \alpha &= 0; \quad I^+ \beta = \alpha, \\ I^- \alpha &= \beta; \quad I^- \beta = 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.41)$$

Рассмотренные выше уравнения отвечают одному изолированному ядру со спином I ; однако их легко обобщить для совокупности ядер. Операторы I, I_z и I^2 для системы n ядер принимают вид

$$I = \sum_n I_j, \quad (8.42)$$

$$I_z = \sum_n I_{zj}, \quad (8.43)$$

$$I^2 = \sum_n I_j^2 + 2 \sum_i \sum_{j < i} I_i \cdot I_j. \quad (8.44)$$

Сходные выражения можно написать для I_z, I_y, I^+ и I^- .

Если предположить, что спинные функции для отдельных ядер являются независимыми, то спиновую функцию для n ядер с индивидуальными спина-

ми α или β можно записать в виде

$$\Psi = \alpha(1) \beta(2) \dots \alpha(n). \quad (8.45)$$

Для $I = \frac{1}{2}$ имеется 2^n мультипликативных функций. Важно отметить, что, хотя мультипликативные функции представляют собой собственные функции I_z , в общем случае они не являются собственными функциями I^2 . Операторы I^2 и I_z , определяемые уравнениями (8.43) и (8.44), подчиняются тем же правилам коммутации, что и операторы для индивидуальных ядер [уравнение (8.33)]. Поэтому существует набор функций, одновременно являющихся собственными функциями I^2 и I_z . Такой набор можно построить путем линейной комбинации мультипликативных функций. Собственные значения для z -компоненты полного спина I_z

$$m = \sum_n m_j \quad (8.46)$$

могут составлять ряд

$$\sum_n I_j, (\sum_n I_j) - 1, (\sum_n I_j) - 2, \dots, (-\sum_n I_j) + 2, (-\sum_n I_j) + 1, -\sum_n I_j,$$

т. е. всего имеем $2(\sum_n I_j) + 1$ значений. Однако для ядер со спином $\frac{1}{2}$ существует 2^n мультипликативных функций, т. е. больше возможного числа значений m . Число мультипликативных функций с одинаковым значением m составляет

$$\frac{n!}{\left(\frac{n}{2} - m\right)! \left(\frac{n}{2} + m\right)!}. \quad (8.47)$$

В качестве примера мультипликативных спиновых функций рассмотрим совокупность четырех ядер со спином $I = \frac{1}{2}$. Имеется $2^4 = 16$ мультипликативных функций со значениями m от 2 до -2 . Выражение (8.47) показывает, что значению $m = +2$ соответствует только одна функция. Эта мультипликативная функция представляет собой произведение четырех волновых функций, отвечающих спиновым состояниям α отдельных ядер. Итак, для $m = +2$ имеем

$$\alpha\alpha\alpha\alpha.$$

Индексы ядер $1, 2, \dots, n$ соответствуют порядку, в котором написаны сомножители.

Следуя (8.47), находим, что собственному значению $m = +1$ отвечают четыре функции, которые имеют вид

$$\alpha\alpha\alpha\beta, \alpha\alpha\beta\alpha, \alpha\beta\alpha\alpha, \beta\alpha\alpha\alpha.$$

Значению $m = 0$ соответствуют шесть функций:

$$\alpha\alpha\beta\beta, \alpha\beta\alpha\beta, \beta\alpha\alpha\beta, \beta\beta\alpha\alpha, \beta\alpha\beta\alpha, \alpha\beta\beta\alpha$$

Так как число мультипликативных функций, соответствующих некоторому данному значению m , равно числу функций, соответствующих $-m$, то для системы четырех ядер имеем 16 функций, которые приведены в табл. 8.2.

Из 16 функций в табл. 8.2 лишь u_1 и u_{16} представляют собой собственные функции оператора I^2 .

Оператор I^2 имеет собственные значения $I_{\text{полн}}(I_{\text{полн}} + 1)$, где $I_{\text{полн}} = \sum_n I_j$ — полное спиновое квантовое число. Эти значения для системы n

ядер со спином $\frac{1}{2}$ составляют ряд

$$\frac{n}{2}, \frac{n}{2}-1, \frac{n}{2}-2, \dots \begin{cases} \dots 0 & \text{для нечетного } n, \\ \dots \frac{1}{2} & \text{для четного } n. \end{cases} \quad (8.48)$$

Таблица 8.2
МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ
ЧЕТЫРЕХ ЯДЕР СО СПИНОМ $\frac{1}{2}$

Функция	$m = \sum_j m_j$	Обоз- наче- ние	Функция	$m = \sum_j m_j$	Обоз- наче- ние
$\alpha\alpha\alpha\alpha$	2	u_1	$\beta\beta\alpha\alpha$	0	u_9
$\alpha\alpha\alpha\beta$	1	u_2	$\beta\alpha\alpha\beta$	0	u_{10}
$\alpha\alpha\beta\alpha$	1	u_3	$\beta\alpha\beta\alpha$	0	u_{11}
$\alpha\beta\alpha\alpha$	1	u_4	$\alpha\beta\beta\beta$	-1	u_{12}
$\beta\alpha\alpha\alpha$	1	u_5	$\beta\alpha\beta\beta$	-1	u_{13}
$\alpha\alpha\beta\beta$	0	u_6	$\beta\beta\alpha\beta$	-1	u_{14}
$\alpha\beta\alpha\beta$	0	u_7	$\beta\beta\beta\alpha$	-1	u_{15}
$\alpha\beta\beta\alpha$	0	u_8	$\beta\beta\beta\beta$	-2	u_{16}

Число спиновых функций, которые являются собственными функциями оператора I^2 , для данного значения $I_{\text{полн}}$ равно

$$g_{I_{\text{полн}}} = \frac{n!(n-2k+1)}{(n-k+1)!k!}, \quad (8.49)$$

где $I_{\text{полн}} = \frac{n}{2} - k$

и
$$k = \begin{cases} 0, 1, \dots, \frac{n}{2} & \text{для четного } n, \\ 0, 1, \dots, \frac{(n-1)}{2} & \text{для нечетного } n. \end{cases}$$

На рис. 8.4 приведены значения $g_{I_{\text{полн}}}$ для n от 1 до 10 [7].

Представим собственные функции оператора I^2 для системы ядер в виде линейных комбинаций мультипликативных спиновых функций φ_n :

$$\Psi_{I_{\text{полн}}, m} = \sum_n C_n \varphi_n. \quad (8.50)$$

Коэффициенты C_n в разложении собственной функции оператора I^2 определяются путем решения следующего уравнения [ср. с уравнением (8.10)]:

$$\sum_n (I_{mn}^2 - \lambda_n \delta_{mn}) C_n = 0. \quad (8.51)$$

В качестве примера построения собственных функций I^2 рассмотрим систему двух ядер со спином $\frac{1}{2}$. Мультипликативные функции для этой системы представлены в табл. 8.3. Волновые функции $\Psi_{I_{\text{полн}}, m}$ запишем в форме (8.50):

$$\Psi_{I_{\text{полн}}, m} = C_1 u_1 + C_2 u_2 + C_3 u_3 + C_4 u_4.$$

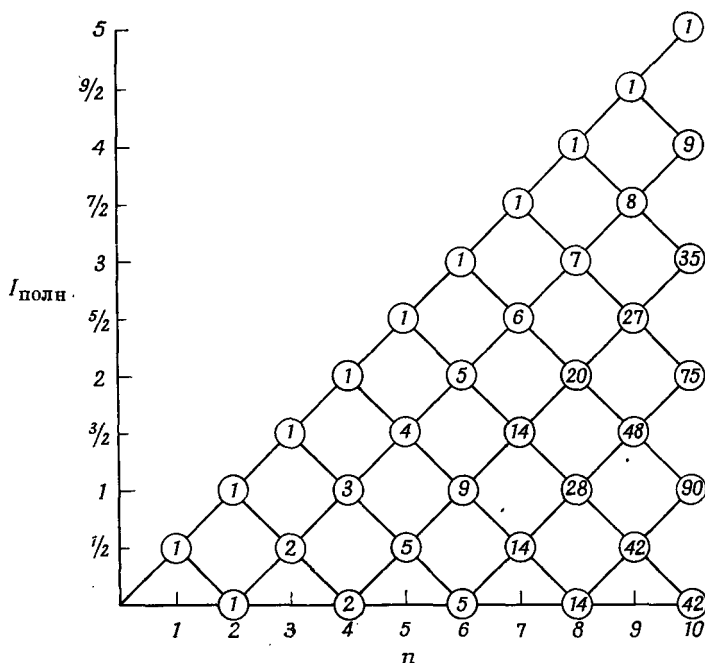
Коэффициенты C_n определим при решении векового уравнения для собственных значений λ_n :

$$|I_{mn}^2 - \lambda_n \delta_{mn}| = 0. \quad (8.52)$$

Таблица 8.3
МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ
СИСТЕМЫ ДВУХ ЯДЕР СО СПИНОМ $1/2$

Функция	m	Обозначение
$\alpha\alpha$	1	u_1
$\alpha\beta$	0	u_2
$\beta\alpha$	0	u_3
$\beta\beta$	-1	u_4

На первый взгляд может показаться, что уравнение (8.52) является в нашем случае полиномом четвертой степени относительно λ . Однако в разд. 8.4 было показано, что вековой определитель содержит ненулевые элементы только



Р и с. 8.4. Полные спиновые квантовые числа и их статистический вес для n эквивалентных ядер со спином $1/2$ [7].

между функциями, принадлежащими (в данном случае) одному и тому же собственному значению I_z . Поэтому вековой определитель распадается на два определителя (1×1) и один (2×2) :

$$\begin{vmatrix} I_{11}^2 - \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & I_{22}^2 - \lambda & I_{23}^2 & 0 \\ 0 & I_{32}^2 & I_{33}^2 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & I_{44}^2 - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Из этого сразу следует, что u_1 и u_4 представляют собой собственные функции оператора I^2 с собственными значениями I_{11}^2 и I_{44}^2 .

Вычисление интегралов I_{mn} производится по следующему уравнению:

$$\mathbf{I}^2 u_1 = (\mathbf{I}_1^2 + \mathbf{I}_2^2) u_1 + 2 (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) u_1. \quad (8.53)$$

Следует отметить, что оператор $\mathbf{I}_j$ действует лишь на спиновую функцию j -го ядра.

$$(\mathbf{I}_1^2 + \mathbf{I}_2^2) \alpha \alpha = \frac{3}{4} \alpha \alpha + \frac{3}{4} \alpha \alpha = \frac{3}{2} \alpha \alpha. \quad (8.54)$$

Для вычисления второго члена правой части уравнения (8.53) разложим произведение $\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2$ на компоненты

$$(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \alpha \alpha = (I_{x_1} I_{x_2} + I_{y_1} I_{y_2} + I_{z_1} I_{z_2}) \alpha \alpha \quad (8.55)$$

и, пользуясь уравнением (8.40), найдем

$$(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \alpha \alpha = \frac{1}{4} \alpha \alpha. \quad (8.56)$$

Подставляя выражения (8.56) и (8.54) в (8.53), получаем

$$\mathbf{I}^2 \alpha \alpha = 2 \alpha \alpha,$$

т. е. $I_{11}^2 = 2$, и поскольку $I_{11}^2 = I_{\text{полн}}(I_{\text{полн}} + 1)$, то $I_{\text{полн}} = 1$. Аналогичный расчет для I_{44}^2 тоже приводит к $I_{\text{полн}} = 1$.

Результатом действия $\mathbf{I}^2$ на u_2 является не только функция u_2 , поскольку имеем следующее:

$$\mathbf{I}^2 u_2 = (\mathbf{I}_1^2 + \mathbf{I}_2^2) \alpha \beta + 2 (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \alpha \beta \quad (8.57)$$

и

$$(\mathbf{I}_1^2 + \mathbf{I}_2^2) \alpha \beta = \frac{3}{4} (\alpha \beta) + \frac{3}{4} (\alpha \beta) = \frac{3}{2} (\alpha \beta),$$

$$(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2) \alpha \beta = -\frac{1}{4} (\alpha \beta) + \frac{1}{4} (\beta \alpha) + \frac{1}{4} (\beta \alpha),$$

откуда находим

$$\mathbf{I}^2 u_2 = u_2 + u_3. \quad (8.58)$$

Аналогичным путем получаем

$$\mathbf{I}^2 u_3 = u_2 + u_3. \quad (8.59)$$

Теперь определитель (2×2) можно записать в виде

$$\begin{vmatrix} (1 - \lambda) & 1 \\ 1 & (1 - \lambda) \end{vmatrix} = 0, \quad (8.60)$$

что представляет собой квадратное уравнение

$$-2\lambda + \lambda^2 = 0 \quad (8.61)$$

с корнями

$$\lambda = 0 \text{ или } 2.$$

Отсюда следует, что

$$I_{\text{полн}} = 0 \text{ или } 1.$$

Коэффициенты C_2 и C_3 вычисляются при подстановке значений λ в уравнение (8.52)

$$\left. \begin{aligned} (1 - \lambda) C_2 + C_3 &= 0 \\ C_2 + (1 - \lambda) C_3 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (8.62)$$

с учетом соотношения, вытекающего из условия нормировки волновых функций:

$$C_2^2 + C_3^2 = 1. \quad (8.63)$$

Подставляя $\lambda = 0$ в систему уравнений (8.62), получаем

$$C_2 = -C_3.$$

Тогда из уравнения (8.63) следует

$$C_2 = -C_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Таким образом, функция $\Psi_{0,0}$ имеет вид

$$\Psi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha).$$

Для $\lambda = 2$ имеем

$$C_2 = C_3 = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

откуда следует

$$\Psi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha).$$

Собственные функции оператора I^2 для системы двух ядер приведены в табл. 8.4.

Таблица 8.4
СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ I^2 И I_z
ДЛЯ СИСТЕМЫ ИЗ ДВУХ ЯДЕР
($n = 2$)

Функция	m	$I_{\text{полн}}$
$\alpha\alpha$	1	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	0	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	0	0
$\beta\beta$	-1	1

8.7. Базисные мультипликативные функции

Волновые функции гамильтониана

$$\mathcal{H} = + \sum_i v_i I_{zi} + \sum_{i < j} J_{ij} I_i \cdot I_j$$

могут быть записаны в виде линейных комбинаций замкнутого набора функций φ_m . Один из таких наборов образуют мультипликативные спинные функции, которые обладают тем дополнительным преимуществом, что они являются собственными функциями эрмитового оператора I_z , коммутирующего с $\mathcal{H}$. Матричные элементы $\mathcal{H}_{mn}$, построенные из мультипликативных спинных функций, будут отличны от нуля лишь тогда, когда функции φ_m и φ_n принадлежат одному и тому же собственному значению оператора I_z . Это приводит к факторизации векового уравнения на $(2I_{\text{полн}} + 1)$ уравнений более низкого порядка. Для $n = 2$ появится два определителя (1×1) и один (2×2) ; для $n = 3$ — два (1×1) и два (3×3) . В общем случае порядок подопределителя отвечает n -му биномиальному коэффициенту. Даже при факторизации, достигаемой с помощью мультипликативных спинных функций, вековое уравнение уже для малых значений n включает уравнения третьей и выше степени.

8.8. Базисные функции симметрии

В предшествующем изложении не возникала необходимость учитывать окружение, в котором находятся взаимодействующие ядра, поскольку достаточно было постулировать наличие взаимодействия двух ядер. Однако спин-спиновое взаимодействие между двумя ядрами возможно лишь в том случае, если эти ядра принадлежат одной и той же молекуле. Ниже будет показано, что учет симметрии молекулы имеет важное значение для анализа спектров [14, 15] и позволяет дополнительно факторизовать вековое уравнение [16]. Рассмотрим молекулу, принадлежащую к группе симметрии, состоящей из g элементов R (см. [10]). Каждый элемент R преобразует некоторую однозначную функцию координат φ_i в другую функцию φ_k . Следовательно, g элементам отвечают g функций φ_k ; однако не все эти функции линейно независимы. В общем случае образуется набор линейно независимых функций φ_k , для которого $k = 1, 2, \dots, f$, где $f \leq g$. Под действием g элементов R эти функции преобразуются в линейные комбинации друг друга. Элемент R преобразует функцию φ_k в линейную комбинацию вида

$$R\varphi_k = \sum_{j=1} R_{jk}\varphi_j, \quad (8.64)$$

где коэффициенты R_{jk} образуют матрицу, представляющую оператор R . Функции φ_k можно выбрать ортогональными и нормированными, так что

$$R_{jk} = \int \varphi_j^* R\varphi_k d\tau. \quad (8.65)$$

Совокупность матриц, изображающих каждый элемент группы, называется *представлением* группы, а функции φ_k являются *базисом* этого представления. Число функций f называют *размерностью* группы.

Линейное преобразование координат преобразует функции φ_k в другой набор функций φ'_k . Эти функции φ'_k тоже могут быть выбраны в качестве базиса представления. Матрица R строится заново, но сохраняет размерность. Такие два представления называют эквивалентными. Операторы симметрии принадлежат к классу унитарных операторов, матричные элементы которых R_{jk} и R_{lk} связаны соотношением

$$\sum_k R_{jk}^* R_{lk} = \delta_{jl}. \quad (8.66)$$

Можно показать, что линейное преобразование унитарной матрицы сохраняет неизменным ее след Sp (см. [10]):

$$\text{Sp } R = \sum_k R_{kk} = \sum_k R'_{kk}, \quad (8.67)$$

где R'_{jk} — матрица с элементами

$$R'_{jk} = \int \varphi_j'^* R\varphi_k d\tau. \quad (8.68)$$

След матрицы, отвечающей оператору симметрии, называют *характером* $\chi(R)$ оператора в представлении φ_k .

После выполнения линейного преобразования базисных функций φ_k может оказаться возможным разделить f функций φ'_k на подгруппы $f_1, f_2, f_3, \dots, f_k$; причем функции каждой подгруппы преобразуются оператором группы лишь в линейные комбинации этих же функций. Это значит, что функции $f_1, f_2, \dots, f_k$ образуют базис представления группы меньшей размерности. Такое представление φ_k называют *приводимым*. Если никакое линейное преобразование не приводит к возникновению представлений меньшей размерности, то представление называется *неприводимым*.

Неприводимые представления имеют большое значение в квантовой механике вследствие инвариантности уравнения Шредингера в отношении преобразований симметрии. Умножая обе части уравнения

$$\mathcal{H}\psi = E\psi$$

на элемент R , получаем

$$R\mathcal{H}\psi = RE\psi. \quad (8.69)$$

Гамильтониан $\mathcal{H}$ не меняется при любых преобразованиях симметрии. Следовательно, $\mathcal{H}$ и R коммутируют и уравнение (8.69) можно преобразовать к виду

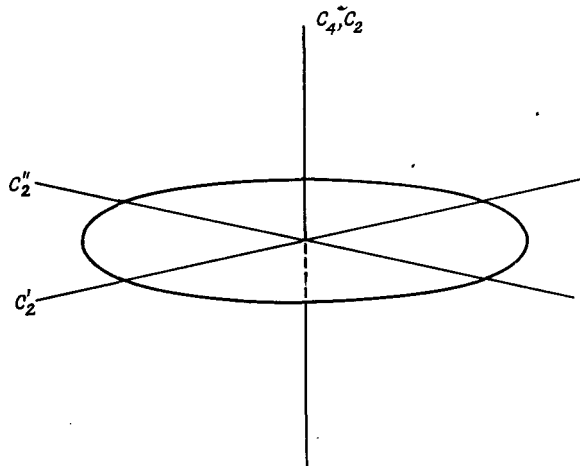
$$\mathcal{H}R\psi = ER\psi.$$

Таким образом, оператор R преобразует ψ в другую функцию $R\psi$, которая является собственной функцией $\mathcal{H}$ с тем же собственным значением, что и ψ . В отсутствие случайного вырождения это означает, что функции $R\psi$ представляют собой линейную комбинацию функций ψ , т. е. функции ψ образуют базис неприводимого представления группы симметрии.

Если матричные элементы гамильтониана построены из функций φ_k , которые образуют базис неприводимого представления группы симметрии молекулы, то можно показать (см. [10]), что элементы $\mathcal{H}_{jk}$ отличны от нуля только тогда, когда φ_j и φ_k принадлежат к одному и тому же неприводимому представлению. Вековое уравнение (8.11) факторизуется на уравнения более низкой степени, количество которых зависит от числа неприводимых представлений (от числа классов) группы.

8.9. Построение базисных функций симметрии

Для максимальной факторизации векового уравнения необходимо, чтобы функции φ_n , которые образуют базис матрицы гамильтониана, были собственными функциями полной z -компоненты углового момента и, кроме того,



Р и с. 8.5. Элементы точечной группы симметрии D_4 .

базисом неприводимого представления группы симметрии молекулы. Мультипликативные спинные функции φ_n образуют базис приводимого представления, и их следует преобразовать в набор $\varphi_n^{(\alpha)}$, принадлежащий α -му неприводимому представлению. Такое преобразование выполняется уравнением (см. [10])

$$\varphi_n^{(\alpha)} = \sum_R \chi^{(\alpha)}(R) R \varphi_n. \quad (8.70)$$

где $\chi^{(\alpha)}(R)$ — характер оператора R в α -м неприводимом представлении, который можно найти в таблицах характеров точечных групп симметрии (см.

[10]. В приводимом представлении содержится $\eta(\alpha)$ неприводимых представлений α . Кратность $\eta(\alpha)$ определяется соотношением

$$\eta(\alpha) = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi(R), \quad (8.71)$$

где g — порядок группы; $\chi^{(\alpha)}(R)$ — характер оператора в α -приводимом представлении.

В качестве примера построения базисных функций симметрии из мультипликативных спиновых функций мы проведем расчеты для системы четырех ядер, которые расположены в вершинах квадрата. Строго говоря, эта система принадлежит к точечной группе симметрии D_{4h} , но поскольку отражение в плоскости ядер не меняет спиновую систему, то можно рассматривать группу D_4 . Элементы D_4 наглядно представлены на рис. 8.5. Перестановки спиновых координат, создаваемые элементами (и соответственно операциями) симметрии, приведены ниже. Первый шаг расчета состоит в определении харак-

Неприводи- мое пред- ставление	Элемент симметрии	Перестав- ка
<i>E</i>	оператор идентичности	1234
<i>A</i>	ось вращения 2-го порядка, перпендикулярная плоскости	3412
<i>B</i>	ось вращения 4-го порядка, перпендикулярная плоскости (вра- щение по часовой стрелке)	4123
<i>C</i>	ось вращения 4-го порядка, перпендикулярная плоскости (вра- щение против часовой стрелки)	2341
<i>D</i>	ось вращения 2-го порядка, проходящая через ядра 2 и 4	3214
<i>F</i>	ось вращения 2-го порядка, проходящая через ядра 1 и 3	1432
<i>G</i>	ось вращения 2-го порядка в плоскости квадрата и перпенди- кулярная линии, соединяющей ядра 1 и 2	4321
<i>H</i>	ось вращения 2-го порядка в плоскости квадрата и перпенди- кулярная линии, соединяющей ядра 1 и 4	2143

теров элементов в мультипликативном представлении. В табл. 8.5 приведены

Таблица 8.5

ДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ D_4 НА МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ ЧЕТЫРЕХ ЯДЕР

[illegible]

результаты действия элементов симметрии на 16 функций. Характеры получаем, суммируя произведения $u_j^* R u_k$ по всем j и k с учетом ортонормальности u_i .

Характеры имеют следующие значения:

$$\chi(E) = 16; \chi(A) = 4,$$

$$\chi(B) = \chi(C) = 2,$$

$$\chi(D) = \chi(F) = 8,$$

$$\chi(G) = \chi(H) = 4.$$

Группа D_4 содержит пять неприводимых представлений, которые в таблице соответствующих характеров (табл. 8.6) обозначены A_1, A_2, B_1, B_2, E .

Таблица 8.6

ТАБЛИЦА ХАРАКТЕРОВ ДЛЯ ТОЧЕЧНОЙ ГРУППЫ D_4

	E	A	B	C	D	F	G	H
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
E	2	-2	0	0	0	0	0	0

Представления A_1, A_2, B_1 и B_2 имеют размерность «1», E имеет размерность «2». Кратность каждого неприводимого представления, содержащегося в мультипликативном представлении, определяют по уравнению (8.71):

$$\eta(A_1) = \frac{1}{8} (16 + 4 + 2 + 2 + 8 + 8 + 4 + 4) = 6,$$

$$\eta(A_2) = \frac{1}{8} (16 + 4 + 2 + 2 - 8 - 8 - 4 - 4) = 0,$$

$$\eta(B_1) = \frac{1}{8} (16 + 4 - 2 - 2 + 8 + 8 - 4 - 4) = 3,$$

$$\eta(B_2) = \frac{1}{8} (16 + 4 - 2 - 2 - 8 - 8 + 4 + 4) = 1,$$

$$\eta(E) = \frac{1}{8} (32 - 8) = 3.$$

Мультипликативное представление содержит неприводимые представления A_1 шесть раз, B_1 три раза, B_2 один раз и E три раза. Этот результат можно проверить следующим образом. Поскольку $f^{(\alpha)}$ имеет размерность α , то

$$\sum_{\alpha} \eta(\alpha) f^{(\alpha)} = \prod_j (2I_j + 1). \quad (8.72)$$

Для данного случая правой части этого уравнения отвечает

$$(1 \times 6) + (1 \times 3) + (1 \times 1) + (2 \times 3) = 16,$$

что равняется значению $\prod_j (2I_j + 1)$ для системы четырех ядер со спином $I = 1/2$.

Комбинации мультипликативных функций, которые образуют базис для неприводимых представлений, определяют с помощью оператора $\eta(\alpha)$ [см. уравнение (8.71)]:

$$\eta(\alpha) = \sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi R. \quad (8.73)$$

Для представления A_1 имеем

$$\eta(A_1) = E + A + B + C + D + F + G + H.$$

Результат действия оператора $\eta(A_1)$ на шестнадцать функций, которые представлены в табл. 8.2, приведен ниже (числовые множители опущены):

$$\begin{array}{l|l} \eta(A_1) u_1 = u_1, & \eta(A_1) u_9 = u_8 + u_8 + u_9 + u_{10}, \\ \eta(A_1) u_2 = u_2 + u_3 + u_4 + u_5, & \eta(A_1) u_{10} = u_8 + u_8 + u_9 + u_{10}, \\ \eta(A_1) u_3 = u_2 + u_3 + u_4 + u_5, & \eta(A_1) u_{11} = u_7 + u_{11}, \\ \eta(A_1) u_4 = u_2 + u_3 + u_4 + u_5, & \eta(A_1) u_{12} = u_{12} + u_{13} + u_{14} + u_{15}, \\ \eta(A_1) u_5 = u_2 + u_3 + u_4 + u_5, & \eta(A_1) u_{13} = u_{12} + u_{13} + u_{14} + u_{15}, \\ \eta(A_1) u_6 = u_8 + u_8 + u_9 + u_{10}, & \eta(A_1) u_{14} = u_{12} + u_{13} + u_{14} + u_{15}, \\ \eta(A_1) u_7 = u_7 + u_{11}, & \eta(A_1) u_{15} = u_{12} + u_{13} + u_{14} + u_{15}, \\ \eta(A_1) u_8 = u_8 + u_8 + u_9 + u_{10}, & \eta(A_1) u_{16} = u_{16}. \end{array}$$

Отсюда следует, что представлению A_1 принадлежат следующие шесть независимых функций:

$$\left. \begin{array}{l} u_1, \\ u_2 + u_3 + u_4 + u_5, \\ u_7 + u_{11}, \\ u_8 + u_8 + u_9 + u_{10}, \\ u_{12} + u_{13} + u_{14} + u_{15}, \\ u_{16}. \end{array} \right\}$$

Оператор $\eta(B_1)$ имеет вид

$$\eta(B_1) = E + A - B - C + D + F - G - H.$$

При действии этого оператора на u_j получаем следующие отличные от нуля функции:

$$\begin{array}{l} u_2 + u_4 - u_3 - u_5, \\ u_3 + u_5 - u_2 - u_4, \\ u_7 - u_{11}, \\ u_{11} - u_7, \\ u_{12} + u_{14} - u_{13} - u_{15}, \\ u_{13} + u_{15} - u_{12} - u_{14}. \end{array}$$

Следовательно, представлению B_1 отвечают три независимые функции

$$\left. \begin{array}{l} u_2 + u_4 - u_3 - u_5, \\ u_7 - u_{11}, \\ u_{12} + u_{14} - u_{13} - u_{15}. \end{array} \right\}$$

Аналогичные вычисления, проведенные для оператора

$$\eta(B_2) = E + A - B - C - D - F + G + H,$$

определяют функцию представления B_2 :

$$u_8 + u_9 - u_8 - u_{10}.$$

Представлению E отвечает оператор

$$\eta(E) = 2E - 2A$$

и следующие ненулевые функции:

$$\begin{array}{l|l}
 u_2 - u_4, & u_9 - u_6, \\
 u_3 - u_5, & u_{10} - u_8, \\
 u_4 - u_2, & u_{12} - u_{14}, \\
 u_5 - u_3, & u_{13} - u_{15}, \\
 u_6 - u_9, & u_{14} - u_{12}, \\
 u_8 - u_{10}, & u_{15} - u_{13}.
 \end{array}$$

Из них шесть функций являются независимыми:

$$\left. \begin{array}{l}
 u_2 - u_4, \\
 u_3 - u_5, \\
 u_6 - u_9, \\
 u_8 - u_{10}, \\
 u_{12} - u_{14}, \\
 u_{13} - u_{15}.
 \end{array} \right\}$$

(Представление E имеет размерность «2» и повторяется три раза.) Шестнадцать соответствующим образом нормированных базисных функций симметрии для точечной группы D_4 приведены в табл. 8.7.

Таблица 8.7

БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ СИММЕТРИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ ЧЕТЫРЕХ
ЯДЕР, ПРИНАДЛЕЖАЩИХ ТОЧЕЧНОЙ ГРУППЕ D_4

Симметризованная спиновая функция	Неприводимое представление группы D_4	$m = \sum_i I_{z_i}$
$\alpha\alpha\alpha\alpha$	A_1	2
$\frac{1}{2}(\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\alpha\alpha)$	A_1	1
$\frac{1}{2}(\alpha\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\alpha\beta)$	A_1	0
$1/\sqrt{2}(\alpha\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha)$	A_1	0
$\frac{1}{2}(\alpha\beta\beta\beta + \beta\alpha\beta\beta + \beta\beta\alpha\beta + \beta\beta\beta\alpha)$	A_1	-1
$\beta\beta\beta\beta$	A_1	-2
$\frac{1}{2}(\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha\alpha - \alpha\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha)$	B_1	1
$1/\sqrt{2}(\alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha)$	B_1	0
$\frac{1}{2}(\alpha\beta\beta\beta + \beta\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\beta - \beta\beta\beta\alpha)$	B_1	-1
$\frac{1}{2}(\alpha\alpha\beta\beta + \beta\beta\alpha\alpha - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta)$	B_2	0
$1/\sqrt{2}(\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha\alpha)$	E	1
$1/\sqrt{2}(\alpha\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha)$	E	1
$1/\sqrt{2}(\alpha\alpha\beta\beta - \beta\beta\alpha\alpha)$	E	0
$1/\sqrt{2}(\alpha\beta\beta\beta - \beta\alpha\alpha\beta)$	E	0
$1/\sqrt{2}(\alpha\beta\beta\beta - \beta\beta\alpha\beta)$	E	-1
$1/\sqrt{2}(\beta\alpha\beta\beta - \beta\beta\beta\alpha)$	E	-1

8.10. Вычисление матричных элементов гамильтониана

В нашем распоряжении имеются все сведения, необходимые для вычисления матричных элементов гамильтониана; однако следует еще затратить некоторые усилия для изучения соотношений между матричными элементами. Во-первых, рассмотрим базисные функции для гамильтониана, более общие, чем мультипликативные функции. По-прежнему эти общие функции являются собственными функциями оператора I_z . Введем [17] оператор R обращения спинов всех ядер

$$R\varphi(m) = \varphi(-m), \quad (8.74)$$

где $\varphi(m)$ — собственная функция оператора I_z с собственным значением m . Оператор R коммутирует с каждой компонентой спинного механического момента:

$$[R, I_z] = [R, I_x] = [R, I_y] = 0. \quad (8.75)$$

Гамильтониан запишем в виде

$$\mathcal{H} = \bar{A} + \bar{B}, \quad (8.76)$$

где

$$\bar{A} = \sum_i v_i I_{zi}, \quad (8.77)$$

$$\bar{B} = \sum_i \sum_{j < i} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j. \quad (8.78)$$

Оператор $\bar{A}$ отвечает только диагональным элементам матрицы гамильтониана, а оператор $\bar{B}$ — как диагональным, так и недиагональным элементам. Диагональные элементы гамильтониана имеют вид

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{kk} &= \langle \varphi_k(m) | \mathcal{H} | \varphi_k(m) \rangle = \langle \varphi_k(m) | \bar{A} | \varphi_k(m) \rangle + \\ &+ \langle \varphi_k(m) | \bar{B} | \varphi_k(m) \rangle = a_{kk} + b_{kk}. \end{aligned} \quad (8.79)$$

Для недиагональных элементов имеем

$$\mathcal{H}_{jk} = \langle \varphi_j(m) | \mathcal{H} | \varphi_k(m) \rangle = \langle \varphi_j(m) | \bar{B} | \varphi_k(m) \rangle = b_{jk}. \quad (8.80)$$

Оператор R коммутирует с $\bar{B}$ и антикоммутирует с $\bar{A}$:

$$\begin{aligned} R\bar{B} - \bar{B}R &= 0, \\ R\bar{A} + \bar{A}R &= 0. \end{aligned}$$

Отсюда имеем

$$\left. \begin{aligned} \bar{B} &= R\bar{B}R, \\ \bar{A} &= -R\bar{A}R. \end{aligned} \right\} \quad (8.81)$$

Подставляя соотношения (8.81) в (8.79) и (8.80), получаем

$$\langle \varphi_k(-m) | \mathcal{H} | \varphi_k(-m) \rangle = -a_{kk} + b_{kk}, \quad (8.82)$$

$$\langle \varphi_j(-m) | \mathcal{H} | \varphi_k(-m) \rangle = b_{jk}. \quad (8.83)$$

Таким образом, если известны матричные элементы состояний с $I_z = m$, то матричные элементы состояний с $I_z = -m$ определяются уравнениями, приведенными выше. Для случая $m = 0$ эти уравнения следует применять с осторожностью. Если оператор R переставляет только $\varphi_k(0)$, то диагональные элементы определяются уравнениями (8.79) и (8.82); но если R осуществляет перестановки $\varphi_k(0)$, то $a_{kk} = 0$ и диагональные элементы равны b_{kk} . В общем случае для $m = 0$ осуществляются комбинации этих вариантов.

Базисные функции почти всегда являются мультипликативными спинowymi функциями (иногда симметризованными). В этом случае оказалось удобным применять следующее выражение для гамильтониана:

$$\mathcal{H} = v_i I_{zi} + \sum_{i < j} \sum J_{ij} I_{zi} I_{zj} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \sum J_{ij} (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+). \quad (8.84)$$

Из уравнений (8.35) и (8.37) следует, что диагональные матричные элементы имеют вид

$$\langle \varphi_k(m) | \mathcal{H} | \varphi_k(m) \rangle = \sum_i v_i m_i + \sum_{i < j} \sum J_{ij} m_i m_j, \quad (8.85)$$

а недиагональные элементы —

$$\begin{aligned} \langle \varphi(\dots I_j, m_{j+1}, \dots, I_k, m_{k+1}, \dots, m) | \mathcal{H} | \varphi(\dots I_j, m_j, \dots, I_k, m_k, \dots, m) \rangle = \\ = \frac{1}{2} J_{jk} [(I_j - m_j)(I_k + m_k)(I_j + m_j + 1)(I_k - m_k + 1)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (8.86)$$

Если все ядра имеют спин $I = \frac{1}{2}$, то уравнения (8.85) и (8.86) упрощаются, приобретая следующий вид:

$$\langle \varphi_k | \mathcal{H} | \varphi_k \rangle = \frac{1}{2} \left(\sum_i S_i v_i + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \sum T_{ij} T_{ij} \right), \quad (8.87)$$

$$\langle \varphi_i | \mathcal{H} | \varphi_k \rangle = -\frac{1}{2} J_{ij} U, \quad (8.88)$$

где S_i равно $+1$ для спина α и -1 для спина β ; T_{ij} равно $+1$, если спины i и j параллельны, и -1 , если спины j и i антипараллельны; U равно $+1$, если функции φ_i и φ_k отличаются только заменой спина i на спин j , а во всех остальных случаях обращается в нуль.

Для иллюстрации приведенных правил вычислим некоторые матричные элементы между мультипликативными спинowymi функциями $\alpha\alpha\alpha\beta$ и $\alpha\alpha\beta\alpha$. Диагональные элементы на основании уравнения (8.87) сводятся к следующему виду:

$$\begin{aligned} \langle \alpha\alpha\alpha\beta | \mathcal{H} | \alpha\alpha\alpha\beta \rangle &= \frac{1}{2} \left[(v_1 + v_2 + v_3 - v_4) + \frac{1}{2} (J_{12} + \right. \\ &\quad \left. + J_{13} - J_{14} + J_{23} - J_{24} - J_{34}) \right], \\ \langle \alpha\alpha\beta\alpha | \mathcal{H} | \alpha\alpha\beta\alpha \rangle &= \frac{1}{2} \left[(v_1 + v_2 - v_3 + v_4) + \frac{1}{2} (J_{12} - J_{13} + J_{14} - J_{23} + J_{24} - J_{34}) \right], \end{aligned}$$

а недиагональный элемент по уравнению (8.88) равен

$$\langle \alpha\alpha\alpha\beta | \mathcal{H} | \alpha\alpha\beta\alpha \rangle = \langle \alpha\alpha\beta\alpha | \mathcal{H} | \alpha\alpha\alpha\beta \rangle = -\frac{1}{2} J_{34}.$$

8.11. Интенсивности переходов

Решение векового уравнения (8.11) определяет энергетические уровни системы. Подставляя значения энергии в уравнение (8.10), мы получаем коэффициенты C_n и, следовательно, собственные функции ψ_n . Вероятность перехода между уровнями ψ_j и ψ_k , который индуцирован магнитным полем H_1 , вращающимся в плоскости xy , была рассмотрена в разд. 2.2. Соответствующее значение равно

$$P_{j \rightarrow k} = (\gamma_i H_1)^2 |\langle \psi_j | I_{xt} | \psi_k \rangle|^2 \quad (8.89)$$

или

$$P_{j \rightarrow k} = (\gamma_i H_1)^2 |\langle \psi_j | I_{yt} | \psi_k \rangle|^2, \quad (8.90)$$

поскольку направления x и y эквивалентны. Очень часто сложные методы анализа спектров приходится применять для систем, в которых все ядра имеют одинаковое гироманнитное отношение γ_i . Кроме того, уравнения для $P_{j \rightarrow k}$ можно написать с использованием матричных элементов оператора I^- :

$$P_{j \rightarrow k} \propto |\langle \psi_j | I^- | \psi_k \rangle|^2. \quad (8.91)$$

Поскольку, во-первых, воздействие оператора I^- на функцию сводится к уменьшению значения m на единицу и, во-вторых, функции ψ_k ортонормированы, матричные элементы в уравнениях (8.89)—(8.91) обращаются в нуль, за исключением тех случаев, когда значения m для ψ_j и ψ_k отличаются от -1 . Следовательно, переходы возможны лишь между уровнями с $\Delta m = -1$.

В разд. 8.9 было показано, что собственные функции ψ_k образуют базис неприводимого представления группы преобразования симметрии. Поскольку операторы I_x , I_y и I^- не меняются при преобразованиях симметрии, то матричные элементы в уравнениях (8.89)—(8.91) и, следовательно, вероятности переходов отличаются от нуля только для функций ψ_j и ψ_k , которые принадлежат к одному и тому же неприводимому представлению.

8.12. Эквивалентные ядра

Все четыре ядра атомов водорода в молекуле метана CH_4 характеризуются одинаковой константой экранирования; вычисленная константа взаимодействия между любой парой этих ядер равна 13 гц. Тем не менее в протонном спектре метана наблюдается лишь один сигнал.

Тот факт, что, несмотря на спин-спиновое взаимодействие, в спектре метана наблюдается синглетный сигнал, служит примером общего явления, которое можно обосновать следующей теоремой [13].

Гамильтониан вида

$$\mathcal{H} = \sum_i v_i I_{zi} + \sum_i \sum_{j < i} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j = \bar{A} + \bar{B}$$

коммутирует с I_z и не коммутирует с $\mathbf{I}^2$.] Вычисление коммутатора $[\mathcal{H}, \mathbf{I}^2]$ приводит к результату [7]

$$[\mathcal{H}, \mathbf{I}^2] = \sum_i \sum_{j < i} 2i (v_i - v_j) (I_{xi} I_{yj} - I_{yi} I_{xj}). \quad (8.92)$$

Следовательно, $[\mathcal{H}, \mathbf{I}^2] = 0$ при $v_i = v_j$ для всех i и j . В этом случае гамильтониан сводится к следующему:

$$\mathcal{H}_0 = v I_z + \sum_i \sum_{j < i} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j. \quad (8.93)$$

Каждый из операторов $\mathcal{H}_0$, I_z и $\bar{B}$ [см. уравнение (8.78)] образует коммутирующий набор с собственными функциями ψ_n (собственные значения E_n , m , b_n соответственно). Допустим, что переход $\psi_n \rightarrow \psi_{n'}$ является разрешенным. Тогда имеем

$$\mathcal{H}_0 \psi_n = (m v + b_n) \psi_n = E_n \psi_n, \quad (8.94)$$

$$\mathcal{H}_0 \psi_{n'} = (m' v + b_{n'}) \psi_{n'} = E_{n'} \psi_{n'} \quad (8.95)$$

и

$$E_{n'} - E_n = (m' - m) v + b_{n'} - b_n. \quad (8.96)$$

Можно показать, что энергия и вероятность перехода не зависят от оператора взаимодействия $\bar{B}$. Для вероятности перехода $P_{n \rightarrow n'}$ имеем [7]

$$P_{n \rightarrow n'} = |\langle \psi_{n'} | \exp [i (\bar{B} + \gamma H_1 I_x) t] | \psi_n \rangle|^2. \quad (8.97)$$

В этом соотношении матричный элемент равен

$$\langle \psi_{n'} | \exp [i (\bar{B} + \gamma H_1 I_x) t] | \psi_n \rangle = \langle \exp (-i \bar{B} t) \psi_{n'} | \exp (i \gamma H_1 I_x t) | \psi_n \rangle = \\ = \exp (i b_{n'} t) \langle \psi_{n'} | \exp (i \gamma H_1 I_x t) | \psi_n \rangle. \quad (8.98)$$

Квадрат модуля правой части уравнения (8.98) не зависит от $b_{n'}$. Это означает, что вероятность перехода не зависит от члена, содержащего оператор взаимодействия $\bar{B}$. Поскольку операторы $\bar{B}$ и I_x коммутируют, то, следовательно, коммутируют экспоненциальные операторы $\exp (i \bar{B} t)$ и $\exp (i \gamma H_1 I_x t)$. Поэтому матричный элемент в уравнении (8.97) приобретает вид

$$\langle \psi_{n'} | \exp [i (\bar{B} + \gamma H_1 I_x) t] | \psi_n \rangle = \langle \psi_{n'} | \exp (i \gamma H_1 I_x t) | \exp (i \bar{B} t) \psi_n \rangle = \\ = \exp (i b_n t) \langle \psi_{n'} | \exp (i \gamma H_1 I_x t) | \psi_n \rangle. \quad (8.99)$$

Из уравнений (8.98) и (8.99) следует

$$\exp (i b_{n'} t) \langle \psi_{n'} | \exp (i \gamma H_1 I_x t) | \psi_n \rangle = \exp (i b_n t) \langle \psi_{n'} | \exp (i \gamma H_1 I_x t) | \psi_n \rangle. \quad (8.100)$$

Так как $\psi_{n'} \rightarrow \psi_n$ представляет собой разрешенный переход, то $\langle \psi_{n'} | \exp (i \gamma H_1 I_x t) | \psi_n \rangle$ не может равняться нулю. Поэтому из уравнения (8.100) следует, что

$$b_{n'} = b_n. \quad (8.101)$$

Подставляя соотношение (8.101) в уравнение (8.96), получаем

$$E_{n'} - E_n = (m' - m) v = v.$$

Следовательно, энергия перехода не зависит от спин-спинового взаимодействия и наблюдается единственная резонансная линия. При рассмотрении группы магнитно эквивалентных ядер можно опустить в гамильтониане член, отвечающий их спин-спиновому взаимодействию (это следует сделать в качестве первого этапа нахождения энергетических уровней системы). Таким образом,

$$\mathcal{H}_0 = v I_z. \quad (8.102)$$

Доказанная теорема имеет совершенно общий характер и не включает ни аргументов, основанных на соображениях симметрии, ни доводов, имеющих отношение к теории возмущений.

Если рассматривается взаимодействие двух или более групп ядер, равенство химических сдвигов является необходимым, но недостаточным критерием магнитной эквивалентности. Распределим ядра по наборам G , чтобы ядра каждого набора имели одинаковые константы экранирования и между ними не наблюдалось взаимодействия. Гамильтониан такой системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_G v_G I_{zG} + \sum_{G_i} \sum_{G'_j} J_{G_i G'_j} \mathbf{I}_{G_i} \cdot \mathbf{I}_{G'_j}, \quad (8.103)$$

где $J_{G_i G'_j}$ — константа взаимодействия между i -м ядром набора G с j -м ядром набора G' . Условие коммутации оператора с гамильтонианом является необходимым для понятия группы эквивалентных ядер. Оператор $\mathbf{I}_G^2$ определяется следующим образом:

$$\mathbf{I}_G^2 = \sum_{G_i} \mathbf{I}_{G_i}^2 + 2 \sum_{G_i < G_j} \mathbf{I}_{G_i} \cdot \mathbf{I}_{G_j}. \quad (8.104)$$

Тогда коммутатор $[\mathbf{I}_G^2, \mathcal{H}]$ имеет вид [18]

$$[\mathcal{H}, \mathbf{I}_G^2] = 2i \sum_{G_h G_i < G_j} (J_{G_i G'_h} - J_{G_j G'_h}) [I_{xG_j} (I_{yG_i} I_{zG'_h} - I_{zG_i} I_{yG'_h}) + \\ + I_{yG_j} (I_{zG_i} I_{xG'_h} - I_{xG_i} I_{zG'_h}) + I_{zG_j} (I_{xG_i} I_{yG'_h} - I_{yG_i} I_{xG'_h})]. \quad (8.105)$$

Следовательно, операторы I_G^2 и $\mathcal{H}$ коммутируют, если условие

$$J_{G_i G'_k} = J_{G_j G'_k} \quad (8.106)$$

выполняется для всех i и j всех групп G , т. е. каждое ядро группы G должно иметь одинаковое спин-спиновое взаимодействие с каждым ядром другой группы.

Итак, ядра данной группы являются магнитно эквивалентными, если, во-первых, они имеют одинаковый химический сдвиг и, во-вторых, одинаково взаимодействуют с каждым ядром другой группы магнитно эквивалентных ядер (см. разд. 8.2.1).

Когда совокупность ядер может быть разбита на наборы эквивалентных ядер, то матричные элементы гамильтониана удобнее строить из собственных функций операторов I_G^2 и I_z . Это прямое следствие коммутирования I_G^2 и $\mathcal{H}$. При этом матричные элементы $\langle \psi_j | \mathcal{H} | \varphi_k \rangle$ отличаются от нуля только для функций ψ_j и φ_k , имеющих одинаковые собственные значения m оператора $I_z (= \sum_G I_{G_z})$ и одинаковые собственные значения I_G оператора I_G^2 . Кроме того, появляется новое правило отбора для разрешенных переходов, поскольку I_G^2 коммутирует с $I^- = \sum_G I_G^-$. Поэтому правила отбора формулируются

следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \Delta m = \sum_G \Delta m_G = -1, \\ \Delta I_G = 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.107)$$

Сводка правил анализа спектров

1. Гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_G v_G I_{zG} + \sum_{G < G'} J_{GG'} I_G I_{G'},$$

где G и G' — группы эквивалентных ядер, т. е. между G и G' имеется только одна константа взаимодействия.

2. Матрица гамильтониана строится из линейных комбинаций мультипликативных спиновых функций, являющихся одновременно собственными функциями операторов I_z и I_G^2 .

3. Базисные функции должны образовать неприводимое представление преобразования симметрии, характерного для исследуемой совокупности ядер.

4. Матричные элементы $\langle \psi_j | \mathcal{H} | \varphi_k \rangle$ не равны нулю только тогда, когда ψ_j и φ_k

а) принадлежат к одному собственному значению оператора I_z ,

б) принадлежат к одному собственному значению оператора I_G^2 ,

в) принадлежат к одному неприводимому представлению.

5. Интенсивности переходов пропорциональны

$$|\langle \psi_j | I | \varphi_k \rangle|^2,$$

где ψ_j и φ_k — собственные функции гамильтониана.

6. Правила отбора для переходов между уровнями ψ_j и φ_k :

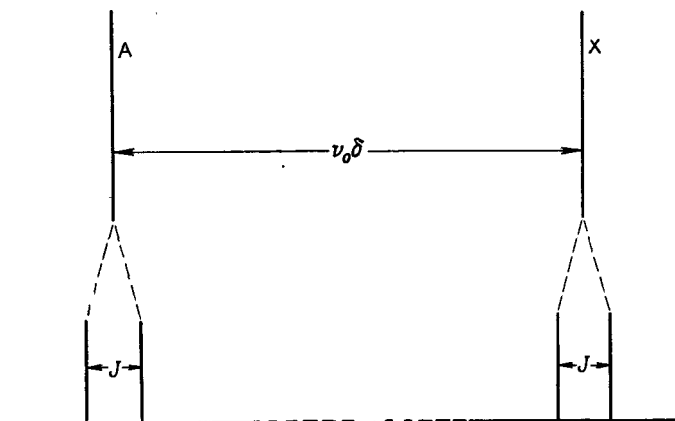
а) $\Delta m = -1$,

б) $\Delta I_G = 0$,

в) ψ_j и φ_k должны принадлежать одному и тому же неприводимому представлению.

8.13. Анализ спектров, характеризуемых одной константой взаимодействия ¹⁾

Спектр ЯМР для молекулы, содержащей две группы магнитно эквивалентных ядер, зависит только от одной константы J_{AB} и одной разности химических сдвигов δ_{AB} . Вид спектра определяется одним параметром, а именно отношением $J/\nu_0\delta$ (отношение константы взаимодействия к разности химических сдвигов двух типов ядер). Сравнительно нетрудно вычислить теоретические спектры для различных значений $J/\nu_0\delta$ и сравнить полученные результаты



Р и с. 8.6. Теоретический спектр типа AX.

с экспериментально наблюдаемым спектром. Таким способом можно найти J и δ . Этот раздел посвящен системам AB_n и A_pB_n с обычно встречающимися значениями n и p .

8.13.1. Система AB

Простейший спектр ЯМР, в котором одновременно проявляются сдвиг и спин-спиновое взаимодействие, отвечает молекуле, содержащей только два магнитно неэквивалентных ядра. Если сигналы этих ядер разделены небольшим химическим сдвигом величиной одного порядка с константой спин-спинового взаимодействия, то говорят, что система принадлежит к типу AB. Детальный анализ спектров ЯМР для таких молекул проведен рядом исследователей.

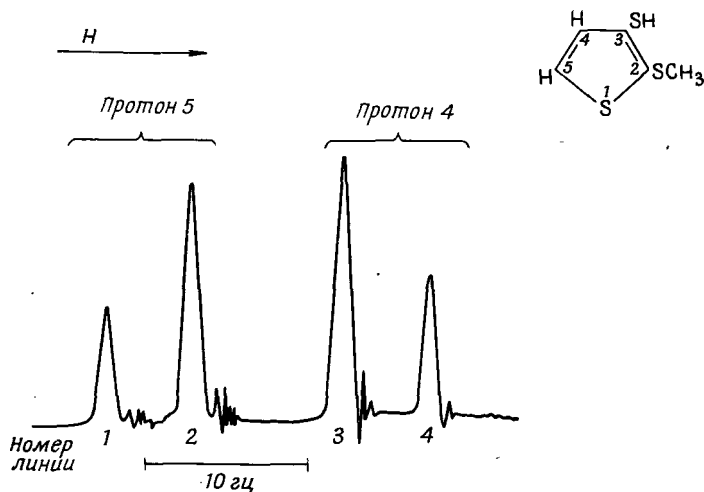
Основные особенности спектра AB. Спектр ЯМР системы AX состоит из двух дублетов, компоненты которых имеют одинаковые интенсивности (см. рис. 8.6). Расстояния между компонентами каждого дублета одинаковы и равны константе J_{AX} спинового взаимодействия между двумя ядрами. Достаточно точное значение разности химических сдвигов для двух таких ядер легко найти, измерив расстояния между центрами дублетов, так как именно эти положения спектра отвечают резонансным условиям для исследуемых ядер при отсутствии спин-спинового взаимодействия.

В спектре системы AB для определения параметров спектра и вычисления относительных интенсивностей переходов при условии $J/\nu_0\delta \approx 1$ следует пользоваться квантовомеханическим анализом. Для таких систем наблюдаются спектры, сходные с показанным на рис. 8.7. Основные особенности спектра заключаются в том, что компоненты дублетов различаются по интенсивности

¹⁾ Последующие разделы посвящены анализу наиболее важных спиновых систем. Спектры менее распространенных систем описаны в приложении IX. Предполагается, что все магнитные ядра имеют спин $I = \frac{1}{2}$.

и разность химических сдвигов невозможно определить непосредственно по спектру.

Анализ системы АВ. В качестве базиса для стационарных волновых функций используют четыре мультипликативные функции $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$. Обозначим их u_1 , u_2 , u_3 и u_4 соответственно. Ниже будет показано, что для



Р и с. 8.7. Пример спектра типа АВ. Резонансные сигналы кольцевых протонов жидкого 2-метилтио-3-тиофентиола при 40 Мгц [22].

этой системы имеются только два недиагональных элемента $H_{23} = H_{32} = \frac{1}{2}J$; таким образом, смешивание базисных мультипликативных функций происходит только между u_2 и u_3 (т. е. между $\alpha\beta$ и $\beta\alpha$).

Гамильтониан для системы АВ записываем в виде

$$\mathcal{H} = \gamma H_0 [(1 - \sigma_A) I_{Az} + (1 - \sigma_B) I_{Bz}] + J_{AB} I_{Az} I_{Bz} + \frac{1}{2} J_{AB} (I_A^+ I_B^- + I_A^- I_B^+).$$

Вековое уравнение системы АВ записывается следующим образом:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (8.108)$$

где H_{11} , H_{12} и т. д. — матричные элементы, которые вычисляют, пользуясь базисными мультипликативными функциями системы, по простым правилам, приведенным в разд. 8.10. Величины E — собственные значения, или энергии уровней стационарного состояния, устанавливающегося при введении исследуемой молекулы в магнитное поле. Значения E определяют решением уравнения (8.108). Если бы матрица была полностью диагональной, то собственные значения были бы равны диагональным матричным элементам.

Обозначению H_{11} отвечает матричный элемент $\langle u_1 | \mathcal{H} | u_1 \rangle$ или $\langle \alpha\alpha | \mathcal{H} | \alpha\alpha \rangle$, а обозначению H_{21} соответствует $\langle \alpha\beta | \mathcal{H} | \alpha\alpha \rangle$ и т. д. Следовательно, вековое уравнение в более полном виде можно записать как

$$\begin{vmatrix} \langle \alpha\alpha | \mathcal{H} | \alpha\alpha \rangle - E & \langle \alpha\alpha | \mathcal{H} | \alpha\beta \rangle & \langle \alpha\alpha | \mathcal{H} | \beta\alpha \rangle & \langle \alpha\alpha | \mathcal{H} | \beta\beta \rangle \\ \langle \alpha\beta | \mathcal{H} | \alpha\alpha \rangle & \langle \alpha\beta | \mathcal{H} | \alpha\beta \rangle - E & \langle \alpha\beta | \mathcal{H} | \beta\alpha \rangle & \langle \alpha\beta | \mathcal{H} | \beta\beta \rangle \\ \langle \beta\alpha | \mathcal{H} | \alpha\alpha \rangle & \langle \beta\alpha | \mathcal{H} | \alpha\beta \rangle & \langle \beta\alpha | \mathcal{H} | \beta\alpha \rangle - E & \langle \beta\alpha | \mathcal{H} | \beta\beta \rangle \\ \langle \beta\beta | \mathcal{H} | \alpha\alpha \rangle & \langle \beta\beta | \mathcal{H} | \alpha\beta \rangle & \langle \beta\beta | \mathcal{H} | \beta\alpha \rangle & \langle \beta\beta | \mathcal{H} | \beta\beta \rangle - E \end{vmatrix} = 0. \quad (8.109)$$

Ненулевые матричные элементы этой системы таковы:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle \alpha\alpha | \mathcal{H} | \alpha\alpha \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) + \frac{1}{2} J \right], \\ H_{22} &= \langle \alpha\beta | \mathcal{H} | \alpha\beta \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{\gamma}{2\pi} (H_A - H_B) - \frac{1}{2} J \right], \\ H_{33} &= \langle \beta\alpha | \mathcal{H} | \beta\alpha \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{\gamma}{2\pi} (-H_A + H_B) - \frac{1}{2} J \right], \\ H_{44} &= \langle \beta\beta | \mathcal{H} | \beta\beta \rangle = \frac{1}{2} \left[\frac{\gamma}{2\pi} (-H_A - H_B) + \frac{1}{2} J \right], \\ H_{23} &= \langle \alpha\beta | \mathcal{H} | \beta\alpha \rangle = \frac{1}{2} J, \\ H_{32} &= \langle \beta\alpha | \mathcal{H} | \alpha\beta \rangle = \frac{1}{2} J. \end{aligned}$$

Подставляя эти элементы в уравнение (8.109), находим

$$\begin{vmatrix} \frac{\gamma}{4\pi} (H_A + H_B) + \frac{1}{4} J - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\gamma}{4\pi} (H_A - H_B) - \frac{1}{4} J - E & \frac{1}{2} J & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} J & \frac{\gamma}{4\pi} (-H_A + H_B) - \frac{1}{4} J - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\gamma}{4\pi} (-H_A - H_B) + \frac{1}{4} J - E \end{vmatrix} = 0, \quad (8.110)$$

где H_A и H_B — резонансные напряженности магнитного поля для ядер А и В: $H_A = H_0 (1 - \sigma_A)$ и $H_B = H_0 (1 - \sigma_B)$; σ_A и σ_B — безразмерные константы экранирования. Коэффициенты в системе линейных уравнений, изображенной написанным выше определителем, обозначим символами a_{jk} . Тогда получим следующие уравнения:

$$\left[\frac{\gamma}{4\pi} (H_A + H_B) + \frac{1}{4} J - E_k \right] a_{1k} = 0, \quad (8.111)$$

$$\left[\frac{\gamma}{4\pi} (H_A - H_B) - \frac{1}{4} J - E_k \right] a_{2k} - \frac{1}{2} J a_{3k} = 0, \quad (8.112)$$

$$\left[\frac{\gamma}{4\pi} (-H_A + H_B) - \frac{1}{4} J - E_k \right] a_{3k} - \frac{1}{2} J a_{2k} = 0, \quad (8.113)$$

$$\left[\frac{\gamma}{4\pi} (-H_A - H_B) + \frac{1}{4} J - E_k \right] a_{4k} = 0. \quad (8.114)$$

Для коэффициентов выполняются соотношения

$$\begin{aligned} a_{11} \neq 0, \quad a_{22} \neq 0, \quad a_{33} \neq 0, \quad a_{44} \neq 0, \\ a_{23} = -Q a_{33}, \quad a_{32} = Q a_{22}, \end{aligned}$$

а все остальные a_{jk} равны 0. Дальнейшее уточнение коэффициентов вытекает из условия нормировки

$$\sum_j a_{jk}^2 = 1.$$

Например, $a_{1k}^2 = 1$, $a_{2k}^2 + a_{3k}^2 = 1$ и т. д.

Матрица уравнения (8.110) может быть разложена на две подматрицы (1×1) и одну (2×2) . Из матриц (1×1) следуют решения:

$$E_1 = \frac{\gamma}{4\pi} (H_A + H_B) + \frac{1}{4} J, \quad (8.115)$$

$$E_4 = \frac{\gamma}{4\pi} (-H_A - H_B) + \frac{1}{4} J. \quad (8.116)$$

Матрица (2×2) имеет вид

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0,$$

откуда

$$(H_{22} - E)(H_{33} - E) - H_{23}H_{32} = 0,$$

что дает

$$E^2 - E(H_{22} + H_{33}) + H_{22}H_{33} - H_{23}H_{32} = 0.$$

Это квадратное уравнение имеет два корня:

$$E_2 = \frac{1}{2} \left[(v_0^2 \delta^2 + J^2)^{1/2} - \frac{1}{2} J \right], \quad (8.117)$$

$$E_3 = -\frac{1}{2} \left[(v_0^2 \delta^2 + J^2)^{1/2} + \frac{1}{2} J \right], \quad (8.118)$$

где $v_0 = \gamma H_0 / 2\pi$ и $\delta = \sigma_B - \sigma_A$. Тогда $H_{22} = \frac{1}{2}(v_0 \delta - \frac{1}{2}J)$ и $H_{33} = -\frac{1}{2}(v_0 \delta + \frac{1}{2}J)$. Итак, имеем

$$\begin{aligned} (H_{22} - E_2) a_{22} - H_{23} a_{32} &= 0, \\ (H_{22} - E_2) a_{22} - H_{23} Q a_{22} &= 0 \end{aligned} \quad (8.119)$$

и

$$\begin{aligned} (H_{33} - E_2) a_{32} - H_{32} a_{22} &= 0, \\ (H_{33} - E_2) Q a_{22} - H_{32} a_{22} &= 0. \end{aligned} \quad (8.120)$$

Из уравнений (8.119) и (8.120) получаем

$$Q^2 = \frac{H_{22} - E_2}{H_{33} - E_2} = \frac{v_0 \delta - \frac{1}{2}J + \frac{1}{2}J - (v_0^2 \delta^2 + J^2)^{1/2}}{-v_0 \delta - \frac{1}{2}J + \frac{1}{2}J - (v_0^2 \delta^2 + J^2)^{1/2}}.$$

Умножая числитель и знаменатель на $-(v_0 \delta + (v_0^2 \delta^2 + J^2)^{1/2})$, находим

$$Q^2 = J^2 / [v_0 \delta + (v_0^2 \delta^2 + J^2)^{1/2}]^2,$$

$$Q = J / [v_0 \delta + (v_0^2 \delta^2 + J^2)^{1/2}].$$

Волновые функции стационарного состояния системы АВ. Обозначим волновые функции стационарного состояния как ψ_1, ψ_2, ψ_3 и ψ_4 . Выше было показано, что волновые функции ψ_1 и ψ_4 , соответствующие энергетическим состояниям E_1 и E_4 , эквивалентны базисным мультипликативным функциям u_1 и u_4 . Две остальные волновые функции ψ_2 и ψ_3 могут быть получены как линейные комбинации базисных мультипликативных функций u_2 и u_3 . Эти линейные комбинации должны диагонализировать матрицу. Коэффициентами при базисных функциях в линейных комбинациях служат коэффициенты линейных уравнений (8.112) и (8.113). Получаем

$$\psi_2 = a_{22}u_2 + Q a_{22}u_3,$$

$$\psi_3 = -Q a_{33}u_2 + a_{33}u_3.$$

Из условий нормировки следует, что

$$\left. \begin{aligned} a_{22}^2 + Q^2 a_{22}^2 &= 1, \\ Q^2 a_{23}^2 + a_{33}^2 &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (8.120a)$$

откуда находим

$$a_{22} = (1 + Q^2)^{-1/2}, \quad (8.121)$$

$$a_{33} = (1 + Q^2)^{-1/2}. \quad (8.122)$$

Следовательно, имеем

$$\begin{aligned}\psi_2 &= (1 + Q^2)^{-1/2} u_2 + Q (1 + Q^2)^{-1/2} u_3 = \frac{u_2 + Qu_3}{(1 + Q^2)^{1/2}}, \\ \psi_3 &= -Q (1 + Q^2)^{-1/2} u_2 + (1 + Q^2)^{-1/2} u_3 = \frac{u_3 - Qu_2}{(1 + Q^2)^{1/2}}.\end{aligned}$$

Итак, получаем четыре нормированные функции:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= u_1, \\ \psi_2 &= \frac{u_2 + Qu_3}{(1 + Q^2)^{1/2}}, \\ \psi_3 &= \frac{u_3 - Qu_2}{(1 + Q^2)^{1/2}}, \\ \psi_4 &= u_4.\end{aligned}$$

Интенсивности линий. Интенсивность перехода между состояниями p и q пропорциональна квадрату момента перехода

$$P = \langle \psi_p | M_x | \psi_q \rangle,$$

где ψ_p и ψ_q — волновые функции стационарного состояния; M_x — x -компонента оператора магнитного момента

$$M_x = \sum_i \frac{\gamma_i}{2\pi} I_x(i) = \sum_i \eta_i I_x(i).$$

Момент перехода может быть выражен через матричные элементы в соответствии с правилами, приведенными в разд. 8.11. Вычислим моменты для разрешенных переходов:

$$\begin{aligned}P_{2 \rightarrow 4} &= P_{1 \rightarrow 2} = \frac{\gamma}{2\pi} \langle \psi_2 | I_x | \psi_1 \rangle = \\ &= \frac{\gamma}{2\pi} \langle [u_2 (1 + Q^2)^{-1/2} + Qu_3 (1 + Q^2)^{-1/2}] | I_x | u_1 \rangle = \\ &= \frac{\gamma}{2\pi} \langle [\alpha\beta (1 + Q^2)^{-1/2} + Q\beta\alpha (1 + Q^2)^{-1/2}] | I_x | \alpha\alpha \rangle = \\ &= \frac{\gamma}{2\pi} \langle [\alpha\beta (1 + Q^2)^{-1/2} + Q\beta\alpha (1 + Q^2)^{-1/2}] | I_x(A) + I_x(B) | \alpha\alpha \rangle = \\ &= \frac{\gamma}{2\pi} [(1 + Q^2)^{-1/2} + Q (1 + Q^2)^{-1/2}] = \\ &= \frac{\gamma(1 + Q)}{4\pi (1 + Q^2)^{1/2}}.\end{aligned}$$

Интенсивность пропорциональна квадрату момента перехода

$$P_{1 \rightarrow 2}^2 = P_{2 \rightarrow 4}^2 = \frac{\gamma^2 (1 + Q)^2}{16\pi^2 (1 + Q^2)}.$$

Сходным образом находим

$$P_{3 \rightarrow 4}^2 = P_{1 \rightarrow 3}^2 = \frac{\gamma^2 (1 - Q)^2}{16\pi^2 (1 + Q^2)}.$$

Введем относительные интенсивности, поскольку лишь они имеют практическое значение:

$$\begin{aligned}L_{2 \rightarrow 4} &= L_{1 \rightarrow 2} = \frac{(1 + Q)^2}{1 + Q^2}, \\ L_{3 \rightarrow 4} &= L_{1 \rightarrow 3} = \frac{(1 - Q)^2}{1 + Q^2}.\end{aligned}$$

Уравнениям (8.120а), найденным из условия нормировки, удовлетворяют коэффициенты

$$a_{22} = \cos \theta \quad \text{и} \quad Qa_{22} = \sin \theta.$$

Из уравнений (8.121) и (8.122) находим

$$\begin{aligned}\cos \theta &= (1 + Q^2)^{-1/2}, \\ \sin \theta &= Q(1 + Q^2)^{-1/2}.\end{aligned}$$

Поскольку $\cos 2\theta = 2 \cos^2 \theta - 1$, то $\cos 2\theta = \frac{1 - Q^2}{1 + Q^2}$. Введем положительную величину

$$C = \frac{1}{2} (v_0^2 \delta^2 + J^2)^{+1/2}. \quad (8.123)$$

Можно показать, что

$$C \cos 2\theta = \frac{1}{2} v_0 \delta \quad (8.124)$$

и

$$C \sin 2\theta = \frac{1}{2} J. \quad (8.125)$$

Тогда стационарные волновые функции приобретают вид

$$\begin{aligned}\psi_1 &= u_1, \\ \psi_2 &= \cos \theta u_2 + \sin \theta u_3, \\ \psi_3 &= -\sin \theta u_2 + \cos \theta u_3, \\ \psi_4 &= u_4.\end{aligned}$$

Используя эти волновые функции, выразим интенсивности переходов в более удобном тригонометрическом виде через $\cos 2\theta$ и $\sin 2\theta$. Для перехода $\psi_3 \rightarrow \psi_4$ относительные интенсивности определяются выражением

$$\begin{aligned}P_{3 \rightarrow 4}^2 &= | \langle [-\sin \theta (\alpha\beta) + \cos \theta (\beta\alpha) | I_x(A) + I_x(B) | \beta\beta \rangle |^2 = \\ &= \frac{\gamma^2}{16\pi^2} (-\sin \theta + \cos \theta)^2 = \frac{\gamma^2}{16\pi^2} (1 - 2 \sin \theta \cos \theta),\end{aligned}$$

откуда

$$L_{3 \rightarrow 4} = L_{1 \rightarrow 3} = (1 - \sin 2\theta).$$

Сходным образом получаем $L_{2 \rightarrow 4} = L_{1 \rightarrow 2} = (1 + \sin 2\theta)$.

Возвратимся к энергии уровней стационарного состояния. Подстановка параметра C в уравнения (8.115)–(8.118) обеспечивает некоторые упрощения:

$$\begin{aligned}E_1 &= \frac{1}{2} \left[\frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) + \frac{1}{2} J \right], \\ E_2 &= \frac{1}{2} \left(2C - \frac{1}{2} J \right), \\ E_3 &= -\frac{1}{2} \left(2C + \frac{1}{2} J \right), \\ E_4 &= -\frac{1}{2} \left[\frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) - \frac{1}{2} J \right].\end{aligned}$$

В табл. 8.8 приведены волновые функции и энергии уровней стационарного состояния для системы АВ. С помощью этих данных легко найти частоты (энергии) переходов: следует вычислить разность энергии для уровней, между которыми разрешены переходы, т. е. для уровней с $\Delta I_{\text{полн}} = \pm 1$.

Таблица 8.8

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВ

	Волновая функция	Пол- ный спин $I_{\text{полн}}$	Энергия уровня
ψ_1	$\alpha\alpha$	1	$\frac{1}{2} \left[\frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) + \frac{1}{2} J \right]$
ψ_2	$\cos \theta (\alpha\beta) + \sin \theta (\beta\alpha)$	0	$\frac{1}{2} \left(2C - \frac{1}{2} J \right)$
ψ_3	$-\sin \theta (\alpha\beta) + \cos \theta (\beta\alpha)$	0	$-\frac{1}{2} \left(2C + \frac{1}{2} J \right)$
ψ_4	$\beta\beta$	-1	$-\frac{1}{2} \left[\frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) - \frac{1}{2} J \right]$

$$C \cos 2\theta = \frac{1}{2} \nu_0 \delta$$

$$C \sin 2\theta = \frac{1}{2} J$$

Номер линии	Переход	Частота перехода
1	$3 \rightarrow 1$	$\frac{1}{2} \left[2C + J + \frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) \right]$
2	$4 \rightarrow 2$	$\frac{1}{2} \left[2C - J + \frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) \right]$
3	$2 \rightarrow 1$	$\frac{1}{2} \left[-2C + J + \frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) \right]$
4	$4 \rightarrow 3$	$\frac{1}{2} \left[-2C - J + \frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) \right]$

Если отсчитывать частоты переходов относительно среднего химического сдвига $\frac{1}{2} \left[\frac{\gamma}{2\pi} (H_A + H_B) \right]$, то получаем

$$\begin{aligned} 1 & C + \frac{1}{2} J \\ 2 & C - \frac{1}{2} J \\ 3 & -C + \frac{1}{2} J \\ 4 & -C - \frac{1}{2} J \end{aligned}$$

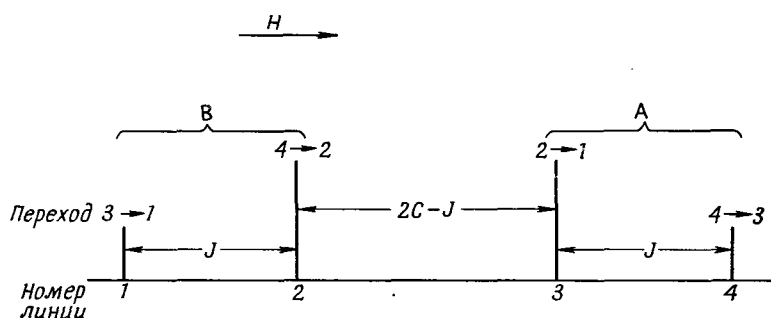
В табл. 8.9 указаны частоты и относительные интенсивности переходов в системе АВ.

Таблица 8.9

ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ
ДЛЯ СИСТЕМЫ АВ

Номер линии	Переход	Частота перехода, гц	Относительная интенсивность
1	$\psi_3 \rightarrow \psi_1$	$C + \frac{1}{2} J$	$1 - \sin 2\theta$
2	$\psi_4 \rightarrow \psi_2$	$C - \frac{1}{2} J$	$1 + \sin 2\theta$
3	$\psi_2 \rightarrow \psi_1$	$-C + \frac{1}{2} J$	$1 + \sin 2\theta$
4	$\psi_4 \rightarrow \psi_3$	$-C - \frac{1}{2} J$	$1 - \sin 2\theta$

На рис. 8.8 схематически представлен типичный спектр АВ с указанием его основных параметров; предполагается, что ядро А более экранировано, чем ядро В. Хотя компоненты дублета, находящегося в сильном поле, обозначены как А-линии, следует помнить, что переходы, обуславливающие их,



Р и с. 8.8. Схематический спектр типа АВ.

являются смешанными, поскольку они включают в себя некоторое изменение спина ядра В. Если линии спектра АВ отделены друг от друга, то можно прямым измерением определить константу спин-спинового взаимодействия J . Поскольку

$$C = \frac{1}{2} (J^2 + \nu_0^2 \delta^2)^{1/2},$$

то

$$\nu_0^2 \delta^2 = 4C^2 - J^2 = (2C + J)(2C - J).$$

Разность химических сдвигов $\nu_0 \delta$ для ядер А и В вычисляют исходя из расстояния между внешними линиями Δ_{14} и между внутренними линиями Δ_{23} :

$$\nu_0 \delta = (\Delta_{14} \cdot \Delta_{23})^{1/2}. \quad (8.126)$$

Отношение интенсивности центральных линий к интенсивности внешних линий равно

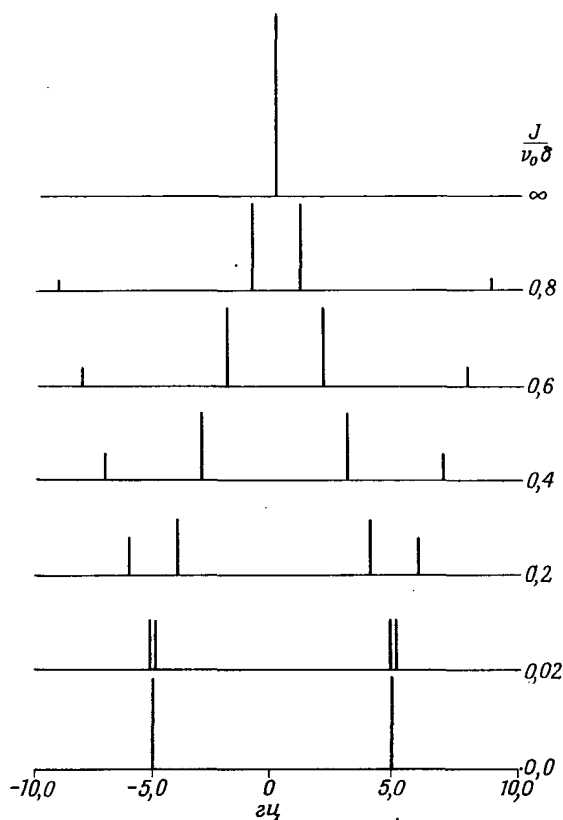
$$\frac{2C + J}{2C - J} = \frac{\Delta_{14}}{\Delta_{23}}. \quad (8.127)$$

Нетрудно отнести линии спектра ЯМР-Н¹, приведенного на рис. 8.7, к соответствующим переходам. Результаты отнесения приведены ниже:

Номер линии	Энергия перехода	Частота гц	Относительная интенсивность (вычисл.)
1	$C + \frac{1}{2} J$	20,7	1,0
2	$C - \frac{1}{2} J$	15,2	2,1
3	$-C + \frac{1}{2} J$	5,5	2,1
4	$-C - \frac{1}{2} J$	0,0	1,0

Отметим, что положение спектральных линий часто измеряют в направлении уменьшения поля, так как это направление соответствует росту энергии. Для 2-метил-3-тиофентиола простые действия над приведенными частотами дают значения $J = 5,5$ гц и $\nu_0 \delta = 14,2$ гц [22].

Общий вид спектра типа АВ зависит только от отношения $J/\nu_0\delta$. Это показано на рис. 8.9, где указанное отношение изменялось путем варьирования J при постоянном значении $\nu_0\delta$. Если константа взаимодействия J равна нулю, то наблюдаются две линии одинаковой интенсивности. При очень малых значениях J ($J/\nu_0\delta = 0,02$) спектр состоит из двух дублетов с компонентами



Р и с. 8.9. Теоретические спектры типа АВ для двух ядер со спином $1/2$ при $\nu_0\delta = 10$ гц.

одинаковой интенсивности; этот тип спектра отвечает системе АХ. При возрастании константы спин-спинового взаимодействия дублеты становятся асимметричными и наблюдается спектр, типичный для системы АВ. При этом внутренние компоненты увеличивают свою интенсивность за счет внешних; при очень больших значениях отношения $J/\nu_0\delta$ внутренние линии сливаются, а внешние имеют исчезающе малую интенсивность.

При изучении спектра АВ без привлечения дополнительных данных невозможно установить, во-первых, какой знак у константы J и, во-вторых, какое из двух ядер сильнее экранировано.

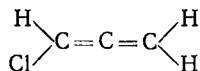
8.13.2. Трехспиновая система AB_2

Эта система образована двумя магнитно эквивалентными ядрами, взаимодействующими с третьим неэквивалентным ядром такого же изотопа. Несмотря на то, что симметрично, отвечающую таким системам магнитных ядер, имеют многие молекулы, пока опубликовано довольно мало спектров AB_2 . Хорошим примером системы AB_2 служат протоны в симметрично замещенных 1,2,3-про-

изводных бензола [6]



где R и R' — невзаимодействующие атомы или группы атомов. Монозамещенные производные аллена, в которых заместитель не вносит спин-спинового взаимодействия, также характеризуются спектрами типа АВ₂. Примером служит 1-хлораллен [17]



в котором атомы у концевых углеродов находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях.

Для полного описания спектра системы АВ₂ необходимо знать две резонансные частоты (ω_A и ω_B) и одну константу взаимодействия J_{AB} . Излишне рассматривать спин-спиновое взаимодействие между двумя эквивалентными ядрами В ($J_{B_1B_2}$), так как это взаимодействие не проявляется в спектре (см. разд. 8.12).

Полный гамильтониан для системы АВ₂ записывается следующим образом:

$$\mathcal{H} = \left\{ \omega_A (I_{zA}) + \omega_B (I_{zB_1} + I_{zB_2}) + J_{AB} (I_{zB_1} + I_{zB_2}) I_{zA} + \right. \\ \left. + J_{B_1B_2} I_{zB_1} I_{zB_2} + \frac{1}{2} J_{AB} [(I_{B_1}^+ + I_{B_2}^+) I_A^- + (I_{B_1}^- + I_{B_2}^-) I_A^+] + \frac{1}{2} J_{B_1B_2} (I_{B_1}^+ I_{B_2}^- + I_{B_1}^- I_{B_2}^+) \right\}.$$

Теперь члены, содержащие $J_{B_1B_2}$, следует исключить. Гамильтониан приобретает следующий вид:

$$\mathcal{H} = \left\{ \omega_A (I_{zA}) + \omega_B (I_{zB_1} + I_{zB_2}) + J_{AB} (I_{zB_1} + I_{zB_2}) I_{zA} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} J_{AB} [(I_{B_1}^+ + I_{B_2}^+) I_A^- + (I_{B_1}^- + I_{B_2}^-) I_A^+] \right\},$$

или

$$\mathcal{H} = \left\{ \gamma H_A (I_{zA}) + \gamma H_B (I_{zB_1} + I_{zB_2}) + J_{AB} (I_{zB_1} + I_{zB_2}) I_{zA} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} J_{AB} [(I_{B_1}^+ + I_{B_2}^+) I_A^- + (I_{B_1}^- + I_{B_2}^-) I_A^+] \right\}.$$

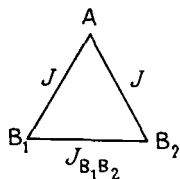
В табл. 8.10 приведено восемь базисных мультипликативных функций для этой системы. Так как для системы АВ₂ характерны определенные свойства симметрии [89], имеется возможность построить набор симметризованных

Таблица 8.10
БАЗИСНЫЕ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ
ДЛЯ СИСТЕМЫ АВ₂

u_1	u_2	u_3	u_4	u_5	u_6	u_7	u_8
$\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\beta\alpha$	$\beta\alpha\alpha$	$\alpha\alpha\beta$	$\beta\alpha\beta$	$\alpha\beta\beta$	$\beta\beta\alpha$	$\beta\beta\beta$

спиновых функций на основе базисных мультипликативных функций, отражающих симметрию системы. Применение симметризованных спиновых функций значительно упрощает математические действия (например, такие функ-

ции позволяют произвести дополнительную факторизацию гамильтониана). Поскольку можно представить три рассматриваемых ядра расположенными в вершинах равнобедренного треугольника



системе AB_2 следует приписать симметрию C_2 . Отражение в плоскости, делящей пополам угол B_1AB_2 и перпендикулярной плоскости треугольника, приведет к тому, что ядра B поменяются местами. Некоторые из базисных мультипликативных функций, отвечающих этой системе, инвариантны относительно этой операции симметрии. Поэтому функции $\alpha\alpha\alpha$, $\beta\alpha\alpha$, $\alpha\beta\beta$ и $\beta\beta\beta$ можно считать симметризованными спинowymi функциями для системы AB_2 . Четыре остальные базисные функции под действием операции отражения изменяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha\alpha\beta &\xrightarrow{\text{отражение}} \alpha\beta\alpha \\ \alpha\beta\alpha &\rightarrow \alpha\alpha\beta \\ \beta\alpha\beta &\rightarrow \beta\beta\alpha \\ \beta\beta\alpha &\rightarrow \beta\alpha\beta \end{aligned}$$

В разд. 8.9 было показано, что симметризованные спинowe функции можно получить в виде линейных комбинаций базисных мультипликативных функций. Для двух ядер набор симметризованных функций имеет вид

$$\alpha\alpha, (\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}, (\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2} \text{ и } \beta\beta,$$

где $1/\sqrt{2}$ — нормирующий множитель. Комбинируя их с обеими функциями ядра A (α и β), получим восемь произведений, которые представляют собой симметризованные спинowe функции для системы AB_2 . Эти функции φ_1 , φ_2 , φ_3 и т. д. приведены в табл. 8.11.

Каждую волновую функцию можно обозначить как $A_{I_A I_{zA}} B_{I_B I_{zB}}$, где I_A и I_B — полные спины ядер A и B соответственно, а I_{zA} и I_{zB} — z -компоненты углового момента этих ядер. В этой номенклатуре спиновая функция $\alpha\alpha\alpha$ представлена в виде $A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$. Кроме того, обычно указывают неприводимое

представление точечной группы, к которому принадлежит симметризованная спиновая функция. Переходы разрешены только между энергетическими уровнями, принадлежащими к одному и тому же неприводимому представлению. В системе AB_2 свойства симметрии волновых функций не нарушаются возмущающим влиянием спин-спинового взаимодействия, и поэтому можно пользоваться правилом отбора, запрещающим переходы между состояниями разной симметрии. Это условие не выполняется для системы AB , свойства симметрии которой нарушаются спин-спиновым взаимодействием.

Следующим шагом является расчет диагональных и недиагональных элементов для системы AB_2 . Диагональные элементы приведены в табл. 8.11 ($J_{B_1 B_2}$ при расчете матричных элементов не учитывалась). От нуля отличаются только те недиагональные элементы, которые отвечают переходам между состояниями φ_2 и φ_3 , а также φ_6 и φ_7 :

$$H_{23} = H_{67} = J/\sqrt{2}.$$

Таблица 8.11

БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ И ДИАГОНАЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВ₂

Базисная спинно- вая функция	Непри- водимое пред- ставле- ние группы C ₂	Обозначение	$m = I_z$	Симметрия	Диагональные матричные элементы ^а
$\Phi_1 \quad \alpha\alpha\alpha$	A	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1, 1}$	$\frac{3}{2}$	Симм.	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A + 2H_B) + \frac{1}{2} J$
$\Phi_2 \quad \alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	A	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1, 0}$	$\frac{1}{2}$	Симм.	$\frac{\gamma H_A}{4\pi}$
$\Phi_3 \quad \beta\alpha\alpha$	A	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1, 1}$	$\frac{1}{2}$	Симм.	$\frac{\gamma}{4\pi} (-H_A + 2H_B) - \frac{1}{2} J$
$\Phi_4 \quad \alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	B	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{0, 0}$	$\frac{1}{2}$	Антисимм.	$\frac{\gamma H_A}{4\pi}$
$\Phi_5 \quad \beta(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	B	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{0, 0}$	$-\frac{1}{2}$	Антисимм.	$-\frac{\gamma H_A}{4\pi}$
$\Phi_6 \quad \alpha\beta\beta$	A	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1, -1}$	$-\frac{1}{2}$	Симм.	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A - 2H_B) - \frac{1}{2} J$
$\Phi_7 \quad \beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	A	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1, 0}$	$-\frac{1}{2}$	Симм.	$-\frac{\gamma H_A}{4\pi}$
$\Phi_8 \quad \beta\beta\beta$	A	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1, -1}$	$-\frac{3}{2}$	Симм.	$\frac{\gamma}{4\pi} (-H_A - 2H_B) + \frac{1}{2} J$

^а Где $J = J_{AB}$.

Все остальные недиагональные элементы равны нулю. Вековое уравнение представим в матричной форме:

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E) & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{18} \\ \cdot & (H_{22} - E) & & & \\ \cdot & & (H_{33} - E) & & \\ \cdot & & & \cdot & \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & \cdot \\ \cdot & & & & & & \cdot \\ H_{81} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & (H_{88} - E) \end{vmatrix} = 0.$$

На основании приведенных выше значений матричных элементов следует, что матрица (8×8) распадается на четыре матрицы (1×1) и две матрицы (2×2) . В результате решения соответствующих уравнений получаем энергии уровней стационарного состояния системы АВ₂ (см. табл. 8.12).

Для упрощения выкладок введем положительные величины C_+ , C_- и углы θ_+ , θ_- (изменяющиеся в пределах от 0 до π) при помощи следующих соотношений:

$$C_+ \cos 2\theta_+ = \frac{\gamma H_0}{2\pi} (\sigma_B - \sigma_A) + \frac{1}{4} J = \nu_0 \delta + \frac{1}{4} J, \quad (8.128)$$

$$C_+ \sin 2\theta_+ = \frac{J}{\sqrt{2}}, \quad (8.129)$$

$$C_- \cos 2\theta_- = \frac{\gamma H_0}{2\pi} (\sigma_B - \sigma_A) - \frac{1}{4} J = \nu_0 \delta - \frac{1}{4} J, \quad (8.130)$$

$$C_- \sin 2\theta_- = \frac{J}{\sqrt{2}}, \quad (8.131)$$

где

$$\delta = \sigma_B - \sigma_A.$$

Из этих соотношений следует, что

$$C_+ = \frac{1}{2} \left[(v_0 \delta)^2 + v_0 \delta J + \frac{9}{4} J^2 \right]^{1/2}, \quad (8.132)$$

$$C_- = \frac{1}{2} \left[(v_0 \delta)^2 - v_0 \delta J + \frac{9}{4} J^2 \right]^{1/2}. \quad (8.133)$$

Таблица 8.12

ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ
СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВ₂

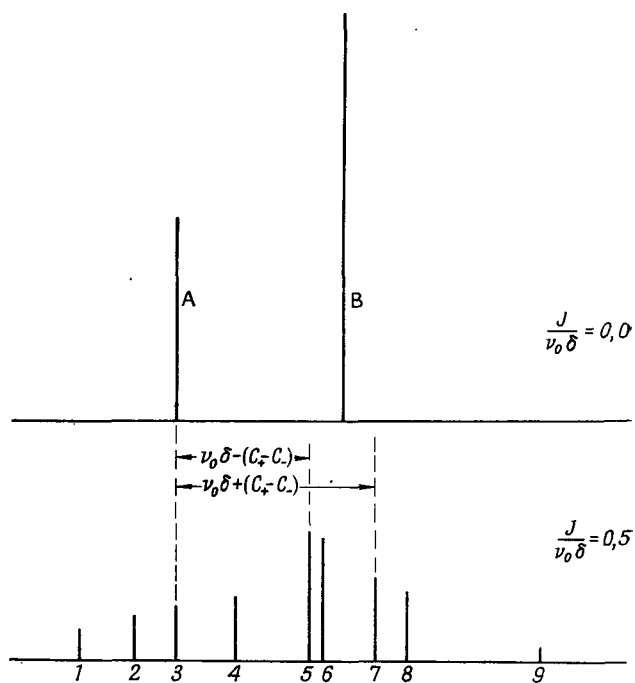
Волновые функции		Энергии уровней стационарного состояния
ψ_1	$\alpha\alpha\alpha$	$E_1 = \frac{\gamma}{4\pi} (H_A + 2H_B) + \frac{1}{2} J$
ψ_2	$\cos \theta_+ \alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2} + \sin \theta_+ \beta\alpha\alpha$	$E_2 = \frac{\gamma H_B}{4\pi} - \frac{1}{4} J + C_+$
ψ_3	$-\sin \theta_+ \alpha(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2} + \cos \theta_+ \beta\alpha\alpha$	$E_3 = \frac{\gamma H_B}{4\pi} - \frac{1}{4} J - C_+$
ψ_4	$\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$E_4 = \frac{\gamma H_A}{4\pi}$
ψ_5	$\beta(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$E_5 = -\frac{\gamma H_A}{4\pi}$
ψ_6	$\cos \theta_- \alpha\beta\beta + \sin \theta_- \beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$E_6 = -\frac{\gamma H_B}{4\pi} - \frac{1}{4} J + C_-$
ψ_7	$-\sin \theta_- \alpha\beta\beta + \cos \theta_- \beta(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$E_7 = -\frac{\gamma H_B}{4\pi} - \frac{1}{4} J - C_-$
ψ_8	$\beta\beta\beta$	$E_8 = \frac{\gamma}{4\pi} (-H_A - 2H_B) + \frac{1}{2} J$

Теперь перейдем к вычислению частот (энергий) и относительной интенсивности разрешенных переходов. Результаты вычислений приведены в табл. 8.13.

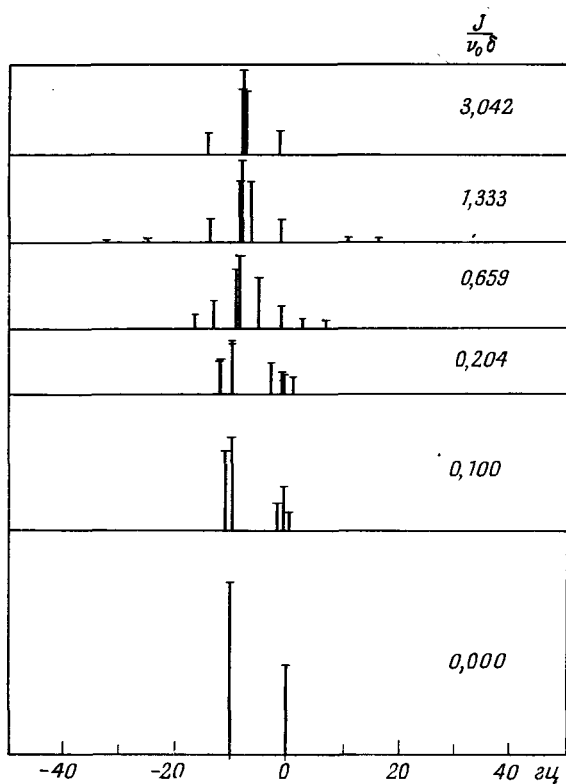
Когда переход называют А-переходом, это означает, что в предельном случае при $J \rightarrow 0$ изменяется только спиновое состояние одного лишь ядра А; например, переход $\psi_3 \rightarrow \psi_1$ в пределе становится $u_3 \rightarrow u_1$, т. е. $\beta\alpha\alpha \rightarrow \alpha\alpha\alpha$. Некоторые переходы отвечают одновременному изменению спинов всех трех ядер; такие переходы называют *комбинационными* (или множественными). Комбинационный переход $\psi_8 \rightarrow \psi_3$ соответствует одновременному изменению спинов всех трех ядер: $\alpha\beta\beta \rightarrow \beta\alpha\alpha$. Комбинационные переходы запрещены либо при $J \rightarrow 0$, либо при $v_0 \delta \rightarrow 0$; для промежуточных значений J и $v_0 \delta$ соответствующие линии имеют слабую интенсивность.

Для систем АВ_n общий вид спектра зависит только от отношения $J/v_0 \delta$. На рис. 8.10 и 8.11 показаны изменения, которые происходят в спектре АВ₂ при варьировании $J/v_0 \delta$. Когда это отношение имеет большое значение ($v_0 \delta$ имеет малое, но конечное значение), то наблюдается симметричный триплет, расстояния между компонентами которого равны $\frac{2}{3} v_0 \delta$. Комбинационная линия 9 появляется лишь в одном из рассчитанных спектров (см. рис. 8.10); интенсивность этой линии невелика.

Более тщательное рассмотрение теоретического спектра АВ₂ при $J/v_0 \delta = 0,5$ (см. рис. 8.10) позволяет установить следующие интересные особенности:



Р и с. 8.10. Спектры типа AB_2 для $J/\nu_0\delta = 0$ и $0,5$.



Р и с. 8.11. Теоретические спектры AB_2 для ядер со спином $1/2$ при $\nu_0\delta = 10$ гц.

1) В соответствии с выражениями для энергий переходов (табл. 8.13) частота линии 3 отвечает истинному химическому сдвигу ядра А; спин-спиновое взаимодействие не влияет на положение этой линии.

2) Истинный химический сдвиг ядер В соответствует середине расстояния между линиями 5 и 7.

Таблица 8.13

ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВ₂

Номер линии	Переход	Отнесение ^а	Частота перехода	Относительная интенсивность
1	$\psi_3 - \psi_1$	А	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A + H_B) + \frac{3}{4} J + C_+$	$[\sqrt{2} \sin \theta_+ - \cos \theta_+]^2$
2	$\psi_7 - \psi_2$	А	$\frac{\gamma H_B}{2\pi} + C_+ + C_-$	$[\sqrt{2} \sin (\theta_+ - \theta_-) + \cos \theta_+ \cos \theta_-]^2$
3	$\psi_5 - \psi_4$	А	$\frac{\gamma H_A}{2\pi}$	1
4	$\psi_8 - \psi_6$	А	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A + H_B) - \frac{3}{4} J + C_-$	$[\sqrt{2} \sin \theta_- + \cos \theta_-]^2$
5	$\psi_6 - \psi_2$	В	$\frac{\gamma H_B}{2\pi} + C_+ - C_-$	$[\sqrt{2} \cos (\theta_+ - \theta_-) + \cos \theta_+ \sin \theta_-]^2$
6	$\psi_2 - \psi_1$	В	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A + H_B) + \frac{3}{4} J - C_+$	$[\sqrt{2} \cos \theta_+ + \sin \theta_+]^2$
7	$\psi_7 - \psi_3$	В	$\frac{\gamma H_B}{2\pi} - C_+ + C_-$	$[\sqrt{2} \cos (\theta_+ - \theta_-) - \sin \theta_+ \cos \theta_-]^2$
8	$\psi_8 - \psi_7$	В	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A + H_B) - \frac{3}{4} J - C_-$	$[\sqrt{2} \cos \theta_- - \sin \theta_-]^2$
9	$\psi_6 - \psi_3$	Комб.	$\frac{\gamma H_B}{2\pi} - C_+ - C_-$	$[\sqrt{2} \sin (\theta_+ - \theta_-) + \sin \theta_+ \sin \theta_-]^2$

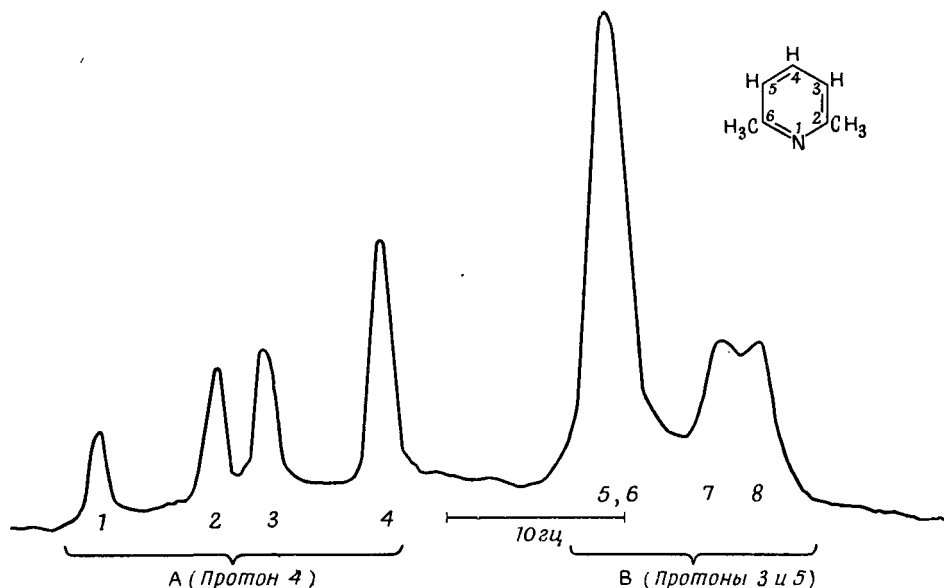
^а При $\sigma_B > \sigma_A$ или $H_A > H_B$.

Изучение спектра системы АВ₂ позволяет определить, какое из двух ядер экранировано сильнее, но не дает сведений о знаке константы спин-спинового взаимодействия.

Если линии поглощения в экспериментальном спектре хорошо разрешены, то анализ не вызывает затруднений. Прежде всего необходимо произвести отнесение линий спектра соответствующим энергетическим переходам (см. табл. 8.13). Затем находят разность химических сдвигов ядер А и В, измеряя расстояние между линией 3 и центром интервала между линиями 5 и 7. Значения C_+ и C_- также можно определить непосредственно из спектра путем вычисления разности частот соответствующих линий. После этого по уравнениям (8.132) и (8.133) вычисляют значение константы J .

Попл, Шнейдер и Бернстейн [20] применяли другой способ отнесения линий в спектре системы АВ₂. Они составили таблицу энергий переходов в системе АВ₂ для различных значений $J/\nu_0\delta$ (см. приложение IV). Значение $\nu_0\delta$ принималось за единицу. Задача отнесения наблюдаемых линий соответствующим переходам сводится к отысканию такого значения $J/\nu_0\delta$, которое обеспечивает качественное соответствие теоретического и экспериментального спектров. Затем проводят более тщательный подбор величин $\nu_0\delta$ для достижения точного совпадения теоретического и экспериментального спектров. Предварительно необходимо изменить масштаб экспериментального спектра для приведения значения $\nu_0\delta$ к единице; исходное значение $\nu_0\delta$ нетрудно определить непосредственно по экспериментальному спектру.

Бернштейн, Попл и Шнейдер [20] провели анализ спектра ЯМР-Н¹ кольцевых атомов водорода 2,6-лутидина (см. рис. 8.12). Поскольку протоны метильной группы и ядро азота не проявляют спин-спинового взаимодействия с кольцевыми протонами, то при анализе спектра их можно не рассматривать. Вследствие симметрии молекулы атомы водорода в положениях 3 и 5



Р и с. 8.12. Пример спектра типа АВ₂. Спектр протонного резонанса 2,6-лутидина при частоте 40 Мгц [20].

магнитно эквивалентны. Поэтому протоны кольца 2,6-лутидина образуют систему типа АВ₂, спектр которой (см. рис. 8.12) напоминает теоретический спектр, изображенный на рис. 8.11. Проведенный анализ [20] привел к совпадению теоретического спектра с экспериментальным при $J/\nu_0\delta = 0,375$. Это позволило вычислить следующие значения разности химических сдвигов и константы спин-спинового взаимодействия между ядрами А и В:

$$\nu_0\delta = 21,9 \text{ гц},$$

$$J = 8,2 \text{ гц}.$$

Ядро А экранировано слабее, чем ядра В.

Относительные интенсивности линий вычисляют, пользуясь уравнениями (8.128)—(8.131) для отыскания значений θ_+ и θ_- . Согласие между наблюдаемыми и вычисленными интенсивностями является подтверждением правильности отнесения. В табл. 8.14 приведены наблюдаемые и вычисленные интенсивности и частоты (энергии) переходов для спектра протонного резонанса 2,6-лутидина. Из приведенных в таблице данных видно, что достигнуто хорошее совпадение между этими рядами чисел. Если при исследовании одного и того же образца при разных значениях напряженности магнитного поля наблюдаемые спектры остаются в согласии с первоначально полученным набором параметров, то можно однозначно подтвердить правильность анализа.

Для систем типа А_pВ_n, общий вид спектра которых зависит только от одного параметра $J/\nu_0\delta$, можно составить таблицы, сходные с табл. 8.13. Некоторые из этих таблиц приведены в приложениях IV—VIII. Для систем с большим числом констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов невозможно в таблицах такого типа учесть все разнообразие вероятных случаев, так как появляется несколько переменных. Тогда обычно огра-

Таблица 8.14

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО
СПЕКТРОВ 2,6-ЛУТИДИНА [20]

Номер линии	Частота перехода ^а , гц		Относительная интенсивность	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент
1	-9,4	-9,4	0,47	0,45
2	-3,0	-2,8	0,68	0,75
3	0	0	1,00	0,9
4	6,5	6,6	1,86	1,6
5	18,3	} 19,3	2,85	} 5,0
6	19,0		2,52	
7	25,5	25,6	1,46	} 3,3
8	27,7	27,7	1,16	
9	46,7		0,0025	

^а Значения частот указаны относительно линии 3.

ничиваются расчетом ожидаемых частот переходов и их интенсивностей для небольшого числа типичных примеров с разумными значениями различных параметров. В каждом конкретном расчете варьируется только один параметр в ограниченном диапазоне.

8.13.3. Четырехспиновая система AB_3

Система AB_3 содержит три магнитно эквивалентных ядра, связанных спин-спиновым взаимодействием с четвертым неэквивалентным ядром, химический сдвиг которого относительно трех ядер сравним с константой спин-спинового взаимодействия. Например, ядра фтора *цис*- и *транс*-изомеров фторированных алкенов $CF_3CCl=CFCl$ образуют системы AB_3 [23]. Спектры такого же типа имеют метилацетилен $CH\equiv CCH_3$ [24, 25], метилмеркаптан CH_3SH [7, 26] и метанол CH_3OH [27, 28]. В этих молекулах быстрое вращение вокруг направления связей $C-S$ и $C-O$ обеспечивает магнитную эквивалентность метильных атомов водорода. Метилловый спирт необходимо исследовать в растворе ацетона, чтобы подавить межмолекулярный обмен гидроксильных протонов. При наличии обмена спин-спиновая тонкая структура

исчезает [27]. Протоны группы CH_3-CH также образуют систему AB_3 , в которой три константы J_{AB} при комнатной температуре усредняются вследствие быстрого вращения вокруг связи $C-S$. (Примеры спектров этой группы см. в книге [29, стр. 97].)

Как и для других систем AB_n , наблюдаемый спектр AB_3 можно описать с помощью двух резонансных частот ω_A , ω_B и константы спин-спинового взаимодействия. При анализе не возникает необходимости учета спин-спинового взаимодействия между тремя магнитно эквивалентными ядрами.

Оператор Гамильтона для системы AB_3 имеет вид

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H} &= [\omega_A I_{Az} + \omega_B I_{Bz} + J I_A \cdot I_B] = \\
 &= \left[\omega_A I_{Az} + \omega_B I_{Bz} + J I_{Az} I_{Bz} + \frac{1}{2} J (I_A^+ I_B^- + I_A^- I_B^+) \right] = \\
 &= \left[\gamma H_A I_{Az} + \gamma H_B I_{Bz} + J I_{Az} I_{Bz} + \frac{1}{2} J (I_A^+ I_B^- + I_A^- I_B^+) \right],
 \end{aligned}$$

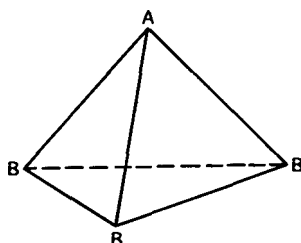
где

$$I_{Bz} = I_{zB_1} + I_{zB_2} + I_{zB_3}$$

и

$$I_B^+ = I_{B_1}^+ + I_{B_2}^+ + I_{B_3}^+.$$

При обсуждении свойств симметрии ядра системы AB_3 можно рассматривать находящимися в четырех вершинах пирамиды



Ядра В лежат в вершинах равностороннего треугольника в основании этой пирамиды. Такое расположение ядер относится по симметрии к группе C_{3v} . Необходимо построить базисные функции симметрии для этой системы,

Таблица 8.15
БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ И ДИАГОНАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
ДЛЯ СИСТЕМЫ AB_3

	Базисные функции симметрии	Неприводимые представления C_{3v}	Обозначения	$m = I_z$	Диагональные матричные элементы
Ψ_1	$\alpha\alpha\alpha\alpha$	A_1	$A_{1/2, 1/2} B_{3/2, 3/2}$	2	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A + 3H_B) + \frac{3}{4} J$
Ψ_2	$\alpha(\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)/\sqrt{3}$	A_1	$A_{1/2, 1/2} B_{3/2, 1/2}$	1	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A + H_B) + \frac{1}{4} J$
Ψ_3	$\beta\alpha\alpha\alpha$	A_1	$A_{1/2, -1/2} B_{3/2, 3/2}$	1	$\frac{\gamma}{4\pi} (-H_A + 3H_B) - \frac{3}{4} J$
Ψ_4	$\alpha(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)/\sqrt{3}$	A_1	$A_{1/2, 1/2} B_{3/2, -1/2}$	0	$\nu_0\delta - \frac{1}{4} J$
Ψ_5	$\beta(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)/\sqrt{3}$	A_1	$A_{1/2, -1/2} B_{3/2, 1/2}$	0	$-\nu_0\delta - \frac{1}{4} J$
Ψ_6	$\alpha\beta\beta\beta$	A_1	$A_{1/2, 1/2} B_{3/2, -3/2}$	-1	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A - 3H_B) - \frac{3}{4} J$
Ψ_7	$\beta(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta)/\sqrt{3}$	A_1	$A_{1/2, -1/2} B_{3/2, -1/2}$	-1	$\frac{\gamma}{4\pi} (-H_A - H_B) + \frac{1}{4} J$
Ψ_8	$\beta\beta\beta\beta$	A_1	$A_{1/2, -1/2} B_{3/2, -3/2}$	-2	$\frac{\gamma}{4\pi} (-H_A - 3H_B) + \frac{3}{4} J$
Ψ_9	$\alpha\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	E	$A_{1/2, 1/2} B_{1/2, 1/2}$	1	$\frac{\gamma}{4\pi} (H_A + H_B) + \frac{1}{4} J$
Ψ_{10}	$\alpha\beta(\beta\alpha - \alpha\beta)/\sqrt{2}$	E	$A_{1/2, 1/2} B_{1/2, -1/2}$	0	$\nu_0\delta - \frac{1}{4} J$
Ψ_{11}	$\beta\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	E	$A_{1/2, -1/2} B_{1/2, 1/2}$	0	$-\nu_0\delta - \frac{1}{4} J$
Ψ_{12}	$\beta\beta(\beta\alpha - \alpha\beta)/\sqrt{2}$	E	$A_{1/2, -1/2} B_{1/2, -1/2}$	-1	$\frac{\gamma}{4\pi} (-H_A - H_B) + \frac{1}{4} J$

которые были бы инвариантны относительно операций точечной группы C_{3v} . Такие симметризованные спиновые функции, а также соответствующие неприводимые представления, которым принадлежат эти функции, представлены в табл. 8.15. В этой же таблице приведены диагональные матричные элементы

системы АВ₃. Отличные от нуля недиагональные элементы имеют значение:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_2 | \mathcal{H} | \Psi_3 \rangle &= J \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}, \\ \langle \Psi_4 | \mathcal{H} | \Psi_5 \rangle &= J, \\ \langle \Psi_6 | \mathcal{H} | \Psi_7 \rangle &= J \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}, \\ \langle \Psi_{10} | \mathcal{H} | \Psi_{11} \rangle &= -\frac{1}{2} J.\end{aligned}$$

Все четыре *E*-состояния дважды вырождены. Следовательно, поскольку в табл. 8.15 каждое из этих состояний упомянуто лишь однажды, то интенсивности переходов с участием *E*-состояний необходимо удваивать.

Теперь можно построить матрицу (16 × 16), соответствующую вековому уравнению для этой системы. Эта матрица распадается на шесть (1 × 1) и пять (2 × 2) подматриц. Как и для других систем АВ₃, собственные значения и собственные функции АВ₃ вычисляются при решении только линейных и квадратных уравнений (см. разд. 8.13.5). Определяя разность собственных значений энергии стационарных состояний, между которыми разрешены переходы, находим энергии переходов. Относительные интенсивности этих переходов вычисляют с помощью собственных функций (см. [7], стр. 386). В табл. 8.16 приведены выражения для частот (энергий) и относительных интенсивностей переходов. Всего имеется шестнадцать переходов, два из которых комбинационные слабый интенсивности.

Для удобства вычислений вводятся положительные величины D_+ , D_- , D_0 , D'_0 и углы θ_+ , θ_- , θ_0 , θ'_0 (меняющиеся в пределах от 0 до π), которые задаются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}D_+ \cos 2\theta_+ &= \frac{1}{2} \nu_0 \delta + \frac{1}{2} J, \\ D_+ \sin 2\theta_+ &= \frac{\sqrt{3}}{2} J, \\ D_0 \cos 2\theta_0 &= \frac{1}{2} \nu_0 \delta, \\ D_0 \sin 2\theta_0 &= J, \\ D_- \cos 2\theta_- &= \frac{1}{2} \nu_0 \delta - \frac{1}{2} J, \\ D_- \sin 2\theta_- &= \frac{\sqrt{3}}{2} J, \\ D'_0 \cos 2\theta'_0 &= \frac{1}{2} \nu_0 \delta, \\ D'_0 \sin 2\theta'_0 &= \frac{1}{2} J.\end{aligned}$$

Исключая из этих соотношений углы, получаем выражения для D через величины $\nu_0 \delta$ и J :

$$\begin{aligned}D_+ &= +\frac{1}{2} \{(\nu_0 \delta)^2 + 2J(\nu_0 \delta) + 4J^2\}^{1/2}, \\ D_0 &= +\frac{1}{2} \{(\nu_0 \delta)^2 + 4J^2\}^{1/2}, \\ D_- &= +\frac{1}{2} \{(\nu_0 \delta)^2 - 2J(\nu_0 \delta) + 4J^2\}^{1/2}, \\ D'_0 &= +\frac{1}{2} \{(\nu_0 \delta)^2 + J^2\}^{1/2}.\end{aligned}$$

Таблица 8.16

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВ₃

Номер линии	Переход	Отне- се- ние ^а	Частота [относительно $\nu_0 (1 - \frac{1}{2} \sigma_A - \frac{1}{2} \sigma_B)]$	Интенсивность
1	$\psi_3 - \psi_1$	A	$J + D_+$	$[\sqrt{3} \sin \theta_+ - \cos \theta_+]^2$
2	$\psi_5 - \psi_2$	A	$-\frac{1}{2} (\nu_0 \delta) + D_+ + D_0$	$[-2 \sin \theta_0 \cos \theta_+ + \cos \theta_0 \cos \theta_+ +$ $+ \sqrt{3} \cos \theta_0 \sin \theta_+]^2$
3	$\psi_{11} - \psi_9$	A	$\frac{1}{2} J + D'_0$	$2 [\cos \theta'_0 - \sin \theta'_0]^2$
4	$\psi_7 - \psi_4$	A	$-\frac{1}{2} (\nu_0 \delta) + D_0 + D_-$	$[2 \sin \theta_0 \cos \theta_- + \cos \theta_0 \cos \theta_- +$ $+ \sqrt{3} \cos \theta_0 \sin \theta_-]^2$
5	$\psi_{12} - \psi_{10}$	A	$-\frac{1}{2} J + D'_0$	$2 [\cos \theta'_0 + \sin \theta'_0]^2$
6	$\psi_8 - \psi_6$	A	$-J + D_-$	$[\cos \theta_- + \sqrt{3} \sin \theta_-]^2$
7	$\psi_6 - \psi_4$	B	$-\frac{1}{2} (\nu_0 \delta) + D_0 - D_-$	$[\sqrt{3} \cos \theta_0 \cos \theta_- + \sin \theta_- \cos \theta_0 +$ $+ 2 \sin \theta_- \sin \theta_0]^2$
8	$\psi_{10} - \psi_9$	B	$\frac{1}{2} J - D'_0$	$2 [\cos \theta'_0 + \sin \theta'_0]^2$
9	$\psi_4 - \psi_2$	B	$-\frac{1}{2} (\nu_0 \delta) + D_+ - D_-$	$[2 \cos \theta_0 \cos \theta_+ + \sin \theta_0 \cos \theta_+ +$ $+ \sqrt{3} \sin \theta_0 \sin \theta_+]^2$
10	$\psi_2 - \psi_1$	B	$J - D_+$	$[\sqrt{3} \cos \theta_+ + \sin \theta_+]^2$
11	$\psi_5 - \psi_3$	B	$-\frac{1}{2} (\nu_0 \delta) - D_+ + D_0$	$[\sqrt{3} \cos \theta_0 \cos \theta_+ - \cos \theta_0 \sin \theta_+ +$ $+ 2 \sin \theta_0 \sin \theta_+]^2$
12	$\psi_7 - \psi_5$	B	$-\frac{1}{2} (\nu_0 \delta) - D_0 + D_-$	$[2 \cos \theta_0 \cos \theta_- - \sin \theta_0 \cos \theta_- +$ $+ \sqrt{3} \sin \theta_0 \sin \theta_-]^2$
13	$\psi_{12} - \psi_{11}$	B	$-\frac{1}{2} J - D'_0$	$2 [\cos \theta'_0 - \sin \theta'_0]^2$
14	$\psi_8 - \psi_7$	B	$-J - D_-$	$[\sqrt{3} \cos \theta_- - \sin \theta_-]^2$
15	$\psi_6 - \psi_5$	Комб.	$-\frac{1}{2} (\nu_0 \delta) - D_0 - D_-$	$[-\sqrt{3} \sin \theta_0 \cos \theta_- - \sin \theta_0 \sin \theta_- +$ $+ 2 \cos \theta_0 \sin \theta_-]^2$
16	$\psi_4 - \psi_3$	Комб.	$-\frac{1}{2} (\nu_0 \delta) - D_+ - D_0$	$[-2 \cos \theta_0 \sin \theta_+ - \sin \theta_0 \sin \theta_+ +$ $+ \sqrt{3} \sin \theta_0 \cos \theta_+]^2$

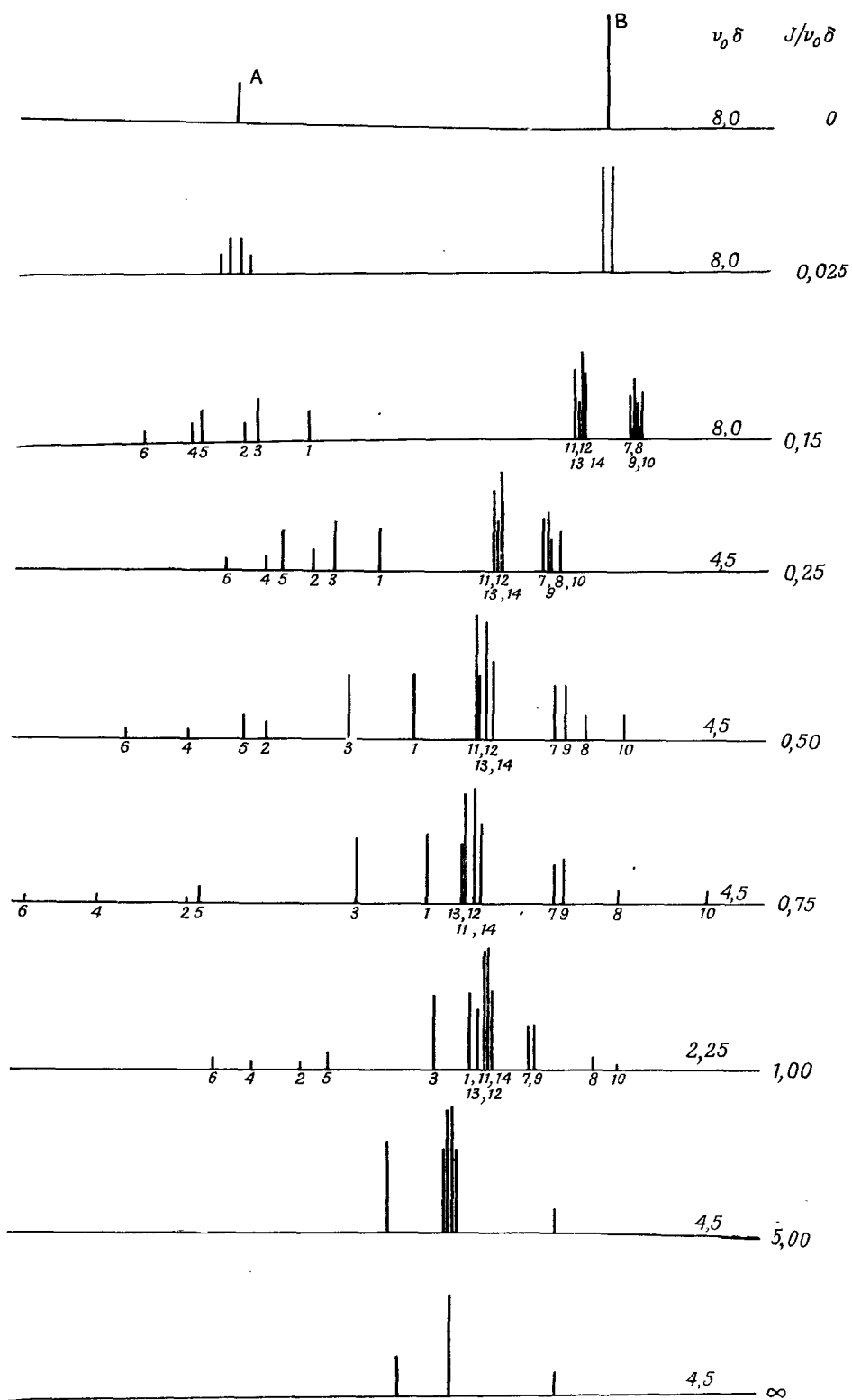
^а При $\sigma_B > \sigma_A$.

Собственные функции ψ_1, ψ_2, ψ_3 и т. д. являются линейными комбинациями симметризованных спиновых функций $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и т. д.

Расстояние между линиями 3 и 5, а также между 8 и 13 равно константе спин-спинового взаимодействия J . Поэтому, если найдено правильное отнесение линий наблюдаемого спектра и энергетических переходов (см. табл. 8.16), то значение J можно определить непосредственно из спектра. Для этого следует вычислить разность частот соответствующих линий.

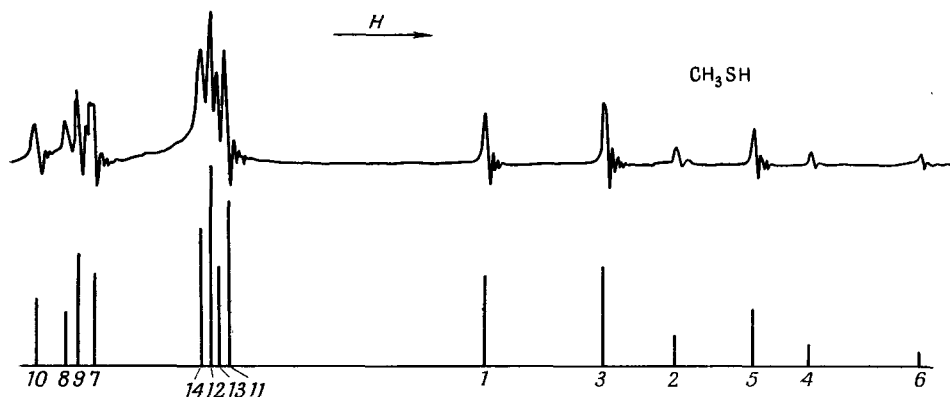
Анализ общего случая системы $A_p B_n$, состоящей из ядер со спином $1/2$, проведен Корио, который показал, что если группа А состоит из одного ядра, а группа В содержит нечетное число ядер (т. е. АВ, АВ₃, АВ₅ и т. д.), то всегда возникают две пары переходов, линии которых разделены интервалом, равным константе спин-спинового взаимодействия J для этой системы.

В приложении V приведены вычисленные энергии переходов для системы АВ₃ для различных значений параметра $J/\nu_0 \delta$ (при фиксированном значении $\nu_0 \delta = 1$). Некоторые из этих теоретических спектров воспроизведены в гра-



Р и с. 8.13. Теоретический спектр типа AB_3 [7].

фической форме на рис. 8.13. Отнесение линий в спектре системы AB_3 проводится примерно так же, как и в случае системы AB_2 . Сравнивая экспериментальный спектр с теоретическими спектрами (рис. 8.13), выбирают такое значение $J/\nu_0\delta$, которое наилучшим образом подходит для рассматриваемой



Р и с. 8.14. Спектр типа AB_3 . Спектр протонного резонанса жидкого метилмеркаптана при частоте 40 $Mгц$. Теоретический спектр вычислен для $J/\nu_0\delta = 0,295$ [7].

системы. Варьирование этого отношения в узких пределах и учет значения J (найденной непосредственно из спектра) позволяют построить теоретический спектр, полностью совпадающий с экспериментальным.

Характерным примером системы AB_3 служат протоны метилмеркаптана, спектр ЯМР- H^1 которого подвергнут детальному анализу. На рис. 8.14 показан наблюдаемый спектр ЯМР- H^1 метилмеркаптана вместе с теоретическим спектром, построенным на основании следующих значений параметров:

$$J = 7,42 \pm 0,17 \text{ гц},$$

$$\nu_0\delta = 25,18 \pm 0,21 \text{ гц}.$$

Жидкий метилацетилен $CH_3C\equiv CH$ содержит два различных типа атомов водорода, которые случайно оказались близкими к магнитной эквивалентности. Поэтому при исследовании протонного спектра этой молекулы при частоте 40 $Mгц$ была обнаружена лишь одна линия. Однако газообразный метилацетилен, а также его растворы в различных растворителях дают при той же частоте спектры, характерные для системы AB_3 [24]. Шулеры, Джонсон и Андерсон [25] исследовали протонный спектр жидкого метилацетилена при частоте 60 $Mгц$, при которой разность химических сдвигов между сигналами метильных и ацетиленового протонов оказалась достаточно большой, чтобы обеспечить наблюдение спектра типа AB_3 ($J/\nu_0\delta = 1,33$; $J = 2,93 \text{ гц}$ и $\nu_0\delta = 2,1 \text{ гц}$ при 60 $Mгц$).

То, что кажущаяся магнитная эквивалентность, наблюдаемая на более низких резонансных частотах, не обусловлена химическим обменом, было показано ранее Воганом и Тэйлором [30]. Они исследовали спектры протонного резонанса $CH_3C\equiv CD$ и $CD_3C\equiv CH$, в которых наблюдается взаимодействие $H - D$ ($J \approx 0,5 \text{ гц}$).

Необходимо отметить, что Бернштейн, Попл и Шнейдер [5] использовали другие обозначения для симметризованных спиновых функций и собственных функций системы. Если функция принадлежит к неприводимому представлению состояния A (не путать с ядром A в этом контексте), то названные авторы обозначают ее $A_{I_{\text{полн}}}$, где индекс $I_{\text{полн}}$ — полный спин, отвечающий данной функции. Поэтому мультипликативная базисная функция $\alpha\alpha\alpha\alpha$,

которую Кори обозначает как $A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}}$, по терминологии Бернштейна, Попла и Шнейдера называется функцией A_2 . Если собственная функция отличается от симметризованной спиновой функции (к которой она в пределе сводится), то она получает штрихованное обозначение симметризованной спиновой функции. Например, симметризованная спиновая функция $\alpha\beta$ ($\beta\alpha - \alpha\beta$)/ $\sqrt{2}$ имеет

Таблица 8.17

РАЗРЕШЕННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ AB_3

Номер линии	Переход	Отнесение	Переход	Энергия
1	$\psi_3 \rightarrow \psi_1$	A	$2A'_1 \rightarrow A_2$	$J + D_+$
2	$\psi_5 \rightarrow \psi_2$	A	$2A'_0 \rightarrow 1A'_1$	$-\frac{1}{2} \nu_0 \delta + D_+ + D_0$
3	$\psi_{11} \rightarrow \psi_9$	A	$2E'_0 \rightarrow E_1$	$\frac{1}{2} J + D'_0$
4	$\psi_7 \rightarrow \psi_4$	A	$2A'_{-1} \rightarrow 1A'_0$	$-\frac{1}{2} \nu_0 \delta + D_0 + D_-$
5	$\psi_{12} \rightarrow \psi_{10}$	A	$E_{-1} \rightarrow 1E'_0$	$-\frac{1}{2} J + D'_0$
6	$\psi_8 \rightarrow \psi_6$	A	$A_{-2} \rightarrow 1A'_{-1}$	$-J + D_-$
7	$\psi_8 \rightarrow \psi_4$	B	$1A'_{-1} \rightarrow 1A'_0$	$-\frac{1}{2} \nu_0 \delta + D_0 - D_-$
8	$\psi_{10} \rightarrow \psi_9$	B	$1E'_0 \rightarrow E_1$	$\frac{1}{2} J - D'_0$
9	$\psi_4 \rightarrow \psi_2$	B	$1A'_0 \rightarrow 1A'_1$	$-\frac{1}{2} \nu_0 \delta + D_+ - D_0$
10	$\psi_2 \rightarrow \psi_1$	B	$1A'_1 \rightarrow A_2$	$J - D_+$
11	$\psi_5 \rightarrow \psi_3$	B	$2A'_0 \rightarrow 2A'_1$	$-\frac{1}{2} \nu_0 \delta - D_+ + D_0$
12	$\psi_7 \rightarrow \psi_5$	B	$2A'_{-1} \rightarrow 2A'_0$	$-\frac{1}{2} \nu_0 \delta - D_0 + D_-$
13	$\psi_{12} \rightarrow \psi_{11}$	B	$E_{-1} \rightarrow 2E'_0$	$-\frac{1}{2} J - D'_0$
14	$\psi_8 \rightarrow \psi_7$	B	$A_{-2} \rightarrow 2A'_{-1}$	$-J - D_-$
15	$\psi_8 \rightarrow \psi_5$	Комб.	$1A'_{-1} \rightarrow 2A'_0$	$-\frac{1}{2} \nu_0 \delta - D_0 - D_-$
16	$\psi_4 \rightarrow \psi_3$	Комб.	$1A'_0 \rightarrow 2A'_1$	$-\frac{1}{2} \nu_0 \delta - D_+ - D_0$

обозначение $1E_0$; собственная функция, сводящаяся к $1E_0$, если разность химических сдвигов велика по сравнению с соответствующей константой спин-спиновой взаимодействия, обозначается $1E'_0$. Число, стоящее перед символом неприводимого представления, предназначено для различения функций, имеющих одинаковое значение полного спина и принадлежащих к одному неприводимому представлению. В табл. 8.17 шестнадцать переходов системы AB_3 представлены в обозначениях номенклатуры Бернштейна, Попла и Шнейдера. Мы не будем пользоваться этой номенклатурой.

8.13.4. Пятиспиновая система AB_4

Системы, состоящие из двух групп магнитно эквивалентных ядер, одна из которых содержит одно ядро, а другая — четыре, встречаются не очень часто. Такие системы характерны для молекул с октаэдрической симметрией,

(типа SF_6), в которых один из атомов заменяется на группу атомов, не участвующих в спин-спиновом взаимодействии [31]. Примером могут служить молекулы SF_5Cl [32]. Мак-Коннел, Мак-Лин и Рейлли [14] провели анализ спектра системы AB_4 по методу, сходному с тем, который мы применяли к системам AB , AB_2 и AB_3 ; подробнее их метод будет описан ниже. В разд. 8.13.5 показано, однако, что основная часть труда, затрачиваемого при таком методе анализа, не является необходимой и задачу следует решать по методу «сложной частицы».

Гамильтониан системы AB_4 выражается уравнением (8.27) с $I_{zB} = I_{zB_1} + I_{zB_2} + I_{zB_3} + I_{zB_4}$. Шестнадцать мультипликативных спиновых функций были приведены в табл. 8.2. Четыре ядра группы B_4 принадлежат к точечной группе симметрии D_4 или T_d . Рассмотрим случай, отвечающий группе D_4 . Тридцать две симметризованные спиновые мультипликативные функции приведены в табл. 8.18. Эти функции найдены путем комбинации каждой из функций группы D_4 с функцией α или β . При учете правил отбора для матричных элементов гамильтониана из табл. 8.18 следует, что перечисленные ниже функции представления A_1 являются собственными функциями гамильтониана:

$$A_{1/2, 1/2}B_{2, 2}; \quad A_{1/2, -1/2}B_{2, -2}; \quad A_{1/2, 1/2}B_{0, 0}; \quad A_{1/2, -1/2}B_{0, 0}.$$

Таблица 8.18

СИММЕТРИЗОВАННЫЕ СПИНОВЫЕ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ
ДЛЯ СИСТЕМЫ AB_4

Функция	Обозначение	m	Неприводимое представление группы D_4
$\alpha\alpha\alpha\alpha$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}B_{2, 2}$	$\frac{5}{2}$	A_1
$\beta\alpha\alpha\alpha$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}B_{2, 2}$	$\frac{3}{2}$	A_1
$2^{-1} \alpha (\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}B_{2, 1}$	$\frac{3}{2}$	A_1
$2^{-1} \beta (\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}B_{2, 1}$	$\frac{1}{2}$	A_1
$6^{-\frac{1}{2}} \alpha (\alpha\alpha\beta\beta + \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}B_{2, 0}$	$\frac{1}{2}$	A_1
$6^{-\frac{1}{2}} \beta (\alpha\alpha\beta\beta + \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}B_{2, 0}$	$-\frac{1}{2}$	A_1
$2^{-1} \alpha (\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}B_{2, -1}$	$-\frac{1}{2}$	A_1
$2^{-1} \beta (\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}B_{2, -1}$	$-\frac{3}{2}$	A_1
$\alpha\beta\beta\beta$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}B_{2, -2}$	$-\frac{3}{2}$	A_1
$\beta\beta\beta\beta$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}B_{2, -2}$	$-\frac{5}{2}$	A_1

Продолжение табл. 8.18

Функция	Обозначение	m	Неприводимое представление группы D_4
$2^{-\frac{1}{2}} \alpha (\alpha\alpha\beta\beta + \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha - 2\alpha\beta\alpha\beta - 2\beta\alpha\beta\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{0,0}$	$\frac{1}{2}$	A_1
$2^{-\frac{1}{2}} \beta (\alpha\alpha\beta\beta + \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha - 2\alpha\beta\alpha\beta - 2\beta\alpha\beta\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{0,0}$	$-\frac{1}{2}$	A_1
$2^{-1} \alpha (\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1,1}$	$\frac{3}{2}$	B_1
$2^{-1} \beta (\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1,1}$	$\frac{1}{2}$	B_1
$2^{-\frac{1}{2}} \alpha (\alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1,0}$	$\frac{1}{2}$	B_1
$2^{-\frac{1}{2}} \beta (\alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1,0}$	$-\frac{1}{2}$	B_1
$2^{-1} \alpha (\beta\beta\beta\alpha - \beta\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\beta - \alpha\beta\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1,-1}$	$-\frac{1}{2}$	B_1
$2^{-1} \beta (\beta\beta\beta\alpha - \beta\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\beta - \alpha\beta\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1,-1}$	$-\frac{3}{2}$	B_1
$2^{-1} \alpha (\alpha\alpha\beta\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{0,0}$	$\frac{1}{2}$	B_2
$2^{-1} \beta (\alpha\alpha\beta\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{0,0}$	$-\frac{1}{2}$	B_2
$2^{-\frac{1}{2}} \alpha (\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1,1}$	$\frac{3}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \beta (\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1,1}$	$\frac{1}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \alpha (\alpha\alpha\beta\beta - \beta\beta\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1,0}$	$\frac{1}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \beta (\alpha\alpha\beta\beta - \beta\beta\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1,0}$	$-\frac{1}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \alpha (\beta\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1,-1}$	$-\frac{1}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \beta (\beta\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1,-1}$	$-\frac{3}{2}$	E

Продолжение табл. 8.18

Функция	Обозначение	m	Неприводимое представление группы D_4
$2^{-\frac{1}{2}} \alpha (\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1, 1}$	$\frac{3}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \beta (\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1, 1}$	$\frac{1}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \alpha (\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1, 0}$	$\frac{1}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \beta (\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1, 0}$	$-\frac{1}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \alpha (\beta\beta\beta - \alpha\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1, -1}$	$-\frac{1}{2}$	E
$2^{-\frac{1}{2}} \beta (\beta\beta\beta - \alpha\beta\beta)$	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1, -1}$	$-\frac{3}{2}$	E

Кроме того, собственными функциями оператора $\mathcal{H}$ являются $A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{1, 1}$ и $A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{1, -1}$ в представлении B_1 , а также обе функции $A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{0, 0}$ и $A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{0, 0}$ в представлении B_2 . Функции представления B_2 вырождены с A_1 -функциями, отвечающими таким же значениям m и I_B . Вековой определитель, построенный для остальных A_1 -функций, распадается на четыре определителя (2×2), соответствующих значениям m , равным $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ и $-\frac{3}{2}$. Решение квадратных уравнений приводит к собственным функциям и собственным значениям, представленным в табл. 8.19. Сходным образом вековой определитель для функций B_1 распадается на два определителя (2×2), соответствующих $m = \frac{1}{2}$ и $m = -\frac{1}{2}$.

Таблица 8.19

СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ AB_4

	Собственная функция	Энергия	Неприводимое представление группы D_4	m	Степень вырождения
ψ_1	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{2, 2}$	$\frac{1}{2} v_A + 2v_B + J$	A_1	$\frac{5}{2}$	1
ψ_2	$(1 + Q_1^2)^{-\frac{1}{2}} (A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{2, 2} + Q_1 A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{2, 1})$	$\frac{1}{2} \left(3v_B - \frac{1}{2} J \right) + R_1$	A_1	$\frac{3}{2}$	1
ψ_3	$(1 + Q_1^2)^{-\frac{1}{2}} (Q_1 A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{2, 2} - A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{2, 1})$	$\frac{1}{2} \left(3v_B - \frac{1}{2} J \right) - R_1$	A_1	$\frac{3}{2}$	1

Продолжение табл. 8.19

	Собственная функция	Энергия	Неприводимое представление группы D_4	m	Степень вырождения
ψ_4	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(A_1, -\frac{1}{2}B_{2,1}+Q_2A_1, \frac{1}{2}B_{2,0})$	$\frac{1}{2}\left(v_B-\frac{1}{2}J\right)+R_2$	A_1	$\frac{1}{2}$	1
ψ_5	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(Q_2A_1, -\frac{1}{2}B_{2,1}-A_1, \frac{1}{2}B_{2,0})$	$\frac{1}{2}\left(v_B-\frac{1}{2}J\right)-R_2$	A_1	$\frac{1}{2}$	1
ψ_6	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(A_1, -\frac{1}{2}B_{2,0}+Q_2A_1, \frac{1}{2}B_{2,-1})$	$-\frac{1}{2}\left(v_B+\frac{1}{2}J\right)+R_3$	A_1	$-\frac{1}{2}$	1
ψ_7	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(Q_2A_1, -\frac{1}{2}B_{2,0}-A_1, \frac{1}{2}B_{2,-1})$	$-\frac{1}{2}\left(v_B+\frac{1}{2}J\right)-R_3$	A_1	$-\frac{1}{2}$	1
ψ_8	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(A_1, -\frac{1}{2}B_{2,-1}+Q_2A_1, \frac{1}{2}B_{2,-2})$	$-\frac{1}{2}\left(3v_B+\frac{1}{2}J\right)+R_4$	A_1	$-\frac{3}{2}$	1
ψ_9	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(Q_2A_1, -\frac{1}{2}B_{2,-1}-A_1, \frac{1}{2}B_{2,-2})$	$-\frac{1}{2}\left(3v_B+\frac{1}{2}J\right)-R_4$	A_1	$-\frac{3}{2}$	1
ψ_{10}	$A_1, -\frac{1}{2}B_{2,-2}$	$-\frac{1}{2}(v_A+4v_B)+J$	A_1	$-\frac{5}{2}$	1
ψ_{11}	$A_1, \frac{1}{2}B_{2,-2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}v_A$	A_1	$\frac{1}{2}$	2
ψ_{12}	$A_1, -\frac{1}{2}B_{2,-2}, 0, 0$	$-\frac{1}{2}v_A$	A_1	$-\frac{1}{2}$	2
ψ_{13}	$A_1, \frac{1}{2}B_{2,-2}, 1, 1$	$\frac{1}{2}v_A+v_B+\frac{1}{2}J$	B_1	$\frac{3}{2}$	3
ψ_{14}	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(A_1, -\frac{1}{2}B_{1,1}+Q_2A_1, \frac{1}{2}B_{1,0})$	$\frac{1}{2}\left(v_B-\frac{1}{2}J\right)+R_5$	B_1	$\frac{1}{2}$	3
ψ_{15}	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(Q_2A_1, -\frac{1}{2}A_{1,1}-A_1, \frac{1}{2}B_{1,0})$	$\frac{1}{2}\left(v_B-\frac{1}{2}J\right)-R_5$	B_1	$\frac{1}{2}$	3
ψ_{16}	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(A_1, -\frac{1}{2}B_{1,0}+Q_2A_1, \frac{1}{2}B_{1,-1})$	$-\frac{1}{2}\left(v_B+\frac{1}{2}J\right)+R_6$	B_1	$-\frac{1}{2}$	3
ψ_{17}	$(1+Q_2^2)^{-\frac{1}{2}}(Q_2A_1, -\frac{1}{2}B_{1,0}-A_1, \frac{1}{2}B_{1,-1})$	$-\frac{1}{2}\left(v_B+\frac{1}{2}J\right)-R_6$	B_1	$-\frac{1}{2}$	3
ψ_{18}	$A_1, -\frac{1}{2}B_{1,-1}, -1$	$-\frac{1}{2}v_A-v_B+\frac{1}{2}J$	B_1	$-\frac{3}{2}$	3

Двенадцать функций E -представления, казалось бы, должны приводить к двум определителям (2×2) и двум определителям (4×4) , соответствующим значениям $m = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ и $-\frac{3}{2}$. Однако эти функции можно свести к шести дважды вырожденным функциям. Кроме того, каждая дважды вырожденная E -функция имеет дополнительное вырождение с B_1 -функцией, отвечающей таким же значениям m и I_B . Поэтому E -функциями можно пренебречь, а при вычислении интенсивностей переходы внутри группы B_1 учитывать трижды. Собственные функции и энергии уровней приведены в табл. 8.19, частоты и интенсивности разрешенных переходов представлены в табл. 8.20.

Параметры Q и R , фигурирующие в табл. 8.19, определены следующим образом:

$$R_1 = \frac{1}{2} \left[(v_0 \delta)^2 + 3v_0 \delta J + \frac{25}{4} J^2 \right]^{1/2},$$

$$R_2 = \frac{1}{2} \left[(v_0 \delta)^2 + v_0 \delta J + \frac{25}{4} J^2 \right]^{1/2},$$

$$R_3 = \frac{1}{2} \left[(v_0 \delta)^2 - v_0 \delta J + \frac{25}{4} J^2 \right]^{1/2},$$

$$R_4 = \frac{1}{2} \left[(v_0 \delta)^2 - 3v_0 \delta J + \frac{25}{4} J^2 \right]^{1/2},$$

$$R_5 = \frac{1}{2} \left[(v_0 \delta)^2 + v_0 \delta J + \frac{9}{4} J^2 \right]^{1/2},$$

$$R_6 = \frac{1}{2} \left[(v_0 \delta)^2 - v_0 \delta J + \frac{9}{4} J^2 \right]^{1/2},$$

$$Q_1 = \frac{1}{4} [3 + (4R_1 + 2v_0 \delta)/J],$$

$$Q_2 = (2\sqrt{6})^{-1} [1 + (4R_2 + 2v_0 \delta)/J],$$

$$Q_3 = (2\sqrt{6})^{-1} [(2v_0 \delta + 4R_3)/J - 1],$$

$$Q_4 = \frac{1}{4} [(4R_4 + 2v_0 \delta)/J - 3],$$

$$Q_5 = \frac{\sqrt{2}}{4} [1 + (4R_5 + 2v_0 \delta)/J],$$

$$Q_6 = \frac{\sqrt{2}}{4} [(4R_6 + 2v_0 \delta)/J - 1].$$

Внимательное рассмотрение приведенных в табл. 8.20 выражений показывает, что значения $v_0 \delta$ и J можно определить непосредственно из спектра системы AB_4 . Во-первых, сумма частот линий (при отсчете частоты от ν_A) 11 и 12, 13 и 14, 15 и 16, а также 19 и 20 составляет $2v_0 \delta$ в каждом случае. Во-вторых, сумма частот линий 1 и 10 равна $v_0 \delta - \frac{5}{2}J$; сумма частот линий 5 и 17 отвечает $v_0 \delta + \frac{5}{2}J$; суммирование частот 7 и 18, а также 19 и 21 дает $v_0 \delta - \frac{3}{2}J$ и $v_0 \delta + \frac{3}{2}J$ соответственно.

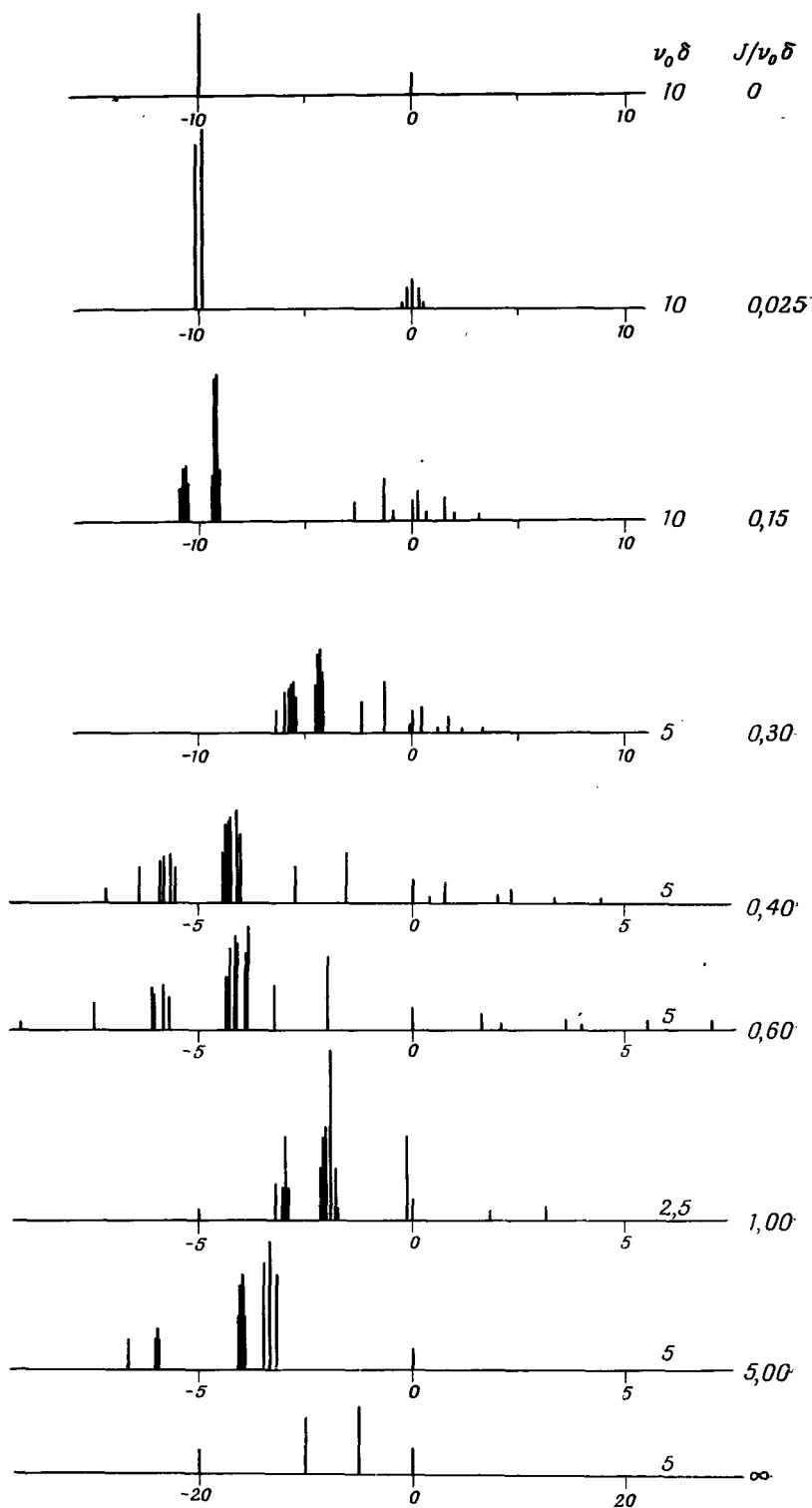
В приложении VI приведены частоты и интенсивности линий AB_4 , вычисленные нами для различных значений отношения $J/v_0 \delta$. На рис. 8.15 представлены характерные спектры AB_4 при разных $J/v_0 \delta$.

8.13.5. Общие свойства спектра типа AB_n

Анализ системы AB_n с помощью мультипликативных спиновых функций при $n > 4$ становится затруднительным. Даже для системы ядер $n = 4$ со спином $\frac{1}{2}$ имеем 32 мультипликативные функции; для $n = 5$ число их возра-

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВ₄

Номер линии	Переход	Отне- сение	Частота (относительно ν_A)	Интенсивность
1	$\psi_1 - \psi_3$	A	$\frac{1}{2}(\nu_0\delta) - \frac{5}{4}J - R_1$	$(1 + Q_1^2)^{-1}(Q_1 - 2)^2$
2	$\psi_2 - \psi_5$	A	$(\nu_0\delta) - R_1 - R_2$	$(1 + Q_1^2)^{-1}(1 + Q_2^2)^{-1}(2Q_2 + Q_1Q_2 - \sqrt{6}Q_1)^2$
3	$\psi_4 - \psi_7$	A	$(\nu_0\delta) - R_2 - R_3$	$(1 + Q_2^2)^{-1}(1 + Q_3^2)^{-1}(\sqrt{6}Q_3 + Q_2Q_3 - \sqrt{6}Q_2)^2$
4	$\psi_6 - \psi_9$	A	$(\nu_0\delta) - R_3 - R_4$	$(1 + Q_3^2)^{-1}(1 + Q_4^2)^{-1}(\sqrt{6}Q_4 + Q_3Q_4 - 2Q_3)^2$
5	$\psi_8 - \psi_{10}$	A	$\frac{1}{2}(\nu_0\delta) + \frac{5}{4}J - R_4$	$(1 + Q_4^2)^{-1}(2 + Q_4)^2$
6	$\psi_{11} - \psi_{12}$	A	0	2
7	$\psi_{13} - \psi_{15}$	A	$\frac{1}{2}(\nu_0\delta) - \frac{3}{4}J - R_5$	$3(1 + Q_5^2)^{-1}(Q_5 - \sqrt{2})^2$
8	$\psi_{14} - \psi_{17}$	A	$(\nu_0\delta) - R_5 - R_6$	$3(1 + Q_6^2)^{-1}(1 + Q_5^2)^{-1}(\sqrt{2}Q_6 + Q_5Q_6 - \sqrt{2}Q_5)^2$
9	$\psi_{16} - \psi_{18}$	A	$\frac{1}{2}(\nu_0\delta) + \frac{3}{4}J - R_6$	$3(1 + Q_6^2)^{-1}(\sqrt{2} + Q_6)^2$
10	$\psi_1 - \psi_2$	B	$\frac{1}{2}(\nu_0\delta) - \frac{5}{4}J + R_1$	$(1 + Q_1^2)^{-1}(1 + 2Q_1)^2$
11	$\psi_2 - \psi_4$	B	$(\nu_0\delta) - R_1 + R_2$	$(1 + Q_1^2)^{-1}(1 + Q_2^2)^{-1}(2 + Q_1 + \sqrt{6}Q_1Q_2)^2$
12	$\psi_3 - \psi_5$	B	$(\nu_0\delta) + R_1 - R_2$	$(1 + Q_1^2)^{-1}(1 + Q_2^2)^{-1}(\sqrt{6} - Q_2 + 2Q_1Q_2)^2$
13	$\psi_4 - \psi_6$	B	$(\nu_0\delta) - R_2 + R_3$	$(1 + Q_2^2)^{-1}(1 + Q_3^2)^{-1}(\sqrt{6} + Q_2 + \sqrt{6}Q_2Q_3)^2$
14	$\psi_5 - \psi_7$	B	$(\nu_0\delta) + R_2 - R_3$	$(1 + Q_2^2)^{-1}(1 + Q_3^2)^{-1}(\sqrt{6} - Q_3 + \sqrt{6}Q_2Q_3)^2$
15	$\psi_6 - \psi_8$	B	$(\nu_0\delta) - R_3 + R_4$	$(1 + Q_3^2)^{-1}(1 + Q_4^2)^{-1}(\sqrt{6} + Q_3 + 2Q_3Q_4)^2$
16	$\psi_7 - \psi_9$	B	$(\nu_0\delta) + R_3 - R_4$	$(1 + Q_3^2)^{-1}(1 + Q_4^2)^{-1}(2 - Q_4 + \sqrt{6}Q_3Q_4)^2$
17	$\psi_9 - \psi_{10}$	B	$\frac{1}{2}(\nu_0\delta) + \frac{5}{4}J + R_4$	$(1 + Q_4^2)^{-1}(2Q_4 - 1)^2$
18	$\psi_{13} - \psi_{14}$	B	$\frac{1}{2}(\nu_0\delta) - \frac{3}{4}J + R_5$	$3(1 + Q_5^2)^{-1}(1 + \sqrt{2}Q_5)^2$
19	$\psi_{14} - \psi_{16}$	B	$(\nu_0\delta) - R_5 + R_6$	$3(1 + Q_5^2)^{-1}(1 + Q_6^2)^{-1}(\sqrt{2} + Q_5 + \sqrt{2}Q_5Q_6)^2$
20	$\psi_{15} - \psi_{17}$	B	$(\nu_0\delta) + R_5 - R_6$	$3(1 + Q_5^2)^{-1}(1 + Q_6^2)^{-1}(\sqrt{2} - Q_6 + \sqrt{2}Q_5Q_6)^2$
21	$\psi_{17} - \psi_{18}$	B	$\frac{1}{2}(\nu_0\delta) + \frac{3}{4}J + R_6$	$3(1 + Q_6^2)^{-1}(\sqrt{2}Q_6 - 1)^2$
22	$\psi_3 - \psi_4$	Комб.	$(\nu_0\delta) + R_1 + R_2$	$(1 + Q_1^2)^{-1}(1 + Q_2^2)^{-1}(2Q_1 - 1 - \sqrt{6}Q_2)^2$
23	$\psi_5 - \psi_6$	Комб.	$(\nu_0\delta) + R_2 + R_3$	$(1 + Q_2^2)^{-1}(1 + Q_3^2)^{-1}(\sqrt{6}Q_2 - 1 - \sqrt{6}Q_3)^2$
24	$\psi_7 - \psi_8$	Комб.	$(\nu_0\delta) + R_3 + R_4$	$(1 + Q_3^2)^{-1}(1 + Q_4^2)^{-1}(\sqrt{6}Q_3 - 1 - 2Q_4)^2$
25	$\psi_{15} - \psi_{16}$	Комб.	$(\nu_0\delta) + R_5 + R_6$	$3(1 + Q_5^2)^{-1}(1 + Q_6^2)^{-1}(2Q_5 - 1 - 2Q_6)^2$



Р и с. 8.15. Теоретические спектры типа AB_4 .

стает до 64. При рассмотрении системы AB_4 было показано, что построение симметризованных мультипликативных функций не приводит к дополнительной факторизации векового уравнения. Если пользоваться функциями, являющимися собственными для I_z и I_B^2 , то вековое уравнение распадается на квадратные и линейные уравнения [17, 19, 33]. Такие функции мы будем обозначать $A_{I_A m_A} B_{I_B m_B}$. Ограничим рассмотрение ядрами со спином $\frac{1}{2}$. Тогда имеем $I_A = \frac{1}{2}$ и $m_A = \pm \frac{1}{2}$. Поэтому функции записываются в виде

$$A_{1/2, \pm 1/2} B_{I_B, m_B}.$$

Вековое уравнение может быть факторизовано прежде всего в соответствии со значением I_B . Размерность каждого подопределителя зависит от числа (g_{I_B}) спиновых функций, имеющих данный I_B . Значения g_{I_B} определяются уравнением (8.49); см. разд. 8.6.

$$g_{I_B} = \frac{g_{n_B}}{2} - k = \frac{n_B! (n_B - 2k_B + 1)}{(n_B - k_B + 1)! k_B!}. \quad (8.134)$$

Дальнейшая факторизация подопределителей I_B производится в соответствии с величиной m , т. е. квантовомеханическим средним от I_z ($I_z = I_{zA} + \sum_{n_B} I_{zB}$):

$$m = m_A + m_B. \quad (8.135)$$

Любому данному значению I_B отвечают $(2I_B + 1)$ возможных значений m_B . Поскольку, однако, $I_A = \frac{1}{2}$, то имеем только два значения $m_A = \pm \frac{1}{2}$. Поэтому

$$m = m_B \pm \frac{1}{2} \quad (8.136)$$

и только две функции могут отвечать одинаковому значению m : одна для $m = m_B + \frac{1}{2}$ и другая для $m = (m_B + 1) - \frac{1}{2} = m_B + \frac{1}{2}$. Это означает, что наиболее сложный подопределитель, встречающийся при анализе системы AB_n , имеет размерность (2×2) .

Функции, соответствующие максимальным и минимальным значениям m для данного I_B , являются собственными функциями гамильтониана; это функции

$$A_{1/2, 1/2} B_{I_B, I_B} \text{ и } A_{1/2, -1/2} B_{I_B, -I_B},$$

имеющие собственные значения

$$I_B v_B + \frac{1}{2} v_A + \frac{1}{2} I_B J \quad (8.137)$$

и

$$-I_B v_B - \frac{1}{2} v_A + \frac{1}{2} I_B J. \quad (8.138)$$

Остальные собственные значения и собственные функции находят решением квадратных вековых уравнений. Матричные элементы гамильтониана имеют следующий вид:

$$\langle A_{1/2, 1/2} B_{I_B, m_B} | \mathcal{H} | A_{1/2, 1/2} B_{I_B, m_B} \rangle = m_B v_B + \frac{1}{2} v_A + \frac{1}{2} J m_B, \quad (8.139)$$

$$\langle A_{1/2, -1/2} B_{I_B, m_B+1} | \mathcal{H} | A_{1/2, -1/2} B_{I_B, m_B+1} \rangle = (m_B + 1) v_B - \frac{1}{2} v_A - \frac{1}{2} (m_B + 1) J, \quad (8.140)$$

$$\langle A_{1/2, 1/2} B_{I_B, m_B} | \mathcal{H} | A_{1/2, -1/2} B_{I_B, m_B+1} \rangle = \frac{1}{2} J [(I_B - m_B)(I_B + m_B + 1)]^{1/2}. \quad (8.141)$$

Решение квадратного векового уравнения для $m = m_B + \frac{1}{2}$ определяет собственные значения

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left[(2m_B + 1) \nu_B - \frac{1}{2} J - R_{I_B, m_B} \right], \\ \frac{1}{2} \left[(2m_B + 1) \nu_B - \frac{1}{2} J + R_{I_B, m_B} \right], \end{aligned} \quad (8.142)$$

где

$$R_{I_B, m_B} = \left\{ \left[(\nu_0 \delta) - \frac{1}{2} (2m_B + 1) J \right]^2 + J^2 (I_B - m_B) (I_B + m_B + 1) \right\}^{1/2}. \quad (8.143)$$

Соответствующие собственные функции имеют вид

$$(1 + Q_{I_B, m_B}^2)^{-\frac{1}{2}} (A_{1/2, -1/2} B_{I_B, m_B+1} + Q_{I_B, m_B} A_{1/2, 1/2} B_{I_B, m_B}) \quad (8.144)$$

и

$$(1 + Q_{I_B, m_B}^2)^{-\frac{1}{2}} (Q_{I_B, m_B} A_{1/2, -1/2} B_{I_B, m_B+1} - A_{1/2, 1/2} B_{I_B, m_B}), \quad (8.145)$$

где

$$Q_{I_B, m_B} = \frac{J [(I_B - m_B) (I_B + m_B + 1)]^{1/2}}{(\nu_0 \delta) + \frac{1}{2} (2m_B + 1) J - R_{I_B, m_B}}. \quad (8.146)$$

После вычисления энергии уровней и соответствующих собственных функций нетрудно найти энергии разрешенных переходов, подчиняющихся условию

$$\Delta m = -1 \quad \text{и} \quad \Delta I_B = 0.$$

Интенсивности переходов равны квадратам матричного элемента I^- . В табл. 8.21 приведены выражения для энергии и интенсивности переходов. С помощью этой таблицы можно рассчитать спектр любой системы AB_n , подставив соответствующие значения I_B и g_{I_B} .

Для системы AB_3 возможные значения I_B равны $3/2$ и $1/2$. Поэтому ее спектр состоит из суперпозиции двух наборов линий, один из которых отвечает $I_B = 3/2$ и $g_{I_B} = 1$, а другой $I_B = 1/2$ и $g_{I_B} = 2$. Для системы AB единственное возможное значение I_B составляет $1/2$; частоты и интенсивности переходов в спектре этой системы определяются по табл. 8.21 при $I_B = 1/2$ и $g_{I_B} = 1$.

Спектр системы AB_2 представляет собой суперпозицию подспектров, отвечающих $I_B = 1$ и $I_B = 0$. Система AB_4 имеет те же подспектры, что и AB_2 (т. е. для $I_B = 1$ и $I_B = 0$), а также дополнительный подспектр для $I_B = 2$. Значение g_{I_B} равно 3, 2 и 1 соответственно.

В общем случае спектр AB_n представляет собой суперпозицию подспектров AB_q , где q принимает значения

$$\begin{aligned} 1, 2, 3 \dots \text{ для нечетных } n \\ 2, 4, 6 \dots \text{ для четных } n. \end{aligned} \quad (8.147)$$

и

Соответствующие подспектры входят с весом g_{I_B} . Следует различать спектры AB_n для четных и нечетных n .

1. Четное n .

В состав спектров систем с четным n входит подспектр для $I_B = 0$. Из табл. 8.21 следует, что значению $I_B = 0$ отвечает только один разрешенный переход, а именно переход между энергетическими уровнями $A_{1/2, 1/2} B_{0, 0}$

Таблица 8.21

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВ_n

Номер линии	Переходы при $J \rightarrow 0$	Относительная интенсивность	Частота (относительно ν_A)	Отне- сение
1	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{I_B, I_B} \rightarrow A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{I_B, I_B}$	$g_{I_B} (\sqrt{2} I_B Q_{I_B, I_B-1} + 1)^2 (1 + Q_{I_B, I_B-1}^2)^{-1}$	$\frac{1}{2} \left[\nu_0 \delta - J \left(I_B + \frac{1}{2} \right) - R_{I_B, I_B-1} \right]$	A
2	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{I_B, -I_B} \rightarrow A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{I_B, -I_B}$	$g_{I_B} (\sqrt{2} I_B Q_{I_B, -I_B-1} + 1)^2 (1 + Q_{I_B, -I_B-1}^2)^{-1}$	$\frac{1}{2} \left[\nu_0 \delta + J \left(I_B + \frac{1}{2} \right) - R_{I_B, -I_B} \right]$	A
3	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{I_B, m_B} \rightarrow A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{I_B, m_B}$	$g_{I_B} [Q_{I_B, m_B} F - (1 + Q_{I_B, m_B-1} K)]^2 \cdot$ $(1 + Q_{I_B, m_B}^2)^{-1} (1 + Q_{I_B, m_B-1}^2)^{-1}$	$\frac{1}{2} [2\nu_0 \delta + R_{I_B, m_B-1} - R_{I_B, m_B}]$	A
4	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{I_B, I_B} \rightarrow A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{I_B, I_B-1}$	$g_{I_B} (Q_{I_B, I_B-1} - \sqrt{2} I_B)^2 (1 + Q_{I_B, I_B-1}^2)^{-1}$	$\frac{1}{2} \left[\nu_0 \delta - J \left(I_B + \frac{1}{2} \right) + R_{I_B, I_B-1} \right]$	B
5	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{I_B, -I_B+1} \rightarrow A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{I_B, -I_B}$	$g_{I_B} (Q_{I_B, -I_B} + \sqrt{2} I_B)^2 (1 + Q_{I_B, -I_B}^2)^{-1}$	$\frac{1}{2} \left[\nu_0 \delta + J \left(I_B + \frac{1}{2} \right) + R_{I_B, -I_B} \right]$	B
6	$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{I_B, m_B} \rightarrow A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{I_B, m_B-1}$	$g_{I_B} [Q_{I_B, m_B-1} (Q_{I_B, m_B} F - 1) + K]^2$ $(1 + Q_{I_B, m_B}^2)^{-1} (1 + Q_{I_B, m_B-1}^2)^{-1}$	$\frac{1}{2} [2\nu_0 \delta + R_{I_B, m_B-1} - R_{I_B, m_B}]$	B
7	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{I_B, m_B+1} \rightarrow A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{I_B, m_B}$	$g_{I_B} [F + Q_{I_B, m_B} (1 + Q_{I_B, m_B-1} K)]^2$ $(1 + Q_{I_B, m_B}^2)^{-1} (1 + Q_{I_B, m_B-1}^2)^{-1}$	$\frac{1}{2} [2\nu_0 \delta + R_{I_B, m_B} - R_{I_B, m_B-1}]$	B
8	$A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{I_B, m_B+1} \rightarrow A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} B_{I_B, m_B-1}$	$g_{I_B} [Q_{I_B, m_B-1} (F + Q_{I_B, m_B}) - Q_{I_B, m_B} K]^2$ $(1 + Q_{I_B, m_B}^2)^{-1} (1 + Q_{I_B, m_B-1}^2)^{-1}$	$\frac{1}{2} [2\nu_0 \delta + R_{I_B, m_B} + R_{I_B, m_B-1}]$	Комб.

$$F = [(I_B - m_B)(I_B + m_B + 1)]^{\frac{1}{2}}$$

$$K = [(I_B + m_B)(I_B - m_B + 1)]^{\frac{1}{2}}$$

$$\nu_0 \delta = \nu_B - \nu_A$$

и $A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} B_{0,0}$ с частотой ν_A и единичной интенсивностью. Эксперимент пока-

зывает, что эта линия имеет меньшую естественную ширину, чем линии переходов для $I_B > 0$, т. е. состояния с $I_B = 0$ имеют большее время жизни, чем другие состояния. Время жизни спинового состояния зависит от вероятности индуцирования перехода беспорядочно флуктуирующим магнитным полем, которое создается окружающей решеткой в месте расположения ядра. Вероятность перехода в единицу времени увеличивается при возрастании полного углового момента I [34].

Для систем AB_n с $n > 1$ середина интервала между частотами третьего и четвертого В-переходов совпадает с ν_B . Поэтому для систем с четным n разность химических сдвигов $\nu_0\delta = \nu_A - \nu_B$ можно измерить непосредственно по спектру. Также из спектра можно найти значение константы взаимодействия, так как середина интервала между частотами первых А- и В-линий (отсчитанными от ν_A) отвечает разности $\frac{1}{2}(\nu_0\delta) - \frac{1}{2}J(I_B + \frac{1}{2})$.

2. Нечетное n .

При нечетном n существует подспектр, соответствующий $I_B = \frac{1}{2}$. Из табл. 8.21 следует, что для $I = \frac{1}{2}$ интервал между первыми двумя А- (или В-) линиями равен константе спин-спинового взаимодействия J .

8.13.6. Общие свойства спектра A_pB_n

Если группа А содержит либо несколько ядер со спином $I_A > \frac{1}{2}$, либо одно ядро со спином $I_A > \frac{1}{2}$, то необходимо решать вековые уравнения третьего или более высокого порядка. Но даже для весьма сложных систем A_pB_n по-прежнему имеется возможность определить из спектра значения J и δ . При использовании базиса из спиновых функций $A_{I_A, m_A} B_{I_B, m_B}$, являющихся собственными функциями операторов I_A^2 , I_B^2 и I_z , вековой определитель распадается сначала на подопределители, соответствующие возможным значениям I_A и I_B , а затем на подподопределители, отвечающие различным значениям m для данных пар значений I_A и I_B .

Рассмотрим определитель, соответствующий конкретным значениям I_A и I_B . Максимальные и минимальные значения m составляют

$$m_{\text{макс}} = I_B + I_A,$$

$$m_{\text{мин}} = -I_A - I_B.$$

Поэтому подопределители, отвечающие значениям $m_{\text{мин}}$ и $m_{\text{макс}}$, имеют размерность (1×1) , а функции

$$A_{I_A, I_A} B_{I_B, I_B} \text{ и } A_{I_A, -I_A} B_{I_B, -I_B}$$

являются собственными функциями гамильтониана.

Второе по величине значение m равно $I_A + I_B - 1$; его можно получить двумя способами: либо $m_A = I_A - 1$ и $m_B = I_B$, либо $m_A = I_A$ и $m_B = I_B - 1$. В общем случае состояние с

$$m = I_A + I_B - r$$

можно образовать любым из $r+1$ способов:

$$\begin{array}{ll} m_A & m_B \\ I_A & I_B - r \\ I_A - 1 & I_B - r + 1 \\ \vdots & \vdots \\ I_A - r & I_B \end{array}$$

Следовательно, значения m_A и m_B должны находиться в пределах $\pm I_A$ и $\pm I_B$ соответственно, и если $I_A \leq I_B$, то максимальное значение r равно $2I_A$. Это значит, что m , отвечающее наибольшему числу спиновых функций, равно

$$m = I_B - I_A,$$

а наивысший порядок уравнения, которое придется решать, равен $(2I_A + 1)$. Для систем $A_p B_n$, все ядра которых имеют спин $1/2$, степень вековых уравнений не превышает $(p+1)$. Например, при рассмотрении системы $A_2 B_n$ появляется кубическое уравнение, для системы $A_3 B_n$ — уравнение четвертой степени и т. д.

Спектр системы $A_p B_n$ представляет собой суперпозицию всех подспектров типа $A_r B_s$, где r и s имеют ту же четность (т. е. являются четными или нечетными), что p и n соответственно. Каждый подспектр входит в суперпозицию с весом, соответствующим значениям g_{I_A} и g_{I_B} . Для обозначения подсостояний, соответствующих возможным значениям I_A и I_B , разработана номенклатура [35, 138], в которой состояния с $I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$ и т. д. называют синглетом, дублетом, триплетом, квартетом, квинтетом, секстетом и т. д. (сокращенно S, D, T, Q, Qt, Sx) соответственно. Тип состояния определяется числом магнитных подуровней для данного состояния. Например, система $A_2 B_2$ имеет подсостояния $S_A T_B$, $T_A T_B$, $T_A S_B$, а система $A_3 B_2$ — подсостояния $S_B D_A$, $S_B Q_A$, $T_B D_A$, $T_B Q_A$.

Возможность разделения спектра на подспектры (иногда этот метод называют методом «сложных частиц») показывает, что спектр системы $A_p B_n$ содержит линии, которые совпадают по положению с линиями спектров систем с меньшими значениями p и n (имеющими, однако, ту же четность). Например, спектр пропана относится к типу $A_2 B_6$ [35] и содержит линии системы $A_2 B_2$ (см. разд. 8.13.8). Поэтому если все линии спектра отделены друг от друга и отнесены к определенным переходам, то разность химических сдвигов можно измерить непосредственно по спектру. Типы подспектров, содержащихся в спектре типа $A_p B_n$, зависят от того, являются ли n и p четными или нечетными. Если p — нечетное число, то в спектре $A_p B_n$ проявляются основные свойства спектра AB_n , т. е. для четных n имеется возможность определить непосредственно из спектра $\nu_0 \delta$ и J , а для нечетных n — найти константу J . Если и n и p четные, то в спектре присутствуют линии при частотах ν_A и ν_B с относительно небольшими интенсивностями $2^{p-1}p$ и $2^{n-1}n$ [17]. Кроме того, поскольку спектр системы $A_p B_n$ с четными p и n включает подспектр $A_2 B_2$, то имеются две линии, расстояние между которыми равно $2J$ (см. разд. 8.13.8).

Число линий в спектре $A_p B_n$ вычисляют [17] способом, сходным с тем, который был применен для системы AB_n . Число A-переходов для четных и нечетных n и p указано в табл. 8.22. Спектр AB_n содержит только одну комбинационную линию ($\Delta m_A = +1$, $\Delta m_B = -2$). В системе $A_p B_n$ возможны смешанные переходы для $\Delta m_A = +2$, $\Delta m_B = -3$ и т. д. В общем случае при комбинационных переходах $\Delta m_A = -r$ и $\Delta m_B = +(r-1)$ (или наоборот), где r может принимать значения 2, 3, $\dots$, $2I_A$ при условии, что $I_A < I_B$. В табл. 8.23 приведены формулы для определения числа комбинационных переходов, в которых $\Delta m_A = -r$; число переходов с $\Delta m_B = -r$ и $\Delta m_A = (r-1)$ можно найти, заменяя p на n .

Таблица 8.22
ЧИСЛО А-ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ $A_p B_n$

p	n	N_A
Нечетное	Нечетное	$\frac{1}{16} (p+1)^2 (n+1) (n+3)$
Нечетное	Четное	$\frac{1}{16} (p+1)^2 n (n+4) + 1$
Четное	Нечетное	$\frac{1}{16} p(p+2) (n+1) (n+3)$
Четное	Четное	$\frac{1}{16} p(p+2) n (n+4) + 1$

Во всех системах $A_p B_n$ частоты и интенсивности переходов зависят только от одного параметра $J/v_0\delta$. Форма спектра полностью (с точностью до масштабного множителя) определяется значением этого параметра. Пробный расчет

Таблица 8.23
ЧИСЛО КОМБИНАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ
 $A_p B_n$ ПРИ $\Delta m_A = -r$, $\Delta m_B = (r-1)$

p	n	$N_{\text{комб}}$
Нечетное	Нечетное	$\frac{1}{16} (p+1)(p+3-2r)(n+1)(n+5-2r)$
Нечетное	Четное	$\frac{1}{16} (p+1)(p+3-2r)n(n+6-2r)$
Четное	Нечетное	$\frac{1}{16} p(p+4-2r)(n+1)(n+5-2r)$
Четное	Четное	$\frac{1}{16} p(p+4-2r)n(n+6-2r)$

с приближительным значением $J/v_0\delta$ позволяет выполнить идентификацию линий в экспериментальном спектре. Три следующих раздела посвящены нескольким важным примерам систем типа $A_p B_n$.

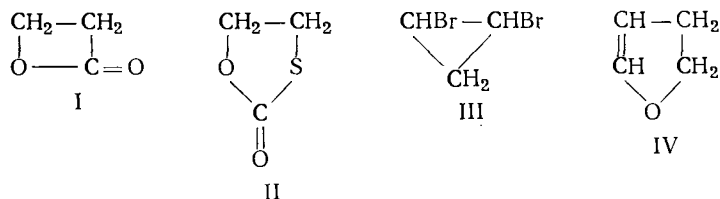
8.13.7. Четырехспиновая система $A_2 X_2$

Система $A_2 X_2$ содержит две пары магнитно эквивалентных ядер, сигналы от которых разделены химическим сдвигом, который значительно превышает константу спин-спинового взаимодействия. Эта система упомянута здесь для того, чтобы напомнить о номенклатуре, используемой в монографии. Анализ простого спектра первого порядка был описан в начале гл. 3. Спектр состоит из двух симметричных триплетов (интенсивности 1:2:1); такие спектры наблюдаются для фтористого метилена, 1,1-дифтораллена $CF_2 = C = CH_2$ и аллена $C^{13}H_2 = C = CH_2$ [38].

8.13.8. Четырехспиновая система A_2B_2

Системой A_2B_2 называют две пары магнитно эквивалентных ядер, сигналы которых разделены химическим сдвигом, по порядку величины близким к константе спин-спинового взаимодействия. В этой системе оба ядра А одинаково взаимодействуют с обоими ядрами В. Взаимодействие J_{AA} между А-ядрами и взаимодействие J_{BB} между В-ядрами в спектре ЯМР не проявляются. Имеется довольно небольшое число молекул, магнитные ядра которых удовлетворяют этим условиям. Примерами системы A_2B_2 служат некоторые *цис*-дизамещенные производные SF_6 [37] (см. разд. 11.16.2). Четырехфтористая сера [36] (см. разд. 11.16.3) представляет собой несколько необычный пример системы A_2B_2 . Молекула имеет структуру тригональной бипирамиды; одно из экваториальных положений занято неподеленной парой электронов. Несмотря на то, что при -100° химический сдвиг сигналов двух пар магнитно неэквивалентных ядер фтора существенно превышает константу спин-спинового взаимодействия [36], спектр ЯМР- F^{19} четырехфтористой серы отвечает типу A_2B_2 (см. рис. 11.19). Полагают, что возникновение спектра A_2B_2 обусловлено большими абсолютными значениями ν_δ и J .

Спектры протонного магнитного резонанса β -пропиолактона (I) [18], монотиокарбоната этилена (II) [7], *транс*-дибромциклопропана (III) [39] и 2,3-дигидрофурана (IV) [39] были расшифрованы по типу A_2B_2 .



В настоящее время вполне ясно, что спектры этих молекул следует рассматривать как вырожденные спектры типа $AA'BB'$. Каждая из молекул является циклической, и поэтому свободное вращение вокруг С — С связи невозможно. Следовательно, отсутствует возможность для усреднения констант спин-спинового взаимодействия, отвечающих *цис*- и *транс*-расположению ядер А и В¹⁾. Первоначально предполагалось, что поскольку в спектрах проявляется лишь одна константа, то $J_{AB}^{цис}$ и $J_{AB}^{транс}$ имеют одинаковые значения. Однако Гутковский и Грант [40] провели теоретические расчеты, показавшие, что спектры названных молекул следует рассматривать как систему $AA'BB'$ (см. разд. 8.16.2) в предположении, что

$$|J_{AA'} + J_{BB'}| \gg 5 |J_{AB} - J_{AB'}|$$

и

$$|J_{AA'} - J_{BB'}| \gg 5 |J_{AB} - J_{AB'}|.$$

Спиновые числа I_A и I_B групп ядер системы A_2B_2 принимают значения 1 и 0, т. е. в номенклатуре «сложных частиц» имеются подсостояния S_AS_B , S_AT_B , T_AS_B и T_AT_B . Подсостояние S_AS_B не содержит магнитных подуровней и поэтому не участвует в создании спектра. Определители для S_AT_B и T_AS_B имеют размерность (3×3) , но распадаются на три уравнения первой степени, соответствующие значениям $m = 1, 0$ и -1 . Определитель для состояния

¹⁾ Вращение вокруг простой связи С — С не является достаточным условием спектра A_2B_2 . Такой тип спектра отвечал бы соединениям $XCH_2 - CH_2Y$ только при условии одинаковой заселенности поворотных изомеров (см. разд. 9.5.5). В общем случае для этих соединений характерен спектр $AA'BB'$ (см. разд. 8.16.2). — Прим. ред.

Таблица 8.24

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ А-ЧАСТИ СПЕКТРА СИСТЕМЫ A_2B_2

Номер линии	Сложная частица	Переходы при $J \rightarrow 0$	Отнесе- ние	Интенсивность	Частота
1	$T_A T_B$	$A_{1,1} B_{1,-1} \rightarrow A_{1,0} B_{1,-1}$	A	$2(1+Q^2)^{-1} [a_{21} + a_{31} - Q(a_{11} + a_{21})]^2$	$-E_1 - \frac{1}{2} R$
2	$T_A T_B$	$A_{1,0} B_{1,-1} \rightarrow A_{1,-1} B_{1,-1}$	A	$2(1+J/R)$	$-J + \frac{1}{2} R$
3	$T_A T_B$	$A_{1,0} B_{1,0} \rightarrow A_{1,-1} B_{1,0}$	A	$2(1+Q^2)^{-1} [a_{12} + a_{22} + Q(a_{22} + a_{32})]^2$	$-E_2 + \frac{1}{2} R$
4	$\left\{ \begin{array}{l} T_A S_B \\ T_A S_B \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A_{1,1} B_{0,0} \rightarrow A_{1,0} B_{0,0} \\ A_{1,0} B_{0,0} \rightarrow A_{1,-1} B_{0,0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ A \end{array} \right.$	4	$\frac{1}{2} \nu_0 \delta$
5	$T_A T_B$	$A_{1,0} B_{1,1} \rightarrow A_{1,-1} B_{1,1}$	A	$2(1+Q^2)^{-1} [a_{13} + a_{23} + Q(a_{33} + a_{23})]^2$	$E_3 - \frac{1}{2} R$
6	$T_A T_B$	$A_{1,1} B_{1,0} \rightarrow A_{1,0} B_{1,0}$	A	$2(1+Q^2)^{-1} [Q(a_{22} + a_{12}) - (a_{22} + a_{32})]^2$	$E_2 + \frac{1}{2} R$
7	$T_A T_B$	$A_{1,1} B_{1,1} \rightarrow A_{1,0} B_{1,1}$	A	$2(1-2J/R)$	$J + \frac{1}{2} R$
8	$T_A T_B$	$A_{1,1} B_{1,-1} \rightarrow A_{1,-1} B_{1,0}$	Комб.	$2(1+Q^2)^{-1} [a_{11} + a_{21} + Q(a_{21} + a_{31})]^2$	$-E_1 + \frac{1}{2} R$
9	$T_A T_B$	$A_{1,1} B_{1,0} \rightarrow A_{1,-1} B_{1,1}$	Комб.	$2(1+Q^2)^{-1} [Q(a_{23} + a_{13}) - (a_{23} + a_{33})]^2$	$E_3 + \frac{1}{2} R$

$T_A T_B$ имеет размерность (9×9) , но распадается на два линейных, два квадратных и одно кубическое уравнения, соответствующие значениям $m = 2, -2, 1, -1$ и 0 . Матрица (3×3) для подсостояния $T_A T_B$ имеет вид

$$S = \begin{pmatrix} (-v_0\delta + J) & -J & 0 \\ -J & 0 & -J \\ 0 & -J(v_0\delta + J) \end{pmatrix}. \quad (8.148)$$

Решение кубического уравнения дает собственные значения E_1, E_2 и E_3 . Собственные функции, соответствующие этим значениям, записываются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} E_1 & a_{11}A_{1,1}B_{1,-1} + a_{21}A_{1,0}B_{1,0} + a_{31}A_{1,-1}B_{1,1} \\ E_2 & a_{12}A_{1,1}B_{1,-1} + a_{22}A_{1,0}B_{1,0} + a_{32}A_{1,-1}B_{1,1} \\ E_3 & a_{13}A_{1,1}B_{1,-1} + a_{23}A_{1,0}B_{1,0} + a_{33}A_{1,-1}B_{1,1} \end{aligned} \right\}, \quad (8.149)$$

где коэффициенты a_{ij} — нормированные собственные векторы, принадлежащие собственным значениям E_1, E_2 и E_3 .

Спектр A_2B_2 состоит из семи А-переходов, семи В-переходов и четырех комбинационных переходов. Резонансные линии расположены симметрично относительно частоты $\frac{1}{2}(v_A + v_B)$, которую удобно выбрать за начало отсчета. Тогда имеем

$$v_A = \frac{1}{2} v_0\delta,$$

$$v_B = -\frac{1}{2} v_0\delta.$$

где $v_0\delta = v_A - v_B$.

В табл. 8.24 представлены сведения для линий только одной половины спектра. Величины Q и R определены следующим образом:

$$Q = 2J/(v_0\delta - R),$$

$$R = [(v_0\delta)^2 + 4J^2]^{1/2}.$$

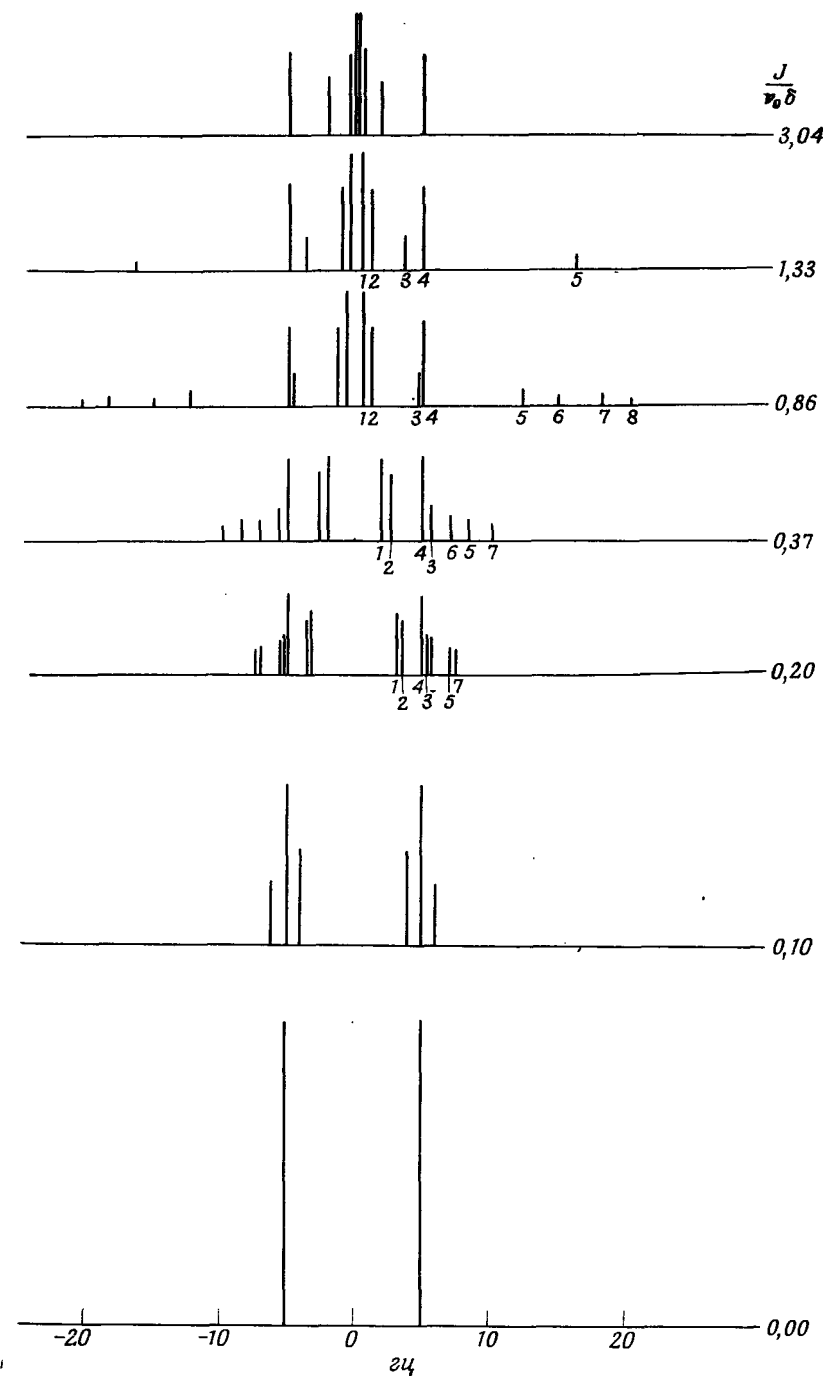
Рассмотрение табл. 8.24 показывает, что разность частот линий 2 и 7 равна $2J$ и что расстояние линии 4 от начала отсчета равно $\frac{1}{2}\delta v_0$.

В приложении VII приведены значения частот и относительные интенсивности линий для половины спектра A_2B_2 при отношении $J/v_0\delta$, изменяющемся в диапазоне $0 - 10,0$. Некоторые из этих спектров изображены на рис. 8.16 для наглядной демонстрации зависимости вида спектра от значения $J/v_0\delta$.

8.13.9. Пятиспиновая система A_3B_2

Анализ этой системы имеет важное значение, так как спектр A_3B_2 возникает при исследовании протонного резонанса этильной группы. Анализ системы был проведен по методу возмущений [18], а также путем точного решения векового уравнения [42, 43]; здесь будет рассмотрен последний метод.

Спиновое число I_A группы ядер А может иметь значения $3/2$ и $1/2$, а I_B принимает значения 1 и 0. Таким образом, имеются следующие подсостояния: $D_A S_B$, $D_A T_B$, $Q_A S_B$ и $Q_A T_B$. Порядки определителей подсостояний приве-



Р и с. 8.16. Теоретические спектры типа A_2B_2 для $\nu_0\delta = 10$ гц [41].

дены в табл. 8.25. Две матрицы (3×3) имеют вид

$$S^{\mp} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2}(\mp \nu_0 \delta + J) & -\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} J & 0 \\ -\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} J & \mp \frac{1}{2} \nu_0 \delta & -(2)^{1/2} J \\ 0 & -(2)^{1/2} J & \frac{1}{2}(\pm \nu_0 \delta + J) \end{pmatrix}. \quad (8.150)$$

Собственные значения матрицы S^+ равны E_1 , E_2 и E_3 . Им отвечают собственные векторы (a_{11}, a_{21}, a_{31}) , (a_{12}, a_{22}, a_{32}) и (a_{13}, a_{23}, a_{33}) . Матрица S^- имеет

Таблица 8.25

ПОРЯДОК ВЕКОВЫХ УРАВНЕНИЙ
ДЛЯ ПОДСОСТОЯНИЙ СИСТЕМЫ A_3B_2

Подсостояние	m	Число и порядок вековых уравнений
D_{ASB}	$\frac{1}{2}$	Два — первого порядка
	$-\frac{1}{2}$	Два — первого порядка
D_{ATB}	$\frac{3}{2}$	Четыре — первого порядка
	$-\frac{3}{2}$	
	$\frac{1}{2}$	Четыре — второго порядка
	$-\frac{1}{2}$	
Q_{ASB}	$\frac{3}{2}$	Четыре — первого порядка
	$\frac{1}{2}$	
	$-\frac{1}{3}$	
	$-\frac{3}{2}$	
Q_{ATB}	$\frac{5}{2}$	Два — первого порядка
	$-\frac{5}{2}$	
	$\frac{3}{2}$	Два — второго порядка
	$-\frac{3}{2}$	
	$\frac{1}{2}$	Два — третьего порядка
	$-\frac{1}{2}$	
	$\frac{1}{2}$	Два — третьего порядка
	$-\frac{1}{2}$	

собственные значения E_4 , E_5 и E_6 с собственными векторами (a_{14}, a_{24}, a_{34}) , (a_{15}, a_{25}, a_{35}) , (a_{16}, a_{26}, a_{36}) соответственно.

Частоты и интенсивности разрешенных переходов приведены в табл. 8.26 и 8.27, интенсивности комбинационных переходов см. в табл. 8.28. Величины R_1 , R_2 , R_3 и R_4 определены ниже:

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= \left[\left(\nu_0 \delta - \frac{1}{2} J \right)^2 + 6J^2 \right]^{1/2} \\ R_2 &= \left[\left(\nu_0 \delta + \frac{1}{2} J \right)^2 + 6J^2 \right]^{1/2} \\ R_3 &= \left[\left(\nu_0 \delta + \frac{1}{2} J \right)^2 + 2J^2 \right]^{1/2} \\ R_4 &= \left[\left(\nu_0 \delta - \frac{1}{2} J \right)^2 + 2J^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \right\}, \quad (8.151a)$$

$$\left. \begin{aligned} Q_1 &= J \sqrt{6} / \left(\nu_0 \delta - \frac{1}{2} J - R_1 \right) \\ Q_2 &= -J \sqrt{6} / \left(\nu_0 \delta + \frac{1}{2} J + R_2 \right) \\ Q_3 &= J \sqrt{2} / \left(\nu_0 \delta + \frac{1}{2} J - R_3 \right) \\ Q_4 &= -J \sqrt{2} / \left(\nu_0 \delta - \frac{1}{2} J + R_4 \right) \end{aligned} \right\}. \quad (8.151b)$$

Таблица 8.26

ПАРАМЕТРЫ А-ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ A_3B_2

Номер линии	Отнесе- ние	Интенсивность	Частота (относительно ν_B)
1	$Q_A T_B$	$(1 + Q_1^2)^{-1} (\sqrt{2} + \sqrt{3} Q_1)^2$	$\frac{1}{2} \left(\nu_0 \delta + \frac{5}{2} J + R_1 \right)$
2	$D_A T_B$	$2 (1 + Q_3^2)^{-1} (Q_3 + \sqrt{2})^2$	$\frac{1}{2} \left(\nu_0 \delta + \frac{3}{2} J + R_3 \right)$
3	$Q_A T_B$	$(1 + Q_3^2)^{-1} (\sqrt{2} Q_2 - \sqrt{3})^2$	$\frac{1}{2} \left(\nu_0 \delta - \frac{5}{2} J + R_2 \right)$
4	$D_A T_B$	$2 (1 + Q_3^2)^{-1} (1 + Q_4^2)^{-1} [Q_3 + \sqrt{2} (Q_4 Q_3 - 1)]^2$	$\frac{1}{2} (R_3 + R_4)$
5	$D_A T_B$	$2 (1 + Q_4^2)^{-1} (\sqrt{2} Q_4 - 1)^2$	$\frac{1}{2} \left(\nu_0 \delta - \frac{3}{2} J + R_4 \right)$
6	{ $Q_A S_B$ $D_A S_B$	12	$\nu_0 \delta$
7		$Q_A T_B$	$\nu_0 \delta + E_3 + \frac{1}{4} J - \frac{1}{2} R_1$
8	$Q_A T_B$	$(1 + Q_1^2)^{-1} [\sqrt{2} a_{13} + (\sqrt{3} + \sqrt{2} Q_1) a_{23} + 2Q_1 a_{33}]^2$	$\nu_0 \delta + E_2 + \frac{1}{4} J + \frac{1}{2} R_1$
9	$Q_A T_B$	$[\sqrt{3} a_{31} a_{16} + (2a_{21} + \sqrt{2} a_{31}) a_{26} + (\sqrt{3} a_{11} + \sqrt{2} a_{21}) a_{36}]^2$	$E_6 - E_1$
10	$Q_A T_B$	$[\sqrt{3} a_{32} a_{15} + (2a_{22} + \sqrt{2} a_{32}) a_{25} + (\sqrt{3} a_{12} + \sqrt{2} a_{22}) a_{35}]^2$	$E_5 - E_2$
11	$Q_A T_B$	$[\sqrt{3} a_{33} a_{14} + (2a_{23} + \sqrt{2} a_{33}) a_{24} + (\sqrt{3} a_{13} + \sqrt{2} a_{23}) a_{34}]^2$	$E_4 - E_3$
12	$Q_A T_B$	$(1 + Q_3^2)^{-1} [\sqrt{2} a_{15} + (\sqrt{3} + \sqrt{2} Q_2) a_{25} + 2Q_2 a_{35}]^2$	$\nu_0 \delta - E_5 - \frac{1}{4} J + \frac{1}{2} R_2$
13	$Q_A T_B$	$(1 + Q_3^2)^{-1} [\sqrt{2} Q_2 a_{16} + (\sqrt{3} Q_2 - \sqrt{2}) a_{26} - 2a_{36}]^2$	$\nu_0 \delta - E_6 - \frac{1}{4} J - \frac{1}{2} R_2$

Номер линии	Отнесе-ние	Интенсивность	Частота (относительно ν_B)
1	Q_{ATB}	$(1+Q_1^2)^{-1} (\sqrt{2} Q_1 - \sqrt{3})^2$	$\frac{1}{2} \left(\nu_0 \delta + \frac{5}{2} J - R_1 \right)$
2	D_{ATB}	$2(1+Q_3^2)^{-1} (\sqrt{2} Q_3 - 1)^2$	$\frac{1}{2} \left(\nu_0 \delta + \frac{3}{2} J - R_3 \right)$
3	Q_{ATB}	$(1+Q_3^2)^{-1} (\sqrt{2} + \sqrt{3} Q_2)^2$	$\frac{1}{2} \left(\nu_0 \delta - \frac{5}{2} J - R_2 \right)$
4	D_{ATB}	$2(1+Q_3^2)^{-1} (1+Q_4^2)^{-1} [(1 + \sqrt{2} (Q_3 + Q_4))]^2$	$\frac{1}{2} (R_4 - R_3)$
5	D_{ATB}	$2(1+Q_3^2)^{-1} (1+Q_4^2)^{-1} [(Q_3 - \sqrt{2}) Q_4 - \sqrt{2} Q_3]^2$	$\frac{1}{2} (R_3 - R_4)$
6	D_{ATB}	$2(1+Q_3^2)^{-1} (Q_4 + \sqrt{2})^2$	$\frac{1}{2} \left(\nu_0 \delta - \frac{3}{2} J - R_4 \right)$
7	Q_{ATB}	$(1+Q_1^2)^{-1} [\sqrt{2} Q_1 a_{11} + (\sqrt{3} Q_1 - \sqrt{2}) a_{21} - 2a_{31}]^2$	$\nu_0 \delta + E_1 + \frac{1}{4} J + \frac{1}{2} R_1$
8	Q_{ATB}	$(1+Q_1^2)^{-1} [\sqrt{2} a_{12} + (\sqrt{3} + 2Q_1) a_{22} + 2Q_1 a_{32}]^2$	$\nu_0 \delta + E_2 + \frac{1}{4} J - \frac{1}{2} R_1$
9	Q_{ATB}	$(1+Q_2^2)^{-1} [\sqrt{2} a_{14} + (\sqrt{3} + \sqrt{2} Q_2) a_{24} + 2Q_2 a_{34}]^2$	$\nu_0 \delta - E_4 - \frac{1}{4} J + \frac{1}{2} R_2$
10	Q_{ATB}	$(1+Q_2^2)^{-1} [\sqrt{2} Q_2 a_{15} + (\sqrt{3} Q_2 - \sqrt{2}) a_{25} - 2a_{35}]^2$	$\nu_0 \delta - E_5 - \frac{1}{4} J - \frac{1}{2} R_2$
11	Q_{ATB}	$[\sqrt{3} a_{33} a_{15} + (2a_{23} + \sqrt{2} a_{33}) a_{25} + (\sqrt{3} a_{13} + \sqrt{2} a_{23}) a_{35}]^2$	$E_5 - E_3$
12	Q_{ATB}	$[\sqrt{3} a_{32} a_{16} + (2a_{22} + \sqrt{2} a_{32}) a_{26} + (\sqrt{3} a_{12} + \sqrt{2} a_{22}) a_{36}]^2$	$E_6 - E_2$

Таблица 8.28

КОМБИНАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ A_3B_2

Номер линии	Отнесе-ние	Относительная интенсивность	Частота (относительно ν_B)
1	Q_{ATB}	$(1+Q_1^2)^{-1} [\sqrt{2} a_{11} + (\sqrt{3} + \sqrt{2} Q_1) a_{21} + 2Q_1 a_{31}]^2$	$\nu_0 \delta + E_1 + \frac{1}{4} J - \frac{1}{2} R_1$
2	Q_{ATB}	$(1+Q_1^2)^{-1} [\sqrt{2} Q_1 a_{13} + (\sqrt{3} Q_1 - \sqrt{2}) a_{23} - 2a_{33}]^2$	$\nu_0 \delta + E_3 + \frac{1}{4} J + \frac{1}{2} R_1$
3	Q_{ATB}	$(1+Q_2^2)^{-1} [\sqrt{2} a_{16} + (\sqrt{3} + \sqrt{2} Q_2) a_{26} + 2Q_2 a_{36}]^2$	$\nu_0 \delta - E_6 - \frac{1}{4} J + \frac{1}{2} R_2$
4	Q_{ATB}	$(1+Q_2^2)^{-1} [\sqrt{2} Q_2 a_{14} + (\sqrt{3} Q_2 - \sqrt{2}) a_{24} + 2a_{34}]^2$	$\nu_0 \delta - E_4 - \frac{1}{4} J - \frac{1}{2} R_2$
5	Q_{ATB}	$[\sqrt{3} a_{31} a_{14} + (2a_{21} + \sqrt{2} a_{31}) a_{24} + (\sqrt{3} a_{11} + \sqrt{2} a_{21}) a_{34}]^2$	$E_4 - E_1$
6	Q_{ATB}	$[\sqrt{3} a_{31} a_{15} + (2a_{21} + \sqrt{2} a_{31}) a_{25} + (\sqrt{3} a_{11} + \sqrt{2} a_{21}) a_{35}]^2$	$E_5 - E_1$
7	Q_{ATB}	$[\sqrt{3} a_{32} a_{14} + (2a_{22} + \sqrt{2} a_{32}) a_{24} + (\sqrt{3} a_{12} + \sqrt{2} a_{22}) a_{34}]^2$	$E_4 - E_2$
8	Q_{ATB}	$[\sqrt{3} a_{33} a_{16} + (2a_{23} + \sqrt{2} a_{33}) a_{26} + (\sqrt{3} a_{13} + \sqrt{2} a_{23}) a_{36}]^2$	$E_6 - E_3$
9	D_{ATB}	$2(1+Q_3^2)^{-1} (1+Q_4^2)^{-1} [(1 + \sqrt{2} Q_3) Q_4 - \sqrt{2}]^2$	$-\frac{1}{2} (R_3 + R_4)$

За начало отсчета частоты принята ν_B . Разность химических сдвигов $\nu_A - \nu_B$ обозначена $\nu_0\delta$. Значение химического сдвига можно определить по соотношению

$$\nu_0\delta = \frac{(B_4 + B_5)}{2} - A_6,$$

где B_4 , B_5 и A_6 обозначают частоты соответствующих линий А- и В-части спектра. После того как найдено значение $\nu_0\delta$, можно, пользуясь интервалом между любыми линиями, вычислить J , в выражение для которого входят R_1 , R_2 , R_3 или R_4 .

Некоторые типичные спектры A_3B_2 для различных значений $J/\nu_0\delta$ показаны на рис. 8.17. В приложении VIII приведены частоты и интенсивности для линий спектров A_3B_2 в широком диапазоне значений $J/\nu_0\delta$.

8.14. Спектры, характеризуемые двумя константами спин-спинового взаимодействия

Для того чтобы спектр характеризовался двумя константами спин-спинового взаимодействия, молекула должна содержать по меньшей мере три неэквивалентных ядра. В общем случае такая молекула должна иметь спектр ЯМР, характеризуемый тремя константами спин-спинового взаимодействия; в этом разделе мы рассмотрим исключения из этого правила.

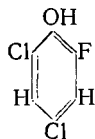
Некоторые молекулы содержат три магнитно неэквивалентных ядра одного и того же изотопа, но два из них в силу случайных причин имеют одинаковый химический сдвиг (спиновая система ABV'). В спектре такой молекулы проявятся две константы взаимодействия, именно J_{AB} и $J_{AV'}$, которые по порядку величины сравнимы с химическим сдвигом $\nu_0\delta$. Ричардс и Шефер [6] исследовали спектр протонного резонанса 2,5-дихлорнитробензола и показали, что магнитно неэквивалентным кольцевым атомам водорода H_B и $H_{B'}$ отвечает одинаковая частота поглощения, т. е. что эти протоны имеют одинаковый химический сдвиг. Указанные авторы вычислили энергии и интенсивности переходов для системы ABV' . Оказалось, что по спектру такой системы можно найти лишь среднее арифметическое двух констант $\frac{1}{2}(J_{AB} + J_{AV'})$. Значение каждой из этих констант, а также значение константы $J_{VV'}$ (несмотря на то, что два ядра В магнитно неэквивалентны) определить невозможно.

Следует отметить, что система ABV' является предельным случаем системы ABC при $\nu_B = \nu_C$.

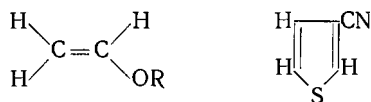
8.15. Спектры, характеризуемые тремя константами спин-спинового взаимодействия

8.15.1. Трехспиновая система ABX

Система ABX образована тремя магнитно неэквивалентными ядрами, два из которых (А и В) имеют $J_{AB} \approx \nu_0\delta_{AB}$, а третье ядро Х отделено от двух других химическим сдвигом, во много раз превышающим константы спин-спинового взаимодействия между ядрами системы. Для выполнения последнего условия не обязательно, чтобы ядро Х принадлежало изотопу, отличающемуся от первых двух. Спектр типа ABX имеет 2-фтор-4,6-дихлорфенол [44]

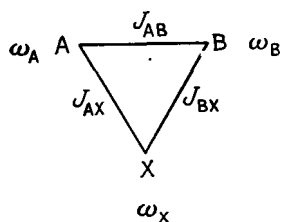


в молекуле которого содержится два неэквивалентных кольцевых атома водорода и один кольцевой атом фтора. Некоторые молекулы, содержащие три ядра одного изотопа, дают спектры, очень похожие на теоретические спектры АВХ. Примером таких соединений могут служить виниловые эфиры [45, 46] и монозамещенные тиофены [47]



где R — алкильная группа.

Для описания спектра АВХ требуется знание трех резонансных частот и трех констант спин-спинового взаимодействия.



Такая система не обладает свойствами симметрии, и поэтому для построения волновых функций следует пользоваться базисом из мультипликативных функций. Гамильтониан системы имеет вид

$$\mathcal{H} = \left(\omega_A I_{Az} + \omega_B I_{Bz} + \omega_X I_{Xz} + J_{AB} I_{Az} I_{Bz} + J_{AX} I_{Az} I_{Xz} + J_{BX} I_{Bz} I_{Xz} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} J_{AB} [I_A^+ I_B^- + I_A^- I_B^+] + \frac{1}{2} J_{AX} [I_A^+ I_X^- + I_A^- I_X^+] + \frac{1}{2} J_{BX} [I_B^+ I_X^- + I_B^- I_X^+] \right).$$

Таблица 8.29

БАЗИСНЫЕ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ И ДИАГОНАЛЬНЫЕ
МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВХ

	Функция	Диагональные матричные элементы
φ_1	$\alpha\alpha\alpha$	$\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B + \nu_X) + \frac{1}{4} (J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$
φ_2	$\alpha\alpha\beta$	$\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B - \nu_X) + \frac{1}{4} (J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$
φ_3	$\alpha\beta\alpha$	$\frac{1}{2} (\nu_A - \nu_B + \nu_X) + \frac{1}{4} (-J_{AB} + J_{AX} - J_{BX})$
φ_4	$\beta\alpha\alpha$	$\frac{1}{2} (-\nu_A + \nu_B + \nu_X) + \frac{1}{4} (-J_{AB} - J_{AX} + J_{BX})$
φ_5	$\alpha\beta\beta$	$\frac{1}{2} (\nu_A - \nu_B - \nu_X) + \frac{1}{4} (-J_{AB} - J_{AX} + J_{BX})$
φ_6	$\beta\alpha\beta$	$\frac{1}{2} (-\nu_A + \nu_B - \nu_X) + \frac{1}{4} (-J_{AB} + J_{AX} - J_{BX})$
φ_7	$\beta\beta\alpha$	$\frac{1}{2} (-\nu_A - \nu_B + \nu_X) + \frac{1}{4} (J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$
φ_8	$\beta\beta\beta$	$\frac{1}{2} (-\nu_A - \nu_B - \nu_X) + \frac{1}{4} (J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$

В табл. 8.29 представлены базисные мультипликативные функции и диагональные матричные элементы системы АВХ. Только следующие недиаго-

нальные элементы отличаются от нуля:

$$H_{34} = H_{56} = \frac{1}{2} J_{AB},$$

$$H_{24} = H_{57} = \frac{1}{2} J_{AX},$$

$$H_{23} = H_{67} = \frac{1}{2} J_{BX}.$$

Базисные мультипликативные функции φ_1 и φ_8 ($\alpha\alpha\alpha$ и $\beta\beta\beta$) являются волновыми функциями стационарного состояния, поскольку они не смешиваются с другими базисными функциями. Остальные элементы матрицы (8×8) размещаются в двух подматрицах (3×3), соответствующих $I_{\text{полн}} = +\frac{1}{2}$ и $I_{\text{полн}} = -\frac{1}{2}$ и одной подматрице (2×2). Подматрица для $I_{\text{полн}} = +\frac{1}{2}$ имеет вид

$$\begin{vmatrix} (H_{22} - E) & \frac{1}{2} J_{BX} & \frac{1}{2} J_{AX} \\ \frac{1}{2} J_{BX} & (H_{33} - E) & \frac{1}{2} J_{AB} \\ \frac{1}{2} J_{AX} & \frac{1}{2} J_{AB} & (H_{44} - E) \end{vmatrix} = 0.$$

Для определения собственных значений необходимо решить кубическое уравнение. Однако, поскольку разность химических сдвигов между ядром X и двумя другими ядрами много больше, чем J_{AX} и J_{BX} , то смешивание функции φ_2 с функциями φ_3 и φ_4 будет очень слабым, несмотря на то, что они отвечают состояниям с одинаковым значением полного спина. Это также справедливо для функции φ_7 , которая не смешивается с φ_5 и φ_6 . Поэтому недиагональными элементами $\frac{1}{2} J_{AX}$ и $\frac{1}{2} J_{BX}$ можно пренебречь и диагональные элементы H_{22} и H_{77} считать решениями векового уравнения, т. е. энергиями уровней стационарного состояния системы. Решение квадратного уравнения не вызывает затруднений и приводит к следующим смешанным волновым функциям и энергиям уровней:

Волновые функции		Энергии уровней
ψ_3	$(\cos \theta_+) \varphi_3 + (\sin \theta_+) \varphi_4$	$\frac{1}{2} \nu_X - \frac{1}{4} J_{AB} + D_+$
ψ_4	$-(\sin \theta_+) \varphi_3 + (\cos \theta_+) \varphi_4$	$\frac{1}{2} \nu_X - \frac{1}{4} J_{AB} - D_+$
ψ_5	$(\cos \theta_-) \varphi_5 + (\sin \theta_-) \varphi_6$	$-\frac{1}{2} \nu_X - \frac{1}{4} J_{AB} + D_-$
ψ_6	$-(\sin \theta_-) \varphi_5 + (\cos \theta_-) \varphi_6$	$-\frac{1}{2} \nu_X - \frac{1}{4} J_{AB} - D_-$

Четыре несмешивающиеся базисные мультипликативные функции (они же собственные функции) и выражение для энергии соответствующих им уровней имеют вид:

Волновые функции		Энергии уровней
ψ_1	$\varphi_1 \alpha\alpha\alpha$	$\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B + \nu_X) + \frac{1}{4} (J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$
ψ_2	$\varphi_2 \alpha\alpha\beta$	$\frac{1}{2} (\nu_A + \nu_B - \nu_X) + \frac{1}{4} (J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$
ψ_7	$\varphi_7 \beta\beta\alpha$	$\frac{1}{2} (-\nu_A - \nu_B + \nu_X) + \frac{1}{4} (J_{AB} - J_{AX} - J_{BX})$
ψ_8	$\varphi_8 \beta\beta\beta$	$\frac{1}{2} (-\nu_A - \nu_B - \nu_X) + \frac{1}{4} (J_{AB} + J_{AX} + J_{BX})$

Положительные величины D_+ и D_- , а также углы θ_+ и θ_- (в интервале от 0 до π) определены следующими соотношениями:

$$D_+ \cos 2\theta_+ = \frac{1}{2} v_0 \delta_{AB} + \frac{1}{4} (J_{AX} - J_{BX}),$$

$$D_+ \sin 2\theta_+ = \frac{1}{2} J_{AB},$$

$$D_- \cos 2\theta_- = \frac{1}{2} v_0 \delta_{AB} - \frac{1}{4} (J_{AX} - J_{BX}),$$

$$D_- \sin 2\theta_- = \frac{1}{2} J_{AB}.$$

Отсюда следует, что:

$$D_+ = \left\{ \left[\frac{1}{2} v_0 \delta_{AB} + \frac{1}{4} (J_{AX} - J_{BX}) \right]^2 + \frac{1}{4} J_{AB}^2 \right\}^{1/2},$$

$$D_- = \left\{ \left[\frac{1}{2} v_0 \delta_{AB} - \frac{1}{4} (J_{AX} - J_{BX}) \right]^2 + \frac{1}{4} J_{AB}^2 \right\}^{1/2}, \quad (8.152)$$

$$\frac{1}{2} (J_{AX} - J_{BX}) = \left[\left(D_+ + \frac{1}{2} J_{AB} \right) \left(D_+ - \frac{1}{2} J_{AB} \right) \right]^{1/2} -$$

$$- \left[\left(D_- + \frac{1}{2} J_{AB} \right) \left(D_- - \frac{1}{2} J_{AB} \right) \right]^{1/2},$$

$$\frac{1}{2} v_0 \delta_{AB} = \left(D_+^2 - \frac{1}{4} J_{AB}^2 \right)^{1/2} - \frac{1}{4} (J_{AX} - J_{BX}).$$

Между найденными восемью энергетическими уровнями оказываются возможными пятнадцать переходов, параметры которых представлены в табл. 8.30. Три из этих разрешенных переходов комбинационные; причем один (линия

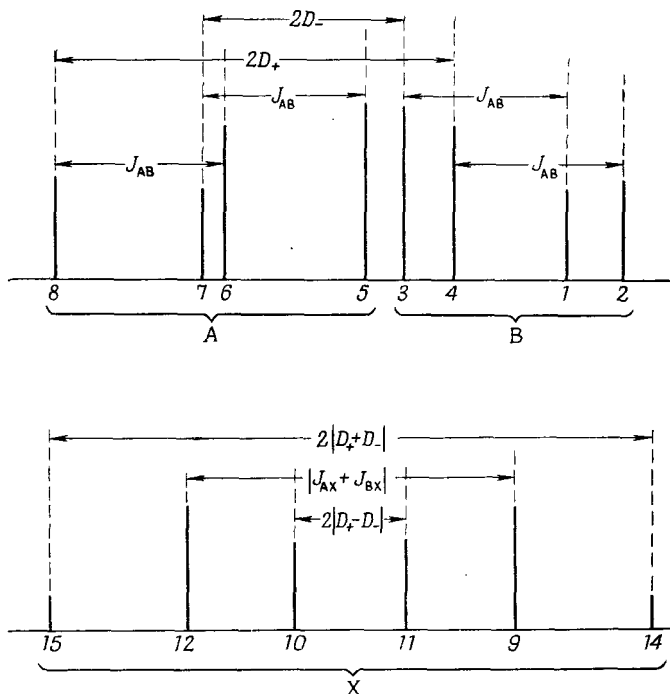
Таблица 8.30

ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВХ

Номер линии	Переход	Отнесе- ние	Частота перехода	Относительная интенсивность
1	$\psi_8 \rightarrow \psi_6$	В	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{4} (2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_-$	$(\cos \theta_- - \sin \theta_-)^2$
2	$\psi_7 \rightarrow \psi_4$	В	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{4} (2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_+$	$(\cos \theta_+ - \sin \theta_+)^2$
3	$\psi_5 \rightarrow \psi_2$	В	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) + \frac{1}{4} (2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$(\cos \theta_- + \sin \theta_-)^2$
4	$\psi_3 \rightarrow \psi_1$	В	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) + \frac{1}{4} (2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_+$	$(\cos \theta_+ + \sin \theta_+)^2$
5	$\psi_8 \rightarrow \psi_3$	А	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{4} (2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_-$	$(\cos \theta_- + \sin \theta_-)^2$
6	$\psi_7 \rightarrow \psi_3$	А	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{4} (2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_+$	$(\cos \theta_+ + \sin \theta_+)^2$
7	$\psi_6 \rightarrow \psi_2$	А	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) + \frac{1}{4} (2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_-$	$(\cos \theta_- - \sin \theta_-)^2$
8	$\psi_4 \rightarrow \psi_1$	А	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) + \frac{1}{4} (2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_+$	$(\cos \theta_+ - \sin \theta_+)^2$
9	$\psi_8 \rightarrow \psi_7$	Х	$v_X - \frac{1}{2} (J_{AX} + J_{BX})$	1
10	$\psi_5 \rightarrow \psi_3$	Х	$v_X + D_+ - D_-$	$\cos^2 (\theta_+ - \theta_-)$
11	$\psi_6 \rightarrow \psi_4$	Х	$v_X - D_+ + D_-$	$\cos^2 (\theta_+ - \theta_-)$
12	$\psi_2 \rightarrow \psi_1$	Х	$v_X + \frac{1}{2} (J_{AX} + J_{BX})$	1
13	$\psi_7 \rightarrow \psi_2$	Комб.	$v_A + v_B - v_X$	0
14	$\psi_5 \rightarrow \psi_4$	Комб.	$v_X - D_+ - D_-$	$\sin^2 (\theta_+ - \theta_-)$
15	$\psi_6 \rightarrow \psi_3$	Комб.	$v_X + D_+ + D_-$	$\sin^2 (\theta_+ - \theta_-)$

номер 13) имеет нулевую интенсивность, а два других наблюдаются в X-части спектра только при очень малых значениях химического сдвига ($\nu_A - \nu_B$).

Изучение приведенных в табл. 8.30 энергий переходов показывает, что значение константы J_{AB} можно найти, вычисляя разность частот для любой из следующих четырех пар линий: $J_{AB} = (3 - 1) = (4 - 2) = (7 - 5) = (8 - 6)$. Сходным образом разность частот линий 9 и 12 отвечает значению



Р и с. 8.18. Теоретический спектр типа ABX.

AB- и X-части показаны отдельно. Нумерация линий отвечает $J_{AX} > J_{BX} > 0$ и $\nu_A > \nu_B$. Линии (2, 4, 6, 8) и (1, 3, 5, 7) образуют два симметричных квартета.

($J_{AX} + J_{BX}$). Кроме того, имеется возможность определить непосредственно из экспериментального спектра значения D_+ и D_- . Для этого следует найти разности частот следующих линий:

$$2D_+ = (6 - 2) = (8 - 4),$$

$$2D_- = (5 - 1) = (6 - 3).$$

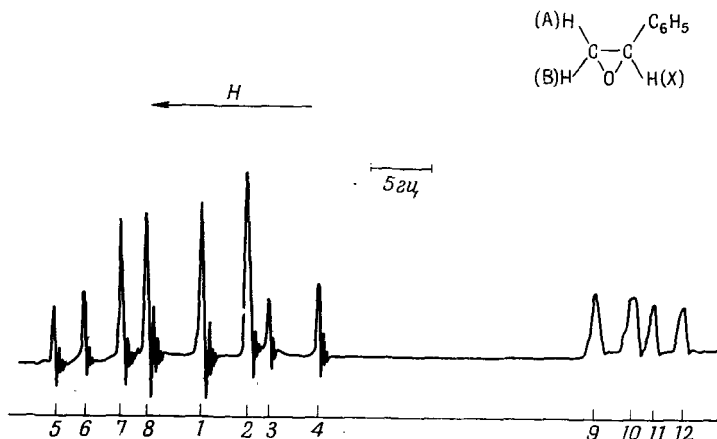
Пользуясь этими значениями, нетрудно вычислить по уравнениям (8.152) три константы спин-спинового взаимодействия и химический сдвиг $\nu_0 \delta_{AB}$ для системы ABX.

Отнесение линий поглощения в экспериментальном спектре к энергетическим переходам можно выполнить несколькими различными способами, зависящими от относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия ядер в рассматриваемой молекуле. Любое отнесение линий должно удовлетворять тем же правилам интервалов, которые справедливы для энергий переходов. Эти правила записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} (3 - 1) &= (4 - 2) = (7 - 5) = (8 - 6), \\ (2 - 1) &= (4 - 3) = (11 - 9) = (12 - 10), \\ (10 - 9) &= (12 - 11) = (6 - 5) = (8 - 7), \\ (10 - 11) &= (8 - 4) - (5 - 1). \end{aligned} \quad (8.153)$$

На рис. 8.18 показан характерный теоретический спектр АВХ, где обозначены существенные для анализа интервалы между линиями. Первым шагом в отнесении линий к А- и В-переходам является отыскание симметричных квартетов (2, 4, 6, 8) и (1, 3, 5, 7).

На основании анализа спектра АВХ невозможно определить относительный знак константы J_{AB} . Для этой цели следует привлечь результаты дополнительных экспериментов, например по двойному ядерному резонансу (см. разд. 8.19.5). Относительный знак J_{AX} и J_{BX} влияет на интенсивности линий



Р и с. 8.19. Спектр протонного резонанса жидкой окиси стирола при частоте 40 Мгц. [2].

и не влияет на их положение. Поэтому выбор знака осуществляют, сравнивая интенсивности линий экспериментального и теоретических спектров. Однако этот способ применим лишь при условии [3], что $J_{AB}/\nu_0\delta_{AB} \geq 0,5$. Невозможно получить никаких сведений об абсолютных знаках констант, так как комбинации $+J_{AX}$ и $-J_{BX}$, а также $-J_{AX}$ и $+J_{BX}$ приводят к совершенно идентичному спектру.

Две комбинационные линии, возможные в спектре АВХ (переходы 14 и 15), имеют заметную интенсивность при условии, что разность $\nu_A - \nu_B$ становится малой. Они появляются в X-области спектра (не обязательно вне X-линий, как показано на рис. 8.18). Линии 14 и 15 более интенсивны, если J_{AX} и J_{BX} имеют разные знаки.

Спектр ЯМР-Н¹ окиси стирола [2]. Трехчленный цикл этой молекулы содержит три неэквивалентных атома водорода. Спектр этого соединения близок к АВХ вследствие того, что протон, расположенный при атоме углерода, к которому присоединен фенильный заместитель, отделен от двух других протонов цикла химическим сдвигом, значительно превышающим константы спин-спинового взаимодействия. На рис. 8.19 показан спектр этого соединения, снятый при частоте 40 Мгц. В табл. 8.38 (см. стр. 354) приведены экспериментальные значения частот линий и указаны отвечающие им переходы. На основании этих данных определим значения J_{AB} , ($J_{AX} + J_{BX}$), D_+ и D_- , вычисляя интервалы между соответствующими линиями. Затем, пользуясь уравнениями (8.152), найдем константы спин-спинового взаимодействия и химические сдвиги для системы трех протонов окиси стирола:

$$J_{AB} = 5,66 \text{ гц}, \quad J_{AX} = 2,42 \text{ гц}, \quad J_{BX} = 4,10 \text{ гц}, \\ \nu_0\delta_A = 100,39 \text{ гц}, \quad \nu_0\delta_B = 112,25 \text{ гц}, \quad \nu_0\delta_X = 144,46 \text{ гц}.$$

Вычисленные таким образом частоты переходов находятся в хорошем согласии с экспериментом (см. табл. 8.38, стр. 354). Однако вычисленные относитель-

ные интенсивности весьма заметно отличаются от экспериментальных вследствие того, что при частоте 40 Мгц спектр окиси стирола лишь приблизительно можно считать спектром АВХ. Точные значения относительных интенсивностей можно вычислить, если рассматривать протоны этой молекулы как систему АВС [2] (см. разд. 8.15.4).

Вырожденные спектры АВХ. Иногда в спектрах молекул, содержащих систему ядер АВХ, обнаруживается меньше линий, чем следует из изложенной выше теории. Некоторые линии сливаются, а другие уменьшают интенсивность, если выполняются определенные соотношения между параметрами. Из такого вырожденного спектра можно получить меньше сведений; удастся определить лишь средние значения констант спин-спинового взаимодействия. Абрагам и Бернштейн [48] построили серию теоретических спектров АВХ, иллюстрирующих вырождения, которые происходят в некоторых предельных случаях (см. рис. 8.20). Если разность химических сдвигов $\nu_0\delta_{AB}$ велика по сравнению с J_{AB} , то возникает обычный спектр АРХ, состоящий из 12 линий.

Если $\nu_0\delta_{AB} = 0$ или $\frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX}) = 0$, то X-область спектра представляет собой триплет, а сигнал ядер А и В состоит из пары интенсивных дублетов, окруженных четырьмя более слабыми линиями (см. рис. 8.20). Если одновременно $\nu_0\delta_{AB}$ и отношение $\frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX})/J_{AB}$ существенно меньше, чем

J_{AB} , то происходит дальнейшее вырождение спектра, заключающееся в том, что сигнал ядер А и В становится дублетом; X-область спектра остается триплетом (центральный пик которого является неразрешенным дублетом). Последняя система представляет собой по существу систему АА'Х, примером которой служит протонный спектр (при частоте 60 Мгц) кольцевых протонов 2-фурфурола (см. рис. 8.21). Этот спектр можно было бы объяснить в предположении, что $J_{AX} = J_{BX} = 1,4$ гц. Однако очевидно, что на самом деле этого равенства не существует (см. разд. 10.16). Вырожденный спектр 2-фурфурола можно с успехом интерпретировать, пользуясь более разумными значениями констант спин-спинового взаимодействия, найденными из спектра этого же соединения, растворенного в диоксане ($J_{AX} = 1,89$ гц; $J_{BX} = 0,91$ гц и $J_{AB} = 3,16$ гц). Расщепление компонент мультиплета на рис. 8.21 равно среднему значению двух констант взаимодействия: $\frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX}) = 1,4$ гц.

Шефер [50] в связи с наблюдением вырожденных спектров рассмотрел взаимосвязь систем A_2X , $AA'X$, АВХ и АРХ.

8.15.2. Система A_nBX_p

Система из трех групп магнитных ядер приводит к вековым уравнениям третьего и более высокого порядка. Однако если сигнал одной из групп ядер (Х) удален от сигналов других ядер на расстояние, значительно превышающее константы спин-спинового взаимодействия, то порядок векового уравнения понижается вследствие того, что смешивание функций с различными значениями I_{X_z} в первом приближении отсутствует.

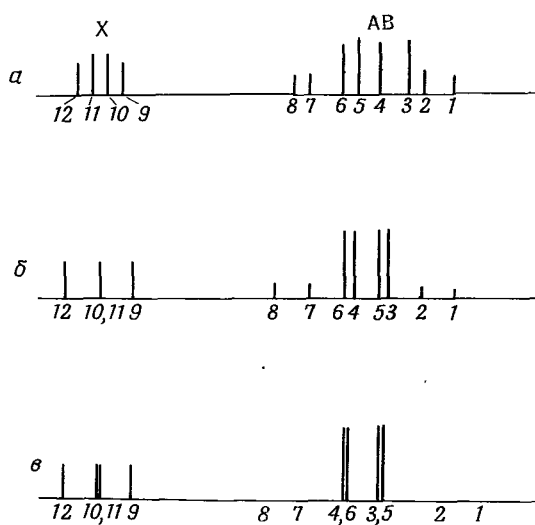
Это приближение справедливо, если

$$|\nu_0\delta_{AX}|, |\nu_0\delta_{BX}| \gg |\nu_0\delta_{AB}|, |J_{AB}|, |J_{AX}|, |J_{BX}|. \quad (8.154)$$

Тогда спин-гамильтониан имеет вид

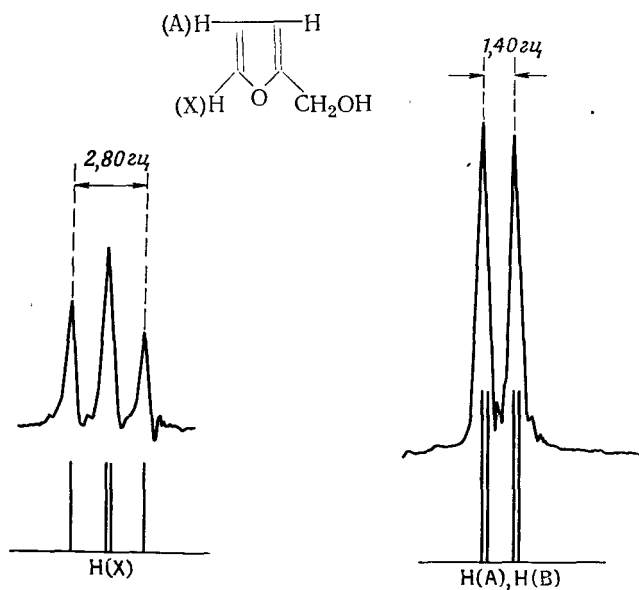
$$\mathcal{H} = (\nu_A I_{Az} + \nu_B I_{Bz} + \nu_X I_{Xz} + J_{AB} \mathbf{I}_A \cdot \mathbf{I}_B + J_{AX} I_{Az} \cdot I_{Xz} + J_{BX} I_{Bz} \cdot I_{Xz}), \quad (8.155)$$

т. е. возмущающее влияние группы Х на группы А и В можно рассматривать в первом приближении теории возмущений. При этом степень векового урав-



Р и с. 8.20. Теоретические спектры АВХ при определенных соотношениях $\nu_0\delta$ и J [48].

$a - \nu_0\delta_{AB}$ велико по сравнению с J_{AB} ; $b - \nu_0\delta_{AB} = 0$ или $\frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX}) = 0$;
 $c - \nu_0\delta_{AB} = 0$ и $\frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX})/J_{AB}$ стремится к нулю.



Р и с. 8.21. Спектр протонного резонанса кольцевых атомов водорода 2-фурфуrola (25%-ный раствор в бензоле) при частоте 60 Мгц [48].

нения определяется числом ядер в группах А и В. Если группа В содержит только одно ядро, то вековое уравнение системы факторизуется на уравнения не выше второй степени и выражения для частот переходов можно записать в явном виде [49].

Поскольку операторы $I_A^2, I_B^2, I_X^2, (I_{Az} + I_{Bz})$ и I_{Xz} коммутируют с гамильтонианом, то в качестве базиса для построения матрицы гамильтониана пользуются спинowymi функциями

$$A_{I_A, m_A} B_{1/2, \pm 1/2} X_{I_X, m_X},$$

которые являются собственными функциями всех этих операторов. Отсюда следует, что отличны от нуля только матричные элементы $\mathcal{H}$ для функций с одинаковыми значениями $I_A, (m_A + m_B), I_X$ и m_X , т. е. для двух функций вида

$$\varphi_1 = A_{I_A, m_A} B_{1/2, 1/2} X_{I_X, m_X} \text{ и } \varphi_2 = A_{I_A, m_A+1} B_{1/2, -1/2} X_{I_X, m_X}, \quad (8.156)$$

обе из которых отвечают одному m

$$m = m_A + m_X + \frac{1}{2}.$$

Матричные элементы гамильтониана представляются следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1 | \mathcal{H} | \varphi_1 \rangle &= m_A v_A + \frac{1}{2} v_B + m_X v_X + \frac{1}{2} m_A J_{AB} + \frac{1}{2} m_X J_{BX} + m_A m_X J_{AX}, \\ \langle \varphi_2 | \mathcal{H} | \varphi_2 \rangle &= (m_A + 1) v_A - \frac{1}{2} v_B + m_X v_X - \frac{1}{2} (m_A + 1) J_{AB} - \\ &\quad - \frac{1}{2} m_X J_{BX} + m_X (m_A + 1) J_{AX}, \\ \langle \varphi_1 | \mathcal{H} | \varphi_2 \rangle &= \langle \varphi_2 | \mathcal{H} | \varphi_1 \rangle = \frac{1}{2} J_{AB} [(I_A - m_A)(I_A + m_A + 1)]^{1/2}. \end{aligned}$$

Решение соответствующих вековых уравнений дает выражения для уровней энергии

$$\frac{1}{2} \left[(2m_A + 1) v_A + 2m_X v_X - \frac{1}{2} J_{AB} + J_{AX} m_X (2m_A + 1) + R_{(I_A, m_A, m_X)} \right], \quad (8.157)$$

$$\frac{1}{2} \left[(2m_A + 1) v_A + 2m_X v_X - \frac{1}{2} J_{AB} + J_{AX} m_X (2m_A + 1) - R_{(I_A, m_A, m_X)} \right], \quad (8.158)$$

где

$$\begin{aligned} R_{(I_A, m_A, m_X)} &= \left\{ \left[v_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} (2m_A + 1) J_{AB} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (J_{AX} - J_{BX}) m_X \right]^2 + J_{AB}^2 (I_A - m_A)(I_A + m_A + 1) \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (8.159)$$

Собственные функции, соответствующие этим двум уровням энергии, имеют вид

$$\begin{aligned} [1 + Q_{(I_A, m_A, m_X)}^2]^{-1} [A_{I_A, m_A+1} B_{1/2, -1/2} X_{I_X, m_X} + \\ + Q_{(I_A, m_A, m_X)} A_{I_A, m_A} B_{1/2, 1/2} X_{I_X, m_X}] \end{aligned} \quad (8.160)$$

и

$$[1 + Q_{(I_A, m_A, m_X)}^2]^{-1} [Q_{(I_A, m_A, m_X)} A_{I_A, m_A+1} B_{1/2, -1/2} X_{I_X, m_X} - A_{I_A, m_A} B_{1/2, 1/2} X_{I_X, m_X}], \quad (8.161)$$

где константы $Q_{(I_A, m_A, m_X)}$ определяются выражением

$$Q_{(I_A, m_A, m_X)} = \frac{J_{AB} [(I_A - m_A) (I_A + m_A + 1)]^{1/2}}{v_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} (2m_A + 1) J_{AB} + (J_{AX} - J_{BX}) m_X + R_{(I_A, m_A, m_X)}}. \quad (8.162)$$

Каждый энергетический уровень имеет вырождение с кратностью $g_{I_A} \cdot g_{I_X}$.

Частоты и относительные интенсивности разрешенных переходов можно вычислить из приведенных выше уравнений с учетом правил отбора для группы G :

$$\Delta m_G = -1; \Delta m_{G'} = \Delta I_G = \Delta I_{G'} = 0.$$

Относительные интенсивности определяются из матричных элементов оператора I -способом, который был изложен в разд. 8.11. Результаты представлены в табл. 8.31. Следует отметить, что в этой таблице функции типа $A_{I_A, m_A} B_{1/2, \pm 1/2} X_{I_X, m_X}$ имеют смысл при $m_A > \pm I_A$; для функций $A_{I_A, m_A+1} B_{1/2, \pm 1/2} X_{I_X, m_X}$ параметр m_A может принимать значения $I_A - 1, I_A - 2, \dots, -I_A - 1$.

В разд. 8.13.6 было показано, что систему $A_p B_n$ удобно рассматривать как совокупность «сложных частиц» $A_p B_s$, каждая из которых имеет фиксированные значения спинов I_A и I_B , а количество этих «частиц» определяется числом разрешенных значений I_A и I_B . Этот подход можно применить также для систем $A_n B X_p$. Полный спектр будем рассматривать как суперпозицию подспектров от каждой «сложной частицы», причем каждый подспектр входит с весом $g_{I_A} g_{I_X}$. Например, спектр системы $A_5 B X_2$ будет содержать подспектры следующих «сложных частиц»:

	I_A	I_X	$g_{I_A} g_{I_X}$
$S_X D T$	$5/2$	1	1
$S_X D S$	$5/2$	0	1
$Q D T$	$3/2$	1	4
$Q D S$	$3/2$	0	4
$D D T$	$1/2$	1	5
$D D S$	$1/2$	0	5

Общие свойства спектра. При переходе от системы $A_n B$ к системе $A_n B X_p$ возникает два основных изменения. Во-первых, спектр уже не определяется только отношением $J/v_0 \delta$, где J — константа спин-спинового взаимодействия между группами A и B . Во-вторых, появляются три константы спин-спинового взаимодействия J_{AB} , J_{AX} и J_{BX} ; причем при определенных условиях удается определить их знаки без применения специальных экспериментальных методов типа двойного резонанса.

Влияние ядер X на AB -область спектра сводится к повторению спектра типа $A_n B$ $p+1$ раз. При этом интенсивности линий в одном спектре $A_n B$ относятся к интенсивностям других как биномиальные коэффициенты. Например, если $p = 2$, то каждая из линий в спектре $A_n B$ расщепляется на три компоненты с отношением интенсивностей $1:2:1$ и расстоянием, равным J_{AX} или J_{BX} . Область X -части спектра, как будет показано ниже, имеет более сложный вид.

X -Переходы. Важной особенностью X -области спектра является то, что линии расположены симметрично относительно частоты ν_X . В этом можно убедиться с помощью табл. 8.31, имея в виду, что

$$R_{(I_A, m_A, m_X)} = R_{(I_A, -m_A-1, m_X)}$$

и

$$Q_{(I_A, m_A, m_X)} = Q_{(I_A, -m_A-1, m_X)}.$$

РЕЗОНАНСНЫЕ ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ДЛЯ СИСТЕМЫ $A_n B X_p$

Переход в предельном случае $J_{GG'} \rightarrow 0$	Отнесение	Относительная интенсивность $[\times (g_{I_A} g_{I_X})^{-1}]$	Частота, g_{II}
$A_{I_A, m_A + 1} B_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} X_{I_X, m_X} \rightarrow$ $\rightarrow A_{I_A, m_A} B_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} X_{I_X, m_X}$	A	$\frac{[F + Q_{I_A, m_A, m_X} (1 + Q_{I_A, m_A - 1, m_X} K)]^2}{(1 + Q_{I_A, m_A, m_X}^2) (1 + Q_{I_A, m_A - 1, m_X}^2)}$	$\nu_A + J_{AX} m_X + \frac{1}{2} (R_{I_A, m_A, m_X} - R_{I_A, m_A - 1, m_X})$
$A_{I_A, m_A} B_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} X_{I_X, m_X} \rightarrow$ $\rightarrow A_{I_A, m_A - 1} B_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} X_{I_X, m_X}$	A	$\frac{[Q_{I_A, m_A - 1, m_X} (F \cdot Q_{I_A, m_A, m_X} - 1) + K]^2}{(1 + Q_{I_A, m_A, m_X}^2) (1 + Q_{I_A, m_A - 1, m_X}^2)}$	$\nu_A + J_{AX} m_X + \frac{1}{2} (R_{I_A, m_A - 1, m_X} - R_{I_A, m_A, m_X})$
$A_{I_A, m_A} B_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} X_{I_X, m_X} \rightarrow$ $\rightarrow A_{I_A, m_A} B_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} X_{I_X, m_X}$	B	$\frac{[F \cdot Q_{I_A, m_A, m_X} - (1 + K Q_{I_A, m_A - 1, m_X})]^2}{(1 + Q_{I_A, m_A, m_X}^2) (1 + Q_{I_A, m_A - 1, m_X}^2)}$	$\nu_A + J_{AX} m_X - \frac{1}{2} (R_{I_A, m_X} + R_{I_A, m_A - 1, m_X})$
$A_{I_A, m_A + 1} B_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} X_{I_X, m_X} \rightarrow$ $\rightarrow A_{I_A, m_A + 1} B_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} X_{I_X, m_X - 1}$	X	$\frac{L^2 [1 + Q_{I_A, m_A, m_X} Q_{I_A, m_A, m_X - 1}]^2}{(1 + Q_{I_A, m_A, m_X}^2) (1 + Q_{I_A, m_A, m_X - 1}^2)}$	$\nu_X + \frac{1}{2} J_{AX} (2m_A + 1) + \frac{1}{2} (R_{I_A, m_A, m_X} - R_{I_A, m_A, m_X - 1})$
$A_{I_A, m_A} B_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} X_{I_X, m_X} \rightarrow$ $\rightarrow A_{I_A, m_A} B_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} X_{I_X, m_X - 1}$	X	$\frac{L^2 [1 + Q_{I_A, m_A, m_X} Q_{I_A, m_A, m_X - 1}]^2}{(1 + Q_{I_A, m_A, m_X}^2) (1 + Q_{I_A, m_A, m_X - 1}^2)}$	$\nu_X + \frac{1}{2} J_{AX} (2m_A + 1) + \frac{1}{2} (R_{I_A, m_A, m_X - 1} - R_{I_A, m_A, m_X})$
$A_{I_A, m_A + 1} B_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} X_{I_X, m_X} \rightarrow$ $\rightarrow A_{I_A, m_A - 1} B_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} X_{I_X, m_X}$	Комб.	$\frac{[(F + Q_{I_A, m_A, m_X}) Q_{I_A, m_A - 1, m_X} - K Q_{I_A, m_A, m_X}]^2}{(1 + Q_{I_A, m_A, m_X}^2) (1 + Q_{I_A, m_A - 1, m_X}^2)}$	$\nu_A + J_{AX} m_X + \frac{1}{2} (R_{I_A, m_A, m_X} + R_{I_A, m_A - 1, m_X})$
$A_{I_A, m_A + 1} B_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} X_{I_X, m_X} \rightarrow$ $\rightarrow A_{I_A, m_A} B_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} X_{I_X, m_X - 1}$	Комб.	$\frac{L^2 [Q_{I_A, m_A, m_X - 1} - Q_{I_A, m_A, m_X}]^2}{(1 + Q_{I_A, m_A + 1, m_X}) (1 + Q_{I_A, m_A, m_X - 1})}$	$\nu_X + \frac{1}{2} J_{AX} (2m_A + 1) + \frac{1}{2} (R_{I_A, m_A, m_X - 1} + R_{I_A, m_A, m_X})$
$A_{I_A, m_A} B_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} X_{I_X, m_X} \rightarrow$ $\rightarrow A_{I_A, m_A + 1} B_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} X_{I_X, m_X - 1}$	Комб.	$\frac{L^2 [Q_{I_A, m_A, m_X - 1} - Q_{I_A, m_A, m_X}]^2}{(1 + Q_{I_A, m_A, m_X}^2) (1 + Q_{I_A, m_A, m_X - 1}^2)}$	$\nu_X + \frac{1}{2} J_{AX} (2m_A + 1) - \frac{1}{2} (R_{I_A, m_A, m_X - 1} + R_{I_A, m_A, m_X})$

Комбинационные переходы, попадающие в X-область спектра, также расположены симметрично относительно ν_X . Эта симметричность расположения X-линий служит надежной проверкой того, действительно ли система представляет собой A_nBX_p , а не A_nBC_p .

Если $m_A = I_A$, то два X-перехода имеют частоты

$$\begin{aligned}\nu_X - \frac{1}{2} J_{AX} (2I_A + 1) + \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{BX}), \\ \nu_X + \frac{1}{2} J_{AX} (2I_A + 1) - \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{BX}),\end{aligned}$$

причем каждый из переходов имеет относительную интенсивность $F^2_{I_X, m_X-1} \times g_{I_A} g_{I_A}$. Интервал между линиями равен

$$2I_A J_{AX} + J_{BX}.$$

В отличие от остальных X-переходов положение этих линий не зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Если n четное, то состояния с $I_A = 0$ создают пару линий с интервалом, равным J_{BX} .

Рассмотрение табл. 8.31 с учетом уравнений (8.159) и (8.162) показывает, что при $n = 1$ имеется возможность определить относительные знаки J_{AX} и J_{BX} . Если $n > 1$, то анализ расположения X-линий спектра позволяет определить относительные знаки J_{AB} , J_{AX} и J_{BX} [51, 52].

В-Переходы.

1. n четное. Состоянию с $I_A = 0$ отвечают линии с частотами $\nu_B + J_{BX} m_X$. Поскольку m_X может принимать значения от $-I_X$ до I_X , то появляются пары линий с интервалом J_{BX} и относительной интенсивностью $g_{I_A=0} \cdot g_{I_X}$. Эти линии расположены симметрично по отношению к ν_B .

Если p также имеет четное значение, то состоянию с $I_A = 0$ и $I_X = 0$ отвечает линия с частотой ν_B и интенсивностью $g_{I_A=0} \cdot g_{I_X=0}$.

2. n нечетное. Пары линий, обусловленные состояниями с $I_A = \frac{1}{2}$, имеют расщепление J_{AB} . Такие пары линий существуют для каждого значения m_X . Следовательно, имеется $2I_X + 1$ пар линий для данного I_X . Суммируя по I_X , получаем $\left(\frac{1}{2}p + 1\right)^2$ пар линий для четного значения p и $\frac{1}{4}(p+1)(p+3)$ для нечетного.

А-Переходы. Среднее арифметическое из частот двух указанных в табл. 8.31 А-переходов равно $\nu_A + J_{AX} m_X$. При $m_X = 0$ это значение равно ν_A . Интервал между этими А-линиями составляет

$$R_{(I_A, m_A, m_X)} - R_{(I_A, m_A-1, m_X)}$$

Таблица 8.32

ЧИСЛО А-ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ A_nBX_p

n	p	Число переходов
Четное	Четное	$n \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \left(\frac{p}{2} + 1 \right)^2$
Четное	Нечетное	$\frac{n}{4} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) (p+1)(p+3)$
Нечетное	Четное	$\frac{1}{2} (n+1)^2 \left(\frac{p}{2} + 1 \right)^2$
Нечетное	Нечетное	$\frac{1}{8} (n+1)^2 (p+1)(p+3)$

Таблица 8.33

ЧИСЛО В-ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ $A_n B X_p$

n	p	Число переходов
Четное	Четное	$\left(\frac{n}{2} + 1\right)^2 \left(\frac{p}{2} + 1\right)^2$
Четное	Нечетное	$\frac{1}{4} \left(\frac{n}{2} + 1\right)^2 [(p+1)(p+3)]$
Нечетное	Четное	$\frac{1}{4} [(n+1)(n+3)] \left(\frac{p}{2} + 1\right)^2$
Нечетное	Нечетное	$\frac{1}{16} (n+1)(n+3)(p+1)(p+3)$

Таблица 8.34

ЧИСЛО X-ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ $A_n B X_p$

n	p	Число переходов
Четное	Четное	$p \left(\frac{p}{2} + 1\right) \left(\frac{n}{2} + 1\right)^2$
Четное	Нечетное	$\frac{1}{2} (p+1)^2 \left(\frac{n}{2} + 1\right)^2$
Нечетное	Четное	$\frac{p}{4} \left(\frac{p}{2} + 1\right) (n+1)(n+3)$
Нечетное	Нечетное	$\frac{1}{8} (p+1)^2 (n+1)(n+3)$

Таблица 8.35

ЧИСЛО КОМБИНАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ $A_n B X_p$

n	p	Число переходов
Четное	Четное	$\frac{n}{2} \left(\frac{p}{2} + 1\right) \left[\frac{n}{2} \left(\frac{p}{2} + 1\right) + p \left(\frac{n}{2} + 1\right) \right]$
Четное	Нечетное	$\frac{n}{2} \left(\frac{p+1}{4}\right) \left[\frac{n(p+3)}{2} + 2(p+1) \left(\frac{n}{2} + 1\right) \right]$
Нечетное	Четное	$\frac{1}{4} \left(\frac{p}{2} + 1\right) \left[(n^2 - 1) \left(\frac{p}{2} + 1\right) + p(n+1)^2 \right]$
Нечетное	Нечетное	$\frac{1}{16} (p+1) [(n^2 - 1)(p+3) + 2(n+1)(p+1)]$

и равен J_{AB} для нечетного значения n при $I_A = \frac{1}{2}$ и $m_A = \pm \frac{1}{2}$, а для четного n — при $I_A = 0$.

Число переходов. Число переходов можно вычислить [49] примерно тем же способом, который был применен для систем AB_n и $A_p B_n$. Результаты расчетов представлены в табл. 8.32—8.35.

Система $A_n B p_q X_p$. Несмотря на то, что спектр этой системы характеризуется шестью константами спин-спинового взаимодействия, способ ее ана-

лиза является логическим развитием анализа спиновой системы A_nBX_p . Попл и Шефер [51], а также Корио [49] обсудили влияние дополнительной группы ядер P , имеющих резонансную частоту, значительно отличающуюся от частот для ядер A , B и X .

8.15.3. Шестиспиновая система A_3B_2X

Если система A_nB_p усложняется из-за появления группы X , причем выполняются соотношения

$$|\nu_0\delta_{AX}|, |\nu_0\delta_{BX}| \gg |J_{AX}|, |J_{BX}|, |\nu_0\delta_{AB}|, |J_{AB}|,$$

то анализ спектра в существенных деталях совпадает с анализом изолированной системы A_nB_p , так как приходится рассматривать вековые уравнения того же порядка. Особенно важное значение имеет система A_3B_2X , поскольку часто встречаются спектры этильных производных $(C_2H_5)_nX$ [53—55]. Анализ этой системы сводится к решению кубических, квадратных и линейных уравнений. Полное решение задачи можно получить примерно тем же путем, которым пользуются при рассмотрении системы AB_nX_q . Довольно часто при регистрации спектра от спиновых систем A_3B_2X не наблюдают X -части спектра. Это связано, например, с тем, что резонансные частоты для ядер металлов таких молекул, как $Hg(C_2H_5)_2$, $Sn(C_2H_5)_4$ и $Pb(C_2H_5)_4$, весьма существенно отличаются от резонансной частоты протонов. В таких случаях анализ A - и B -областей спектра удобно проводить, пользуясь «эффективными химическими сдвигами» [53]. Если на первой стадии анализа предположить, что взаимодействие между группами A и B отсутствует, то энергия системы составляет

$$E^{(1)} = (\nu_A + m_X J_{AX}) m_A + (\nu_B + m_X J_{BX}) m_B + m_X \nu_X. \quad (8.163)$$

Если теперь ввести взаимодействие между группами ядер A и B , то его можно рассматривать как возмущение первого порядка при условии

$$|(\nu_A + m_X J_{AX}) - (\nu_B + m_X J_{BX})| \gg J_{AB}. \quad (8.164)$$

Величину в левой части выражения (8.164) примем в качестве эффективного химического сдвига $\nu_0\delta'_{AB}$. Если спин ядра X равен $\frac{1}{2}$, то имеется два возможных значения эффективного сдвига

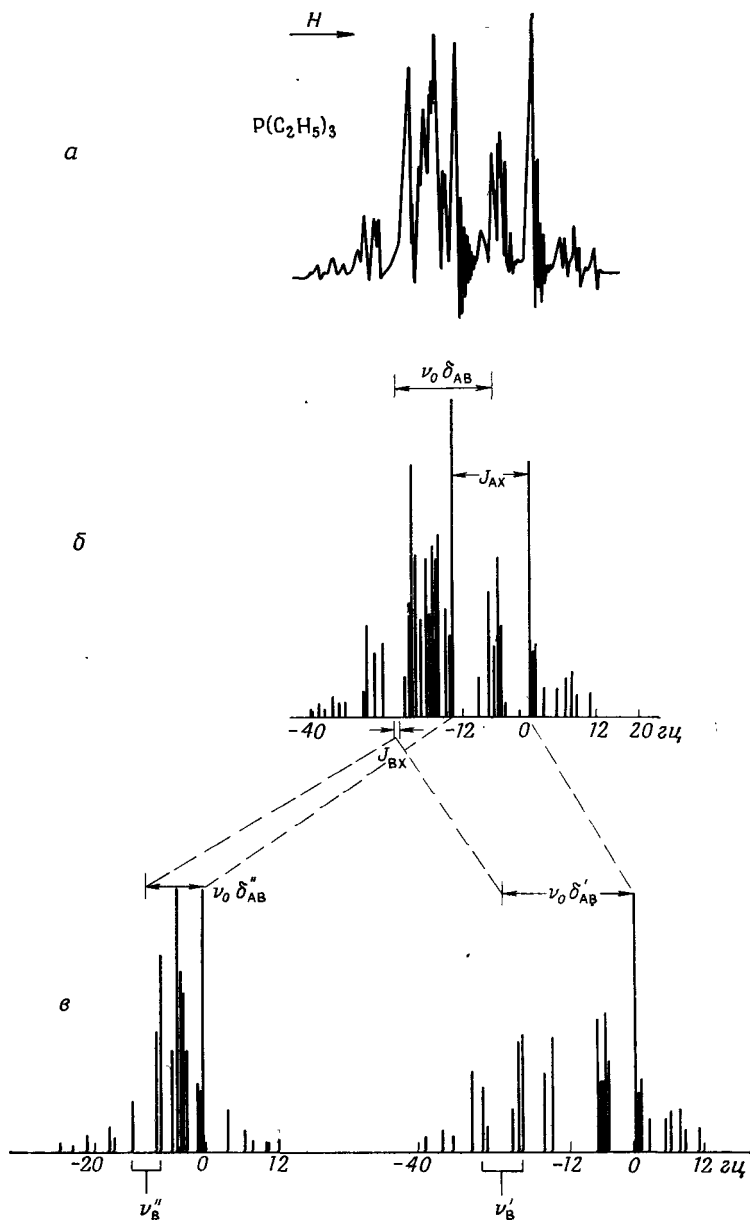
$$\nu_0\delta'_{AB} = \nu_0\delta_{AB} + \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{BX}) \quad \text{для} \quad m_X = \frac{1}{2} \quad (8.165)$$

и

$$\nu_0\delta''_{AB} = \nu_0\delta_{AB} - \frac{1}{2} (J_{AX} - J_{BX}) \quad \text{для} \quad m_X = -\frac{1}{2}. \quad (8.166)$$

Поэтому при выполнении неравенства (8.164) мы получим два спектра первого порядка, характеризуемые двумя отношениями $J_{AB}/\nu_0\delta'_{AB}$ и $J_{AB}/\nu_0\delta''_{AB}$. Если приближение первого порядка несправедливо, то следует провести полный анализ двух систем A_3B_2 .

Способ анализа с введением эффективных химических сдвигов был применен для спектра триэтилфосфина $P(C_2H_5)_3$ [54]. При частоте 60 *Мгц* спектр протонного резонанса этого соединения принадлежит к типу A_3B_2X , где X — ядро P^{31} со спином $\frac{1}{2}$ (см. рис. 8.22). Первый шаг анализа состоял в отыскании двух интенсивных линий: одна почти в центре спектра, а другая в более сильном поле. Эти линии были отнесены к энергетическому переходу для протонов группы CH_3 , расщепленному в дублет вследствие взаимодействия с ядром P^{31} . Это расщепление отвечает константе J_{AX} . Положение компоненты дублета, находящейся в сильном поле, было принято равным частоте ν'_A , которая



Р и с. 8.22. Спектр протонного резонанса триэтилфосфина при частоте 60 $Mгц$ [54].

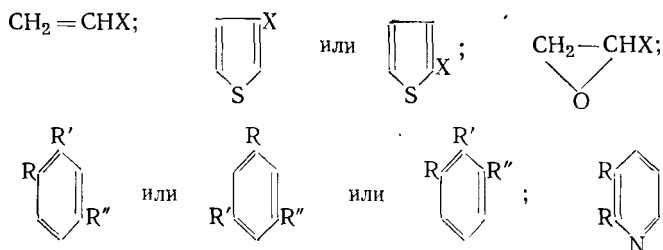
a — наблюдаемый спектр; **б** — теоретический спектр; **в** — два спектра A_3B_2 , образующие теоретический спектр.

составляет $\nu_A + \frac{1}{2} J_{AX}$. Остальные линии спектра, находящиеся в области сильного поля, оказалось возможным отождествить с табулированными теоретическими спектрами системы A_3B_2 . Все линии в области сильного поля и некоторые линии в области слабого поля удалось совместить с теоретическим спектром при $J/\nu_0\delta = 0,309$ (см. рис. 8.22). Изъятие линий, отвечающих этому теоретическому спектру, из экспериментального оставляет линии A_3B_2 -системы с $J/\nu_0\delta = 0,731$. Осуществив такое разделение наблюдаемого спектра на два спектра систем A_3B_2 , определяют значения $\nu_0\delta'$ и $\nu_0\delta''$ (см. разд. 8.13.9), а затем вычисляют J_{AB} . Исходя из значений двух эффективных химических сдвигов и пользуясь уравнениями (8.165) и (8.166), вычисляют $\nu_0\delta_{AB}$ и $(J_{AX} - J_{BX})$. Значение J_{AX} можно найти непосредственно из спектра и тогда вычислить J_{BX} . Интересно отметить, что при этом имеется возможность установить относительные знаки этих констант. В рассматриваемом примере знаки оказались противоположными. Приводим значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, найденные Нарасимханом и Роджерсом [54]:

$$\begin{aligned}\nu_0\delta_{AB} &= 17,5 \text{ ц}, \\ \nu_0\delta'_{AB} &= 24,6 \text{ ц}, \\ \nu_0\delta''_{AB} &= 10,4 \text{ ц}, \\ J_{CH_3-CH_2} &\equiv J_{AB} = 7,6 \text{ ц}, \\ J_{CH_3-P} &\equiv J_{AX} = \pm 13,7 \text{ ц}, \\ J_{CH_2-P} &\equiv J_{BX} = \mp 0,5 \text{ ц}.\end{aligned}$$

8.15.4. Трехспиновая система ABC

Систему ABC образуют три ядра одного изотопа, химические сдвиги между сигналами которых имеют тот же порядок величины, что и соответствующие константы спин-спинового взаимодействия. Известно довольно много примеров соединений, спектры которых отвечают системе ABC: винильные соединения, монопроизводные тиофена и окиси этилена, асимметричные тризамещенные бензолы, дизамещенные пиридины



Полный анализ спектра системы ABC позволяет найти три константы спин-спинового взаимодействия J_{AB} , J_{BC} и J_{AC} , а также три резонансные частоты ν_A , ν_B и ν_C . Можно также установить относительные (но не абсолютные) знаки всех трех констант взаимодействия.

Для рассматриваемой системы ABC (так же как для ABX) отсутствуют какие-либо соображения симметрии, которые следовало бы учитывать при вычислениях. Поэтому базисные мультипликативные функции можно принять в качестве базиса для построения волновых функций системы. В табл. 8.36 представлены базисные мультипликативные функции и диагональные матричные элементы для системы ABC. Очевидно, что они имеют такой же вид, как и соответствующие параметры для системы ABX (табл. 8.29). Матрица гамильтониана может быть факторизована на две подматрицы (1×1) и две (3×3) .

Таблица 8.36

БАЗИСНЫЕ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ И ДИАГОНАЛЬНЫЕ
МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВС

Функции		Диагональные матричные элементы
Φ_1	$\alpha\alpha\alpha$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B + v_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})$
Φ_2	$\alpha\alpha\beta$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B - v_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC})$
Φ_3	$\alpha\beta\alpha$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B + v_C) + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC})$
Φ_4	$\beta\alpha\alpha$	$\frac{1}{2}(-v_A + v_B + v_C) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC})$
Φ_5	$\alpha\beta\beta$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B - v_C) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC})$
Φ_6	$\beta\alpha\beta$	$\frac{1}{2}(-v_A + v_B - v_C) + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC})$
Φ_7	$\beta\beta\alpha$	$\frac{1}{2}(-v_A - v_B + v_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC})$
Φ_8	$\beta\beta\beta$	$\frac{1}{2}(-v_A - v_B - v_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})$

Не равны нулю только следующие недиагональные элементы:

$$H_{23} = H_{67} = \frac{1}{2} J_{BC},$$

$$H_{24} = H_{57} = \frac{1}{2} J_{AC},$$

$$H_{34} = H_{56} = \frac{1}{2} J_{AB}.$$

Каждая из этих четырех подматриц соответствует одному из четырех возможных значений полного спина системы $I_{\text{полн}} = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$.

Подматрица (3×3) для $I_{\text{полн}} = +\frac{1}{2}$ имеет вид

$$\begin{vmatrix} H_{22} & \frac{1}{2} J_{BC} & \frac{1}{2} J_{AC} \\ \frac{1}{2} J_{BC} & H_{33} & \frac{1}{2} J_{AB} \\ \frac{1}{2} J_{AC} & \frac{1}{2} J_{AB} & H_{44} \end{vmatrix} \quad (8.167)$$

Поскольку соответствующее вековое уравнение имеет третью степень, то три корня и три собственных вектора уравнения нельзя выразить в явной алгебраической форме, как это оказалось возможным для систем, рассмотренных выше. Как правило, однако, можно вычислить довольно точные значения параметров, приближенно рассматривая спектр как отвечающий системе АВХ, для которой существуют точные выражения собственных значений. Пользуясь найденными параметрами, можно построить приближенную матрицу и сравнить корни соответствующего уравнения с измеренными собственными значениями. Последовательное варьирование исходных параметров позволяет добиться точного совпадения корней с измеренными собственными значениями. Тогда модифицированные матричные элементы отвечают точным значениям химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия

для системы ABC. В процессе достижения сходимости расчетных и экспериментальных значений применяют электронные вычислительные машины. Основным недостатком рассмотренного способа анализа является то, что нет никакой уверенности ни в правильности, ни в единственности полученного результата. Для спектров некоторых молекул два или большее число совершенно различных наборов параметров приводили к совпадающим в пределах ошибок опыта теоретическим спектрам, а в других случаях вообще не удавалось добиться сходимости. Решение задачи представляет особую трудность, если расстояния между линиями спектра малы и близки по величине. Следует с предельной осторожностью применять итерационные методы при анализе спектров [56].

В тех случаях, когда интенсивность комбинационных линий сравнима с интенсивностью основных линий, может возникнуть неопределенность в отношении линий спектра [45]. В таком спектре легко спутать отнесение комбинационных и основных линий, не нарушив при этом правил интервалов, обязательных для спектров ABC [см. уравнение (8.153) для системы ABX; сходные уравнения справедливы и для системы ABC]. Комбинационные линии 14 и 15 имеют заметную интенсивность, если химический сдвиг $\nu_0\delta_{AB}$ очень мал. При этом имеется три возможных варианта отнесения линий в спектре. Третья комбинационная линия во всех случаях имеет столь слабую интенсивность, что не возникает никакой опасности спутать ее с основной линией. Вообще говоря, когда два ядра сильно взаимодействуют друг с другом, то различия между «основными» и «комбинационными» переходами теряют смысл, так как все переходы совершаются с изменением спина более чем одного ядра [56].

Следующая причина возрастания числа наборов параметров, удовлетворяющих наблюдаемым частотам переходов, связана с тем, что константы спин-спинового взаимодействия могут иметь различные знаки. Существуют следующие четыре возможные комбинации относительных знаков констант:

I	$+J_{AB}$	$+J_{AC}$	$+J_{BC}$
II	$+J_{AB}$	$+J_{AC}$	$-J_{BC}$
III	$+J_{AB}$	$-J_{AC}$	$+J_{BC}$
IV	$-J_{AB}$	$+J_{AC}$	$+J_{BC}$

Абсолютные знаки констант спин-спинового взаимодействия установить нельзя, так как комбинации знаков $+++$ и $---$ отвечают одинаковым спектрам. Рассмотрение только одних частот переходов не позволяет установить относительные знаки констант взаимодействия; для определения этих знаков следует обратить внимание на относительные интенсивности линий. Напомним, что анализ системы ABX в отличие от анализа системы ABC не дает сведений об относительном знаке J_{AB} .

Рассмотрим подробно систему ABC, так как ее анализ сыграл большую роль в развитии методов анализа спектров ядерного магнитного резонанса.

Анализ спектра ABC как возмущенной системы ABX; приближение ABK [2]. Основная проблема, возникающая при анализе полностью несимметричной системы ABC, заключается в получении явных алгебраических выражений для корней кубического характеристического уравнения, представленного подматрицей (3×3) ; см. уравнение (8.167). Полное решение этого уравнения в матричной форме не представило бы затруднений, если бы мы знали унитарную матрицу преобразования U (где $UU^{-1} = 1$), которая диагонализует матрицу спин-гамильтониана:

$$U^{-1}\mathcal{H}U = \Lambda,$$

где Λ — диагонализированная матрица. Матрица для спинного состояния $I_{\text{полн}} = \frac{1}{2}$ системы АВХ содержит недиагональные элементы $\frac{1}{2} J_{\text{АХ}}$ и $\frac{1}{2} J_{\text{ВХ}}$, которые из-за их малости в сравнении с разностями химических сдвигов $\nu_0 \delta_{\text{АХ}}$ и $\nu_0 \delta_{\text{ВХ}}$ были приняты равными нулю. Поэтому диагонализация матрицы производилась следующим преобразованием:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_+ & \sin \theta_+ \\ 0 & -\sin \theta_+ & \cos \theta_+ \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{22} & 0 & 0 \\ 0 & H_{33} & \frac{1}{2} J_{\text{АВ}} \\ 0 & \frac{1}{2} J_{\text{АВ}} & H_{44} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_+ & -\sin \theta_+ \\ 0 & \sin \theta_+ & \cos \theta_+ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{22} & 0 & 0 \\ 0 & H'_{33} & 0 \\ 0 & 0 & H'_{44} \end{vmatrix}.$$

Если матрицу, отвечающую состоянию со спином $I_{\text{полн}} = \frac{1}{2}$ системы АВС, подвергнуть унитарному преобразованию, которое диагонализировало матрицу системы АВХ, то результирующая матрица окажется недиагональной:

$$\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_+ & \sin \theta_+ \\ 0 & -\sin \theta_+ & \cos \theta_+ \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_{22} & \frac{1}{2} J_{\text{ВС}} & \frac{1}{2} J_{\text{АС}} \\ \frac{1}{2} J_{\text{ВС}} & H_{33} & \frac{1}{2} J_{\text{АВ}} \\ \frac{1}{2} J_{\text{АС}} & \frac{1}{2} J_{\text{АВ}} & H_{44} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta_+ & -\sin \theta_+ \\ 0 & \sin \theta_+ & \cos \theta_+ \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{22} & \delta_{23} & \delta_{24} \\ \delta_{23} & H'_{33} & 0 \\ \delta_{24} & 0 & H'_{44} \end{vmatrix}.$$

Выражения для элементов преобразованной матрицы АВС приведены в табл. 8.37. Сходным образом строится вторая преобразованная матрица (3×3) для состояния $I_{\text{полн}} = -\frac{1}{2}$:

$$\begin{vmatrix} H'_{55} & 0 & \delta_{57} \\ 0 & H'_{66} & \delta_{67} \\ \delta_{57} & \delta_{67} & H_{77} \end{vmatrix}.$$

Если теперь применить приближение второго порядка теории возмущений для вычисления энергетических уровней системы АВК, то получим выражения, представленные в табл. 8.37. Для состояния $I_{\text{полн}} = \frac{1}{2}$ эти выражения были найдены в два этапа: сначала элементы δ_{23} и δ_{24} приравнены нулю, а затем введены в рассмотрение в предположении, что $J_{\text{АС}} \mathbf{I}_\text{А} \cdot \mathbf{I}_\text{С}$ и $J_{\text{ВС}} \mathbf{I}_\text{В} \cdot \mathbf{I}_\text{С}$ — возмущения матрицы для системы АВХ. Волновые функции вычисляются сходным образом при помощи приближения первого порядка теории возмущений. Рейлли и Сволен [2] применили этот метод возмущений для анализа системы АА'С. Для построения волновых функций они использовали симметричные и антисимметричные комбинации спинных функций в качестве базиса.

При использовании метода анализа системы АВК вначале производят отождествление наблюдаемых линий и набора энергетических уровней системы АВХ. После этого находят приближенные значения констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов. Этими данными пользуются для вычисления приближенных значений углов θ_- и θ_+ , которые в свою очередь служат для вычисления δ_{23} , δ_{24} , δ_{57} и δ_{67} . Интервалы между соответствующими линиями экспериментального спектра позволяют определить значения параметров Δ_{23} , Δ_{24} , Δ_{57} и Δ_{67} . После этого нетрудно вычислить слагаемые типа $\delta^2 \Delta^{-1}$, которые представляют собой возмущения энергии уровней исходной системы. Если ввести эти поправки в экспериментально наблюдаемые энергии уровней, то полученные результаты будут гораздо более точным приближением к набору уровней системы АВС. Из этих новых значений находят

Таблица 8.37

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВК

Номер уровня	Энергия ^a	Волновая функция
1	H_{11}	Ψ_1
2	$H_{22} - \delta_{24}^2 \Delta_{24}^{-1} - \delta_{23}^2 \Delta_{23}^{-1}$	$\Psi_2 - \varphi_3 (\delta_{23} \Delta_{23}^{-1} \cos \theta_+ - \delta_{24} \Delta_{24}^{-1} \sin \theta_+) +$ $+ \varphi_4 (-\delta_{23} \Delta_{23}^{-1} \sin \theta_+ - \delta_{24}^{-1} \Delta_{24}^{-1} \cos \theta_+)$
3	$H'_{33} + \delta_{23}^2 \Delta_{23}^{-1}$	$\delta_{23} \Delta_{23}^{-1} \Psi_2 + \varphi_3 \cos \theta_+ + \varphi_4 \sin \theta_+$
4	$H'_{44} + \delta_{24}^2 \Delta_{24}^{-1}$	$\delta_{24} \Delta_{24}^{-1} \Psi_2 - \varphi_3 \sin \theta_+ + \varphi_4 \cos \theta_+$
5	$H'_{55} - \delta_{57}^2 \Delta_{57}^{-1}$	$\varphi_5 \cos \theta_- + \varphi_6 \sin \theta_- - \delta_{57}^{-1} \Delta_{57}^{-1} \varphi_7 -$
6	$H'_{66} - \delta_{67}^2 \Delta_{67}^{-1}$	$- \varphi_5 \sin \theta_- + \varphi_6 \cos \theta_- - \delta_{67} \Delta_{67}^{-1} \varphi_7$
7	$H_{77} + \delta_{67}^2 \Delta_{67}^{-1} + \delta^2 \Delta_{57}^{-1}$	$\varphi_5 (\delta_{57} \Delta_{57}^{-1} \cos \theta_- - \delta_{67} \Delta_{67}^{-1} \sin \theta_-) -$ $- \varphi_6 (-\delta_{57} \Delta_{57}^{-1} \sin \theta_- - \delta_{67} \Delta_{67}^{-1} \cos \theta_-) + \varphi_7$
8	H_{88}	φ_8

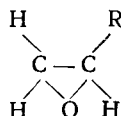
$$\begin{aligned}
 {}^a H_{11} &= h_A + h_B + h_K + \frac{1}{4} J_{AB} + \frac{1}{4} (J_{AK} + J_{BK}) \\
 H_{22} &= h_A + h_B - h_K + \frac{1}{4} J_{AB} - \frac{1}{4} (J_{AK} + J_{BK}) \\
 H'_{33} &= h_K - \frac{1}{4} J_{AB} + D_+ \\
 H'_{44} &= h_K - \frac{1}{4} J_{AB} - D_+ \\
 H'_{55} &= -h_K - \frac{1}{4} J_{AB} + D_- \\
 H'_{66} &= -h_K - \frac{1}{4} J_{AB} - D_- \\
 H_{77} &= -h_A - h_B + h_K + \frac{1}{4} J_{AB} - \frac{1}{4} (J_{AK} + J_{BK}) \\
 H_{88} &= -h_A - h_B - h_K + \frac{1}{4} J_{AB} + \frac{1}{4} (J_{AB} + J_{BK}) \\
 h_i &= \frac{1}{2} \nu_i
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \delta_{24} &= \frac{1}{2} J_{AK} \cos \theta_+ - \frac{1}{2} J_{BK} \sin \theta_+ \\
 \delta_{23} &= \frac{1}{2} J_{AK} \sin \theta_+ + \frac{1}{2} J_{BK} \cos \theta_+ \\
 \delta_{67} &= -\frac{1}{2} J_{AK} \sin \theta_- + \frac{1}{2} J_{BK} \cos \theta_- \\
 \delta_{57} &= \frac{1}{2} J_{AK} \cos \theta_- + \frac{1}{2} J_{BK} \sin \theta_- \\
 \Delta_{24} &= H_{22} - H'_{44} \\
 \Delta_{23} &= H_{22} - H'_{33} \\
 \Delta_{67} &= H'_{66} - H_{77} \\
 \Delta_{57} &= H'_{55} - H_{77}
 \end{aligned}$$

Обозначения для остальных параметров см. в тексте.

более точные значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Эти параметры снова используют для вычисления значений δ и Δ , и вновь полученные поправки $\delta^2 \Delta^{-1}$ вносят в экспериментальные значения энергии уровней. Новый шаг приносит еще более точные значения параметров, и процесс можно повторять до тех пор, пока не будут получены согласованные значения. Электронная вычислительная машина весьма существенно уменьшает затраты труда на математические расчеты, связанные с итерационным методом анализа системы АВК. Если такая машина отсутствует, то вполне удовлетворительные результаты достигаются после одной или двух итераций. Относительные интенсивности переходов вычисляются на основе исправленных волновых функций, представленных в табл. 8.37. Сходные методы анализа системы АВК применяли также другие исследователи [57, 58].

Рейлли и Своллен исследовали спектры протонного резонанса ряда монопроизводных окиси этилена общей формулы



где R — заместитель, не проявляющий спин-спинового взаимодействия с тремя кольцевыми протонами. Они анализировали наблюдаемые спектры тремя независимыми способами, предполагая, что три атома водорода образуют

1) систему АВХ; 2) систему АВК (т. е. возмущенную систему АВХ); 3) систему АВС. Сравнение теоретически вычисленных частот и относительных интенсивностей переходов с наблюдаемыми в протонном спектре окиси стирола см. табл. 8.38 и рис. 8.19) показывает, что приближение АВХ приводит

Таблица 8.38

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИ ВЫЧИСЛЕННЫЕ ЧАСТОТЫ
И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ В ПРОТОННОМ
СПЕКТРЕ ОКИСИ СТИРОЛА ПРИ ЧАСТОТЕ 40 Мгц
Сравнение методов анализа АВХ, АВК и АВС

Номер линии	Частота, гц				Относительная интенсивность			
	экспе- римент	теория			экспе- римент	теория		
		АВХ	АВК	АВС		АВХ	АВК	АВС
5	95,60	95,66	95,66	95,66	0,134	0,136	0,130	0,133
6	98,19	98,16	98,16	98,16	0,162	0,148	0,157	0,153
7	101,37	101,32	101,31	101,31	0,331	0,364	0,341	0,339
8	103,83	103,82	103,82	103,82	0,364	0,352	0,372	0,376
1	108,05	108,06	108,06	108,06	0,312	0,364	0,321	0,320
2	112,11	112,07	112,08	112,07	0,380	0,352	0,393	0,395
3	113,70	113,72	113,72	113,72	0,141	0,136	0,117	0,118
4	117,70	117,73	117,73	117,73	0,174	0,148	0,171	0,168
9	141,20	141,21	141,21	141,21	0,285	0,250	0,298	0,298
10	143,74	143,71	143,71	143,71	0,272	0,250	0,264	0,264
11	145,23	145,22	145,22	145,22	0,239	0,250	0,231	0,231
12	147,68	147,73	147,73	147,73	0,203	0,250	0,206	0,207

к разумным значениям частот, но совершенно не годится для вычисления относительных интенсивностей. Достаточно точные значения частот и интенсивностей переходов дают методы АВК и АВС. Кроме того, два последних метода позволяют определить относительные знаки трех констант спин-спинового взаимодействия.

Полное решение задачи о спектре системы АВС. Рейлли и Сволен осуществили полный анализ системы АВС, применив электронную вычислительную машину для решения уравнения (8.167). В качестве пробных начальных параметров они использовали матричные элементы, вычисленные из набора параметров, которые были найдены методом АВК без итераций. Затем электронная вычислительная машина производила решение матричного уравнения и последовательное уточнение параметров до тех пор, пока найденное решение не совпадало с наблюдаемыми частотами переходов в спектре. Для вычисления относительных интенсивностей могут быть использованы собственные векторы матричных элементов. Совокупность измеренных частот переходов в системе АВС позволяет вычислить набор из восьми собственных значений [59]. Последовательное приближение исходной пробной матрицы до нахождения корней характеристического уравнения, которые совпадали бы с измеренными собственными значениями, производится итерационным методом с применением электронной вычислительной машины. После этого сравнительно просто на основании матричных элементов последней матрицы вычислить параметры системы (см. табл. 8.36). Возможно применение аналогичного итерационного процесса, сходящегося к измеренным частотам, а не к вычисленным на их основе собственным значениям.

Рейлли и Сволен [2] при расчете методами АВК и АВС для вычисления химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия пользуются выражениями для энергии уровней, а не частот переходов. При этом полу-

чаются более точные значения параметров и легче применить итерационный процесс.

Полный анализ системы АВС включает в себя следующие стадии:

1) Нахождение набора приближенных матричных элементов методом АВК без итераций.

2) Диагонализация пробного гамильтониана $\mathcal{H}'$ с помощью унитарного преобразования U

$$U^{-1}\mathcal{H}'U = \Lambda. \quad (8.168)$$

3) Собственные векторы (столбцы U) следует применить для преобразования матрицы $\Lambda_{\text{эксп}}$, составленной из экспериментально найденных энергий уровней. В результате получаем

$$U\Lambda_{\text{эксп}}U^{-1} = H_{\text{эксп}}, \quad (8.169)$$

где $H_{\text{эксп}}$ — система линейных уравнений, которую необходимо решить для определения более точных значений констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов. Процесс повторяется до тех пор, пока не будут получены согласованные значения. Рейлли и Сволен пользовались лишь диагональными элементами $(H_{\text{эксп}})_{nn}$, но теоретически для отыскания химических сдвигов и констант спинового взаимодействия пригодны все матричные элементы.

Серьезный недостаток рассмотренных выше методов анализа спектров АВС состоит в том, что набор химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, найденный в процессе итераций, не обязательно является единственным, который согласуется с экспериментальным спектром. Фессенден и Уо [56] разработали метод анализа спектров АВС, который позволяет вычислить все возможные наборы параметров, совместимые с экспериментальным спектром. Они использовали некоторые простые свойства гамильтониана, которые существенно уменьшают число варьируемых параметров для системы АВС и в то же время обеспечивают достаточно точное приближение их численных значений. Эти два свойства (см. разд. 8.19.3):

1) инвариантность следа каждой из подматриц;

2) правило суммы интенсивностей.

Особенно полезно второе правило, так как оно позволяет определить относительные знаки трех констант спин-спинового взаимодействия без вычисления собственных значений.

Инвариантность следа подматрицы. Стационарному состоянию системы АВС отвечают восемь энергетических уровней. Если бы систему можно было рассматривать как АРХ (т. е. в пределе $J/\nu_0\delta \rightarrow 0$), то эти восемь энергетических уровней представляли бы собой диагональные матричные элементы четырех подматриц, поскольку все недиагональные элементы были бы равны нулю. Такая система трех ядер имела бы спектр, состоящий из трех квартетов (12 линий) с компонентами равной интенсивности (рис. 82), причем расстояния между линиями удовлетворяли бы правилам интервалов, рассмотренным ранее в разд. 8.15.1. Например,

$$\nu_{41} - \nu_{73} \equiv (H_{11} - H_{44}) - (H_{33} - H_{77}) = \nu_{31} - \nu_{74} = J_{AB},$$

где ν_{41} соответствует частоте перехода $\psi_4 \rightarrow \psi_1$ (при постоянной величине напряженности поля).

При рассмотрении энергетических уровней системы АВС следует принимать во внимание недиагональные элементы и производить диагонализацию матрицы с помощью унитарного преобразования. Такое преобразование не меняет сумму диагональных элементов (след): след имеет одинаковое значение для исходной недиагональной матрицы и для полученной диагонализированной матрицы. Это справедливо также и для подматриц. Будем называть ука-

занное свойство инвариантностью следа матрицы. Отсюда следует, что

$$\left. \begin{aligned} H_{11} = E_1 = -(E_5 + E_6 + E_7) &= -(H_{55} + H_{66} + H_{77}), \\ H_{88} = E_8 = -(E_2 + E_3 + E_4) &= -(H_{22} + H_{33} + H_{44}). \end{aligned} \right\} \quad (8.170)$$

Частоты переходов вычисляют как разность соответствующих энергий уровней

$$\begin{aligned} \nu_{41} - \nu_{73} &\equiv E_1 - E_4 - E_3 + E_7 \equiv \nu_{31} - \nu_{74} \equiv E_1 + E_7 - (E_3 + E_4) = \\ &= -(E_5 + E_6 + E_7) + E_7 + (E_8 + E_2) = (E_2 - E_6) - \\ &\quad - (E_5 - E_8) \equiv \nu_{82} - \nu_{85} \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (8.171)$$

Поэтому правила интервалов, которые соблюдаются для системы АВХ, оказываются справедливыми также и для системы АВС. Однако в последнем случае точное значение J_{AB} уже нельзя найти как разность частот соответствующих пар линий. Следует отметить, что, хотя ни один из повторяющихся в спектре АВС интервалов не отвечает точным значениям J_{AB} и $J_{AC} + J_{BC}$, сумма соответствующих повторяющихся интервалов равна $|J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}|$ с учетом знаков констант спин-спинового взаимодействия. Рассмотрим случай, когда константы J имеют положительные значения: мы можем определить две суммы частот переходов следующим образом:

$$S_1 = \nu_{21} + \nu_{31} + \nu_{41} = 3E_1 - (E_2 + E_3 + E_4) = 3H_{11} + H_{88}, \quad (8.172)$$

$$S_2 = \nu_{85} + \nu_{86} + \nu_{87} = -3H_{88} - H_{11}. \quad (8.173)$$

Разность между S_1 и S_2 отвечает сумме трех констант спин-спинового взаимодействия:

$$S_2 - S_1 = -4(H_{88} + H_{11}) = -2(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC}). \quad (8.174)$$

Это свойство позволяет при решении задачи исключить одну переменную. Сумма $S_1 + S_2$ дает соотношение, включающее три химических сдвига, но это не приводит к дальнейшему упрощению, так как эта сумма зависит от выбранного начала отсчета химических сдвигов:

$$S_2 + S_1 = 2(-H_{88} + H_{11}) = 2(\nu_A + \nu_B + \nu_C).$$

Правило суммы интенсивностей. Применение этого правила часто позволяет правильно выбрать относительные знаки трех констант спин-спинового взаимодействия. Пятнадцать переходов, разрешенных в системе АВС, распадаются на три группы по изменению значения полного спина $I_{\text{полн}}$:

$$\frac{3}{2} \longleftrightarrow \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}; \quad -\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{3}{2}.$$

Было показано [56], что полные интенсивности этих переходов не зависят от силы взаимодействия (т. е. остаются неизменными при переходе от системы АРХ, где $J/\nu_0\delta \rightarrow 0$, к системе АВС, для которой $J/\nu_0\delta \approx 1$). Поэтому, если рассмотреть переходы с частотами ν_{12} , ν_{13} и ν_{14} , которые отвечают группе $\frac{3}{2} \longleftrightarrow \frac{1}{2}$, то оказывается, что сумма интенсивностей g равна 3, если полная интенсивность нормирована на 12:

$$\begin{aligned} (g_{1 \leftarrow 2} + g_{1 \leftarrow 3} + g_{1 \leftarrow 4}) &= 3, \\ \text{или } g(1/2, 3, 4) &= 3. \end{aligned} \quad (8.175)$$

Для двух остальных групп имеем

$$g(8/5, 6, 7) = 3, \quad (8.176)$$

$$g(5, 6, 7/2, 3, 4) = 6. \quad (8.177)$$

Интенсивности комбинационных линий включены в последнюю сумму. Иногда оказывается возможным определить, какие из линий спектра удовлетворяют этим правилам интенсивностей, а это позволяет установить относительные

Таблица 8.39

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИ ВЫЧИСЛЕННЫЕ
ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ ДЛЯ ПРОТОННОГО
СПЕКТРА ЖИДКОГО СТИРОЛА ПРИ ЧАСТОТЕ 40 Мгц [56]

Переход	Частота, гц ^а		Интенсивность	
	экспе- римент	теория	экспе- римент	теория
$\psi_4 \rightarrow \psi_1$	2,60	3,00	0,28	0,51
$\psi_6 \rightarrow \psi_2$	13,50	13,74	0,53	0,64
$\psi_7 \rightarrow \psi_3$	20,78	20,74	0,94	1,12
$\psi_8 \rightarrow \psi_5$	31,78	31,47	1,60	1,70
$\psi_6 \rightarrow \psi_3$	36,87	36,67	0,02	0,02
$\psi_3 \rightarrow \psi_1$	51,23	51,07	1,51	1,19
$\psi_5 \rightarrow \psi_2$	53,05	52,87	1,86	1,65
$\psi_7 \rightarrow \psi_4$	68,68	68,81	0,75	0,70
$\psi_8 \rightarrow \psi_6$	70,60	70,60	0,48	0,48
$\psi_2 \rightarrow \psi_1$	74,15	74,00	1,28	1,30
$\psi_5 \rightarrow \psi_3$	75,96	75,80	1,10	1,05
$\psi_6 \rightarrow \psi_4$	84,41	84,74	0,78	0,81
$\psi_8 \rightarrow \psi_7$	86,05	86,52	0,86	0,82
Среднее отклонение, гц	0,06		0,03	

^а Частоты измерены относительно центра сигнала кольцевых протонов.

знаки трех констант спин-спинового взаимодействия. Применение этого правила к протонному спектру стирола [56], полученному при частоте 40 Мгц (см. табл. 8.39, где приведены экспериментальные и теоретически вычисленные

Таблица 8.40а

ПРИМЕНЕНИЕ ПРАВИЛ СУММ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ
(СМ. УРАВНЕНИЯ 8.175—8.177) ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО
СПЕКТРА ВИНИЛЬНЫХ ПРОТОНОВ СТИРОЛА
ПРИ ЧАСТОТЕ 40 Мгц

Отнесение	$ \Sigma J $	$g(1/2, 3, 4)$	$g(8/5, 6, 7)$	$g(5, 6, 7/2, 3, 4)$
I	30,23	3,07	2,94	5,99
II	26,63	3,24	2,39	6,37
III	18,20	2,82	2,52	6,66
IV	12,83	2,97	3,25	5,78

частоты и относительные интенсивности для этого спектра), позволило из четырех возможных комбинаций относительных знаков констант выбрать одну — с одинаковыми знаками всех трех констант спин-спинового взаимодействия. В табл. 8.40а представлены суммы интенсивностей линий всех трех

групп по $I_{\text{полн}}$ для каждой из четырех комбинаций знаков (см. стр. 351). Видно, что отнесение I удовлетворяет правилу сумм наилучшим образом.

Кастеллано и Уо [59, 60] пользовались правилами инвариантности следа и сумм интенсивностей при анализе спектров типа АВС. В их методе первый шаг заключается в использовании экспериментальных частот для получения всех наборов собственных значений, которые согласуются с исходными частотами. Этот шаг производится на основе правила инвариантности следа матрицы гамильтониана. Применяя правила сумм интенсивностей (см. уравнения 8.175—8.177), можно уже на этой стадии исключить из рассмотрения некоторые

Таблица 8.406
ГРУППИРОВКИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ
АВС [59, 60]

	А	В	С
1	$E_1 \leftarrow E_4$	$E_1 \leftarrow E_3$	$E_1 \leftarrow E_2$
2	$E_2 \leftarrow E_6$	$E_2 \leftarrow E_5$	$E_3 \leftarrow E_5$
3	$E_3 \leftarrow E_7$	$E_4 \leftarrow E_7$	$E_4 \leftarrow E_6$
4	$E_5 \leftarrow E_8$	$E_6 \leftarrow E_8$	$E_7 \leftarrow E_8$
Комб. X	$E_4 \leftarrow E_5$	$E_3 \leftarrow E_6$	$E_2 \leftarrow E_7$

Собственное значение E_1 (гц) отвечает $I_{\text{полн}} = 3/2$;
 E_2 , E_3 и E_4 отвечают $I_{\text{полн}} = 1/2$ и т. д.

из наборов собственных значений. Затем вычисляют химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия, соответствующие оставшимся наборам собственных значений. Часто наборы вычисленных параметров (химических сдвигов и констант взаимодействия) существенно отличаются один от другого, но лишь изредка различие заключается в обращении знаков констант спин-спинового взаимодействия. Рассматриваемый метод позволяет найти все возможные для данного гамильтониана наборы решений. Основное ограничение для применения метода состоит в том, что полное решение требует разделения и измерения частот для большинства линий теоретического спектра. Поэтому системы более сложные, чем АВС, удобнее анализировать с помощью обычных итерационных методов, соблюдая, однако, при этом некоторую осторожность. Теперь мы переходим к описанию детального анализа системы АВС по методу Кастеллано и Уо [59, 60].

Определение собственных значений из экспериментальных частот. Прежде всего мы должны рассмотреть способ, с помощью которого находят многочисленные наборы возможных собственных значений, исходя из экспериментальных частот линий спектра АВС. С этой целью разобьем 15 разрешенных переходов системы АВС на группы, представленные в табл. 8.406. Мы уже знаем, что

$$\left. \begin{aligned} S_2 + S_1 &= 2(\nu_A + \nu_B + \nu_C) = \\ &= \nu_{87} + \nu_{86} + \nu_{85} + \nu_{21} + \nu_{31} + \nu_{41}, \end{aligned} \right\} \quad (8.178)$$

где химические сдвиги и частоты линий измерены относительно одного начала отсчета. Если выбрать начало так, чтобы обе части уравнения (8.178) обращались в нуль (т. е. $\nu_A + \nu_B + \nu_C = 0$), то выражения для диагональных матричных элементов приобретают простой вид (см. табл. 8.41). Кастеллано и Уо, воспользовавшись свойством инвариантности следа матрицы гамильтониана, показали, что при таком выборе начала отсчета выполняются следующие правила.

1. Сумма всех частот линий равна нулю (рассматриваются все 15 линий).

Сумма частот трех комбинационных линий равна нулю.

Сумма частот двенадцати основных линий равна нулю.

Таким образом, начало отсчета можно выбрать до вычисления собственных значений.

2. Для частот группы А-переходов (см. табл. 8.40б) выполняется соотношение

$$\nu(A_1) + \nu(A_4) = \nu(A_2) + \nu(A_3) = -\nu(A_x).$$

Сходные условия соблюдаются для В- и С-переходов. Это свойство позволяет определить частоты экспериментальных линий, если одна или несколько из

Таблица 8.41

БАЗИСНЫЕ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ И МАТРИЧНЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ АВС^а

	АВС	$I_{\text{полн}}$	Диагональные матричные элементы ^б
φ_1	$\alpha\alpha\alpha$	$+\frac{3}{2}$	$H_{11} = \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})$
φ_2	$\alpha\alpha\beta$	$+\frac{1}{2}$	$H_{22} = \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC}) - \nu_C$
φ_3	$\alpha\beta\alpha$	$+\frac{1}{2}$	$H_{33} = \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC}) - \nu_B$
φ_4	$\beta\alpha\alpha$	$+\frac{1}{2}$	$H_{44} = \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC}) - \nu_A$
φ_5	$\alpha\beta\beta$	$-\frac{1}{2}$	$H_{55} = \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC}) + \nu_A$
φ_6	$\beta\alpha\beta$	$-\frac{1}{2}$	$H_{66} = \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC}) + \nu_B$
φ_7	$\beta\beta\alpha$	$-\frac{1}{2}$	$H_{77} = \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC}) + \nu_C$
φ_8	$\beta\beta\beta$	$-\frac{3}{2}$	$H_{88} = \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})$

^а Начало отсчета частот выбрано таким образом, чтобы

$$\nu_A + \nu_B + \nu_C = 0.$$

^б Следующие недиагональные элементы отличаются от нуля:

$$H_{23} = H_{67} = \frac{1}{2} J_{BC}.$$

$$H_{34} = H_{56} = \frac{1}{2} J_{AB}.$$

$$H_{24} = H_{57} = \frac{1}{2} J_{AC}.$$

них исчезающе малы по интенсивности или не разрешены от других линий. Набор линий, удовлетворяющих указанному правилу, называется *группировкой*. Для системы АВС имеется 15 независимых группировок. Поскольку для каждой группировки существует четыре независимые комбинации относительных знаков, то всего имеется 60 различных размещений.

3. Некоторые пары линий разделены одинаковыми интервалами, которые называются *повторяющимися интервалами*:

$$\nu(A_1) - \nu(A_2) = \nu(A_3) - \nu(A_4) = \nu(C_1) - \nu(C_3) = \nu(C_2) - \nu(C_4),$$

$$\nu(A_1) - \nu(A_3) = \nu(A_2) - \nu(A_4) = \nu(B_1) - \nu(B_3) = \nu(B_2) - \nu(B_4),$$

$$\nu(B_1) - \nu(B_2) = \nu(B_3) - \nu(B_4) = \nu(C_1) - \nu(C_2) = \nu(C_3) - \nu(C_4).$$

4. Мерой суммы трех констант спин-спинового взаимодействия является величина

$$E_1 = E_8 = (J_{AB} + J_{AC} + J_{BC})/4 = \varepsilon.$$

5. Среди 64 сумм вида

$$S_{ijk} = \nu(A_i) + \nu(B_j) + \nu(C_k),$$

где $i, j, k = 1, \dots, 4$, имеется 8 сумм, которые встречаются только один раз; они образуют четыре пары, члены которых отличаются обращением знака. Эти 8 величин представляют собой суммы «повторяющихся интервалов» (см. правило 3) с восемью возможными перестановками знаков.

6. Одна пара этих неповторяющихся сумм удовлетворяет уравнению

$$S_{111} = -S_{444} = 4\varepsilon.$$

Правила 1, 2, 3 и 5 могут быть применены к измеренным частотам линий спектра ABC, что позволяет составить таблицу частот линий, соответствующую табл. 8.40б. После этого, пользуясь правилом 6, находят значение E_1 . Это значение, а также табл. 8.40б и составленная соответствующая таблица частот позволяют определить остальные собственные значения. Поскольку обычно таблицу частот линий можно построить несколькими различными способами (причем все они удовлетворяют правилам 1, 2, 3 и 5), то в результате получается целый ряд наборов собственных значений.

Первый шаг в применении этих правил для анализа экспериментального спектра представляет собой выбор повторяющихся интервалов, требуемых правилом 3. Необнаруженным или неразрешенным линиям приписывают значения частот, необходимые для точного выполнения правила 3. После этого подбирается точка начала отсчета, обеспечивающая равенство нулю обеих частей уравнения (8.178). Затем, пользуясь правилом 2 для отождествления комбинационных линий, составляют пробную группировку. После вычисления 64 сумм S_{ijk} производят перестановки в пробной таблице с тем, чтобы правило 6 было удовлетворено каждым из четырех способов, возможных в соответствии с правилом 5. Для каждой из этих перестановок вычисляют набор собственных значений при помощи правила 6 и сопоставления табл. 8.40б с пробной таблицей частот. Остальные наборы собственных значений получают перестановкой индексов у E_2, E_3, E_4 и E_5, E_6, E_7 . В итоге с помощью этого метода находят десять независимых наборов собственных значений.

Кавано [143] разработал способ получения всех 10 наборов собственных значений из одной определенной группировки частот, указанной в табл. 8.40б. Группы А, В и С дают сигналы в виде квартетов, при этом каждая пара квартетов содержит одинаковые по величине интервалы между линиями. Расщепление, общее для групп А и В, обозначается a , для групп А и С — b , для В и С — c .

Если средние частоты групп А, В и С обозначить ν_a, ν_b и ν_c соответственно (имея в виду, что $\nu_a + \nu_b + \nu_c = 0$), то получим

$$\nu(A_1) + \nu(A_4) = \nu(A_2) + \nu(A_3) = -\nu(A_x) = 2\nu_a,$$

$$\nu(B_1) + \nu(B_4) = \nu(B_2) + \nu(B_3) = -\nu(B_x) = 2\nu_b,$$

$$\nu(C_1) + \nu(C_4) = \nu(C_2) + \nu(C_3) = -\nu(C_x) = 2\nu_c.$$

Размещение частот в табл. 8.40б не является единственным, поскольку имеется десять независимых наборов собственных значений. Эти наборы можно образовать следующим образом.

Пусть первый набор (1) имеет вид

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{4}(a+b+c), \\ E_2 &= -v_c + \frac{1}{4}(a-b-c), \\ E_3 &= -v_b + \frac{1}{4}(-a+b-c), \\ E_4 &= -v_a + \frac{1}{4}(-a-b+c), \\ E_5 &= v_c + \frac{1}{4}(a-b-c), \\ E_6 &= v_b + \frac{1}{4}(-a+b-c), \\ E_7 &= v_a + \frac{1}{4}(-a-b+c), \\ E_8 &= \frac{1}{4}(a+b+c) \dots \end{aligned}$$

Для образования второго набора (2) необходимо заменить в наборе (1) a на $-a$;

для образования третьего (3) — заменить в (1) b на $-b$;

для четвертого (4) — заменить в (1) c на $-c$;

для пятого (5) — заменить в (1)

$$\begin{aligned} b &\text{ на } v_b - v_a - \frac{1}{2}(b+c), \\ c &\text{ на } v_b - v_a + \frac{1}{2}(b+c), \\ v_a &\text{ на } \frac{1}{2} \left[-v_c + \frac{1}{2}(b-c) \right], \\ v_b &\text{ на } \frac{1}{2} \left[-v_c - \frac{1}{2}(b-c) \right]; \end{aligned}$$

для шестого (6) — заменить в (5)

$$a \text{ на } -a;$$

для седьмого (7) — заменить в (1)

$$\begin{aligned} a &\text{ на } v_c - v_a - \frac{1}{2}(a+c), \\ c &\text{ на } v_c - v_a + \frac{1}{2}(a+c), \\ v_a &\text{ на } \frac{1}{2} \left[-v_b + \frac{1}{2}(a-c) \right], \\ v_c &\text{ на } \frac{1}{2} \left[-v_b - \frac{1}{2}(a-c) \right]; \end{aligned}$$

для восьмого (8) — заменить в (7)

$$b \text{ на } -b;$$

для девятого (9) — заменить в (1)

$$\begin{aligned} a &\text{ на } v_c - v_b - \frac{1}{2}(a+b), \\ b &\text{ на } v_c - v_b + \frac{1}{2}(a+b), \\ v_b &\text{ на } \frac{1}{2} \left[-v_a + \frac{1}{2}(a-b) \right], \\ v_c &\text{ на } \frac{1}{2} \left[-v_a - \frac{1}{2}(a-b) \right]; \end{aligned}$$

для десятого (10) — заменить в (9)

$$c \text{ на } -c.$$

Этот способ совершенно не зависит от выбора исходной группировки.

Вычисление химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия. Если известны диагональные матричные элементы, то нетрудно вычислить значения химических сдвигов и констант взаимодействия для системы АВС. Рассмотрение табл. 8.41 показывает, что параметры системы можно выразить через значения диагональных элементов следующим образом:

$$\begin{aligned} 2\nu_a &= H_{55} - H_{44}, \\ 2\nu_b &= H_{66} - H_{33}, \\ 2\nu_c &= H_{77} - H_{22}, \\ J_{AB} &= -(H_{33} + H_{44} + H_{55} + H_{66}), \\ J_{AC} &= -(H_{22} + H_{44} + H_{55} + H_{77}), \\ J_{BC} &= -(H_{22} + H_{33} + H_{66} + H_{77}). \end{aligned}$$

Итак, задача сводится к нахождению числовых значений диагональных матричных элементов из экспериментальных собственных значений системы.

Значения двух диагональных матричных элементов уже известны: они равны соответствующим собственным значениям

$$\begin{aligned} H_{11} &= E_{11}, \\ H_{88} &= E_{88}. \end{aligned}$$

Кастеллано и Уо, пользуясь инвариантностью следа матрицы гамильтониана, получили следующие шесть независимых соотношений для остальных матричных элементов:

$$\begin{aligned} H_{22} &= -\frac{1}{3} \{ \epsilon - [(2 - \sqrt{3}) T_+]^{1/2} \cos(\chi - \pi/3) - [(2 + \sqrt{3}) T_-]^{1/2} \cos(\eta - \pi/3) \}, \\ H_{33} &= -\frac{1}{3} \{ \epsilon + [(2 - \sqrt{3}) T_+]^{1/2} \cos \chi + [(2 + \sqrt{3}) T_-]^{1/2} \cos \eta \}, \\ H_{44} &= -\frac{1}{3} \{ \epsilon - [(2 - \sqrt{3}) T_+]^{1/2} \cos(\chi + \pi/3) - [(2 + \sqrt{3}) T_-]^{1/2} \cos(\eta + \pi/3) \}, \\ H_{55} &= -\frac{1}{3} \{ \epsilon + [(2 + \sqrt{3}) T_+]^{1/2} \cos(\chi + \pi/3) + [(2 - \sqrt{3}) T_-]^{1/2} \cos(\eta + \pi/3) \}, \\ H_{66} &= -\frac{1}{3} \{ \epsilon - [(2 + \sqrt{3}) T_+]^{1/2} \cos \chi - [(2 - \sqrt{3}) T_-]^{1/2} \cos \eta \}, \\ H_{77} &= -\frac{1}{3} \{ \epsilon + [(2 + \sqrt{3}) T_+]^{1/2} \cos(\chi - \pi/3) + [(2 - \sqrt{3}) T_-]^{1/2} \cos(\eta - \pi/3) \}, \end{aligned}$$

где углы $\chi = \theta - \varphi$ и $\eta = \theta + \varphi$; через $T_{\pm}$ обозначены выражения

$$T_{\pm} = W_{\mp} (1 + \sqrt{3})/2 + W_{\pm} (1 - \sqrt{3})/2 - 3\epsilon^2.$$

Здесь

$$W_+ = E_2^2 + E_3^2 + E_4^2 \quad \text{и} \quad W_- = E_5^2 + E_6^2 + E_7^2.$$

Следовательно, точное вычисление всех диагональных матричных элементов от H_{22} до H_{77} сводится к нахождению значений θ и φ . Значения этих углов определяются следующим способом.

Введем обозначения

$$\begin{aligned} k &= (T_+/T_-)^{1/2}, \\ Q_{\pm} &= \mp 4 \sqrt{2} \epsilon (T_{\pm}^{1/2}/T_{\mp}) = -k^{\pm 3} Q_{\mp}, \\ N_{\pm} &= R_{\pm} - \epsilon (W_{\mp} - 2W_{\pm} + 9\epsilon^2)/6, \\ R_+ &= E_2 E_3 E_4; \quad R_- = E_5 E_6 E_7, \\ P_{\pm} &= \pm 6 \sqrt{2} [(1 + \sqrt{3}) N_{\mp} + (1 - \sqrt{3}) N_{\pm}] / T_{\pm}^{3/2}. \end{aligned}$$

Кроме того, введем в рассмотрение полином четвертой степени

$$\sum_{n=0}^4 \beta_n \cdot \Phi^n = 0, \quad (8.179)$$

где

$$\begin{aligned} \beta_0 &= 4 [k^2 P_+^2 + k^{-2} P_-^2 - (k + k^{-1})^2], \\ \beta_1 &= 4 [k^2 P_+ Q_- + k^{-2} P_- Q_+ + P_+ P_- + 2 (k + k^{-1})], \\ \beta_2 &= k^2 Q_-^2 + k^{-2} Q_+^2 + 2 (P_+ Q_+ + P_- Q_-) + (k + k^{-1})^2 - 4, \\ \beta_3 &= Q_+ Q_- - 2 (k + k^{-1}), \\ \beta_4 &= 1. \end{aligned}$$

Точное решение этого уравнения можно получить по методу Феррари. Другим способом решения уравнения является метод последовательного приближения. Углы θ и φ выражаются через один из корней уравнения (8.179) следующим образом:

$$\Phi = -2 \cos 2\varphi,$$

$$\sin 3\theta = -\frac{(Q_- - Q_+) \Phi^2 + \lambda \Phi + \mu}{4 \sin \varphi (k + k^{-1} - \Phi)^2},$$

где

$$\lambda = 2 (P_+ - P_-) + (k^{-2} + 2k^{-1} - 1) Q_+ - (k^2 + 2k - 1) Q_-$$

и

$$\mu = 2 (k^{-2} + 2k^{-1} - 1) P_- - 2 (k^2 + 2k - 1) P_+.$$

Рассмотренный выше метод Кастеллано и Уо приводит к действительным значениям химических сдвигов и констант взаимодействия только при условии, что $T_{\pm} > 0$, а χ и η — действительные числа.

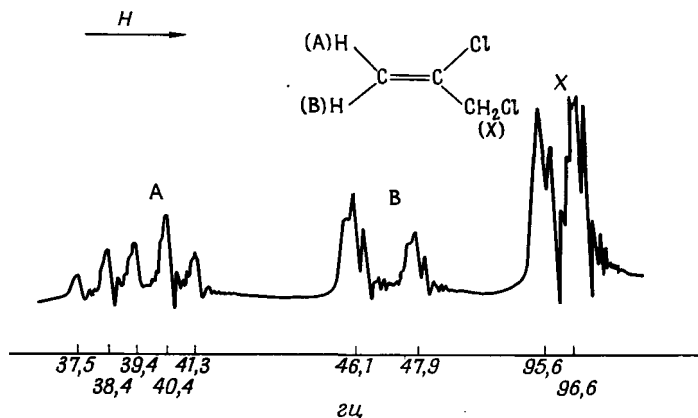
Последняя стадия анализа заключается в применении правила суммы интенсивностей для установления правильного набора параметров, отвечающего исследуемой молекуле.

Для некоторых молекул окончательный выбор относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия бывает трудно сделать из-за того, что вычисленные интенсивности линий для разных комбинаций знаков оказываются в силу случайных причин весьма близкими по величине. Тогда для облегчения выбора применяют эмпирические данные, полученные для молекул аналогичного строения. Например, ряд исследователей [45, 59, 61] обнаружили линейное соотношение между суммой трех АВС-констант спин-спинового взаимодействия протонов винильной группы и электроотрицательностью (по Полингу) заместителя (см. рис. 10.16). Это соотношение при анализе системы АВС позволяет исключить из рассмотрения многие из возможных наборов параметров. При анализе спектра протонного резонанса тетравинилсилана [61] для найденных наборов собственных значений были вычислены десять следующих значений суммы трех констант ΣJ : 9,5; 10,7; 18,3; 20,1; 25,7; 38,5; 45,9; 47,9; 55,3; 84,3 *гц*. Рассмотрение рис. 10.16 показывает, что если названное соотношение соблюдается, то единственно возможным значением ΣJ , согласующимся с электроотрицательностью атома кремния, является $\Sigma J = 38,5$ *гц*. Следовательно, в дальнейшем анализе надо принимать во внимание лишь такие наборы собственных значений, которые приводят к константам спин-спинового взаимодействия, удовлетворяющим этому условию. В ряде случаев, когда спектр протонного резонанса согласуется с несколькими наборами параметров, можно найти значения констант взаимодействия с помощью спектра спутников, возникающих благодаря спин-спиновому взаимодействию C^{13} — H [142]. Этот способ был успешно применен при анализе спектров тетравинилсилана и акрилонитрила.

Метод анализа спектра АВС, предложенный Суданшу. Суданшу [62] сообщил о точном методе решения задачи для системы АВС с применением метода Зальтцера [63] для решения кубических уравнений, соответствующих каждому из определителей (3×3); он произвел также оценку ширины линий всех компонент спектра АВС.

8.15.5. Четырехспиновая система ABX_2

Анализ системы ABX_2 применяют для спектров ЯМР молекул, содержащих два магнитно неэквивалентных ядра А и В, которые сильно взаимодействуют между собой, и два магнитно эквивалентных ядра Х. Сигналы ядер



Р и с. 8.23. Спектр протонного резонанса (типа ABX_2) неразбавленного 2,3-дихлорпропена-1 при частоте 40 Мгц. Частоты линий измерены относительно сигнала бензола (внешний эталон) [65].

Х отделены от сигналов ядер А и В химическим сдвигом, во много раз превосходящим имеющиеся в системе константы спин-спинового взаимодействия. Типичными примерами систем ABX_2 могут служить протоны в 2,3-дихлорпропене-1 [64], 2,3-дибромпропене-1 [18], а также в *цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропене-1 [64, 65] (см. рис. 8.23).

Спектр ABX_2 характеризуется тремя резонансными частотами и тремя константами взаимодействия: ν_A , ν_B , ν_X и J_{AB} , J_{AX} , J_{BX} . При анализе спектра ABX_2 можно найти относительные знаки J_{BX} и J_{AX} (но не J_{AB}).

Волновые функции системы составляются из набора симметризованных мультипликативных функций, который представлен в табл. 8.42. В этой же таблице приведены диагональные матричные элементы гамильтониана. Из недиагональных элементов отличаются от нуля следующие:

$$\langle \Psi_4 | \mathcal{H} | \Psi_5 \rangle = \frac{1}{2} J_{AB},$$

$$\langle \Psi_7 | \mathcal{H} | \Psi_8 \rangle = \frac{1}{2} J_{AB},$$

$$\langle \Psi_{10} | \mathcal{H} | \Psi_{11} \rangle = \frac{1}{2} J_{AB},$$

$$\langle \Psi_{12} | \mathcal{H} | \Psi_{13} \rangle = \frac{1}{2} J_{AB}.$$

Волновые функции стационарного состояния, не входящие в ненулевые недиагональные элементы, представляют собой несмешанные симметризованные спиновые функции: $\psi_1 = \varphi_1$; $\psi_2 = \varphi_2$; $\psi_3 = \varphi_3$; $\psi_6 = \varphi_6$ и т. д.

Таблица 8.42

БАЗИСНЫЕ МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ И ДИАГОНАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ГАМИЛЬТониАНА ДЛЯ СИСТЕМЫ АВХ₂

	Функция	Полный спин	Симметрия	Обозначение	Диагональные элементы ^a
φ_1	$\alpha\alpha\alpha\alpha$	2	s	s_2	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B + 2\nu_X) + \frac{1}{4}J_{AB} + d$
φ_2	$\alpha\alpha \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	1	a	a_1	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{4}J_{AB}$
φ_3	$\alpha\alpha \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	1	s	$1s_1$	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{4}J_{AB}$
φ_4	$\beta\alpha\alpha\alpha$	1	s	$2s_1$	$\frac{1}{2}(-\nu_A + \nu_B + 2\nu_X) + \frac{1}{4}J_{AB} - b$
φ_5	$\alpha\beta\alpha\alpha$	1	s	$3s_1$	$\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B + 2\nu_X) - \frac{1}{4}J_{AB} - b$
φ_6	$\alpha\alpha\beta\beta$	0	s	$1s_0$	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B - 2\nu_X) + \frac{1}{4}J_{AB} - d$
φ_7	$\alpha\beta \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	0	s	$2s_0$	$\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B) - \frac{1}{4}J_{AB}$
φ_8	$\beta\alpha \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	0	s	$3s_0$	$\frac{1}{2}(-\nu_A + \nu_B) - \frac{1}{4}J_{AB}$
φ_9	$\beta\beta\alpha\alpha$	0	s	$4s_0$	$\frac{1}{2}(-\nu_A - \nu_B + 2\nu_X) + \frac{1}{4}J_{AB} - d$
φ_{10}	$\alpha\beta \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	0	a	$1a_0$	$\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B) - \frac{1}{4}J_{AB}$
φ_{11}	$\beta\alpha \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	0	a	$2a_0$	$\frac{1}{2}(-\nu_A + \nu_B) - \frac{1}{4}J_{AB}$
φ_{12}	$\alpha\beta\beta\beta$	-1	s	$1s_{-1}$	$\frac{1}{2}(\nu_A - \nu_B - 2\nu_X) - \frac{1}{4}J_{AB} - b$
φ_{13}	$\beta\alpha\beta\beta$	-1	s	$2s_{-1}$	$\frac{1}{2}(-\nu_A + \nu_B - 2\nu_X) - \frac{1}{4}J_{AB} + b$
φ_{14}	$\beta\beta \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	-1	s	$3s_{-1}$	$\frac{1}{2}(-\nu_A - \nu_B) + \frac{1}{4}J_{AB}$
φ_{15}	$\beta\beta \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	-1	a	a_{-1}	$\frac{1}{2}(-\nu_A - \nu_B) + \frac{1}{4}J_{AB}$
φ_{16}	$\beta\beta\beta\beta$	-2	s	s_{-2}	$\frac{1}{2}(-\nu_A - \nu_B - 2\nu_X) + \frac{1}{4}J_{AB} + d$

$$b = \frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX}); \quad d = \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX}).$$

^a Значения J_{XX} не включены в число диагональных элементов, так как они не оказывают влияния на энергии переходов.

В табл. 8.43 и 8.44 приняты для сокращения следующие обозначения:

$$D_1 = \frac{\nu_0}{2}(\sigma_A - \sigma_B) - b = -\frac{1}{2}\nu_0\delta_{AB} - b,$$

$$C_1 = \left(D_1^2 + \frac{1}{4}J_{AB}^2\right)^{1/2},$$

$$D_2 = \frac{\nu_0}{2}(\sigma_A - \sigma_B) = -\frac{1}{2}\nu_0\delta_{AB},$$

$$\begin{aligned}
 C_2 &= \left(D_2^2 + \frac{1}{4} J_{AB}^2 \right)^{1/2}, \\
 D_3 &= \frac{\nu_0}{2} (\sigma_A - \sigma_B) + b = -\frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} + b, \\
 C_3 &= \left(D_3^2 + \frac{1}{4} J_{AB}^2 \right)^{1/2}, \\
 \cos \theta_i \sin \theta_i &= \frac{1}{4} J_{AB} / C_i, \\
 \cos^2 \theta_i &= \frac{1}{2} (D_i / C_i + 1), \quad \text{где } i = 1, 2, 3, \\
 \delta_{AB} &= \sigma_B - \sigma_A.
 \end{aligned}$$

Выражениями, содержащими J_{AX} и J_{BX} , можно пренебречь вследствие малости этих констант в сравнении с $\nu_0 \delta_{AX}$ и $\nu_0 \delta_{BX}$ соответственно. Диагональные матричные элементы для всех функций, кроме φ_4 , φ_5 , φ_7 , φ_8 , φ_{10} , φ_{11} ,

Таблица 8.43

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГИЙ УРОВНЕЙ
И ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ СИСТЕМЫ ABX_2

	Собственная функция	Собственное значение
ψ_4	$\cos \theta_1 \varphi_4 + \sin \theta_1 \varphi_5$	$\nu_X + C_1 - \frac{1}{4} J_{AB}$
ψ_5	$-\sin \theta_1 \varphi_4 + \cos \theta_1 \varphi_5$	$\nu_X - C_1 - \frac{1}{4} J_{AB}$
ψ_7	$\cos \theta_1 \varphi_7 + \sin \theta_1 \varphi_8$	$C_2 - \frac{1}{4} J_{AB}$
ψ_8	$-\sin \theta_1 \varphi_7 + \cos \theta_1 \varphi_8$	$-C_2 - \frac{1}{4} J_{AB}$
ψ_{10}	$\cos \theta_2 \varphi_{10} + \sin \theta_2 \varphi_{11}$	$C_2 - \frac{1}{4} J_{AB}$
ψ_{11}	$-\sin \theta_2 \varphi_{10} + \cos \theta_2 \varphi_{11}$	$-C_2 - \frac{1}{4} J_{AB}$
ψ_{12}	$\cos \theta_3 \varphi_{12} + \sin \theta_3 \varphi_{13}$	$-\nu_X + C_3 - \frac{1}{4} J_{AB}$
ψ_{13}	$-\sin \theta_3 \varphi_{12} + \cos \theta_3 \varphi_{13}$	$-\nu_X - C_3 - \frac{1}{4} J_{AB}$

ψ_{12} и ψ_{13} , представляют собой собственные значения системы. Другие собственные значения, вычисленные для смешанных волновых функций, приведены в табл. 8.43. В табл. 8.44 представлены энергии и относительные интенсивности переходов для системы ABX_2 . Всего имеется 28 разрешенных переходов, двенадцать из которых — дважды вырождены. Для системы ABX_2 пользуются новыми обозначениями спиновых функций. Для указания, является ли симметризованная спиновая функция симметричной или антисимметричной относительно операции отражения в плоскости симметрии системы, применяют символы s и a . Нижний индекс отвечает I_z -компоненте полного спина системы; например, s_0 обозначает симметричную спиновую функцию со значением $I_z = 0$. Если имеются две спиновые функции одинаковой симметрии и с одним и тем же значением I_z , то их различают с помощью номеров, стоящих перед символом функции, т. е. $1s_0$, $2s_0$, $3s_0$, $4s_0$. Если симметризованные спиновые функции не являются волновыми функциями стационарного состояния, то

смешанные функции, которые отвечают стационарным состояниям, обозначают теми же символами, но со штрихами: например, $3s'_0$, $1a'_0$, $2a'_0$ и т. д.

Для соотношения наблюдаемых линий и энергетических переходов системы удобно приравнять величины K и L нулю (разность $(L - K)$ не влияет

Таблица 8.44

ЭНЕРГИИ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ ABX_2

Номер линий	Переход	Отнесе- ние	Энергия ^a	Относительная интенсивность
1	$\psi_{16} \rightarrow \psi_{13}$	A	$K - C_3 - \frac{1}{2} J_{AB} - d$	$1 - \frac{1}{2} J_{AB}/C_3$
2	$\psi_{12} \rightarrow \psi_6$	A	$K - C_3 + \frac{1}{2} J_{AB} - d$	$1 + \frac{1}{2} J_{AB}/C_3$
3 {	$\psi_{15} \rightarrow \psi_{11}$	}	$K - C_2 - \frac{1}{2} J_{AB}$	$2 - J_{AB}/C_2$
4 {	$\psi_{14} \rightarrow \psi_8$			
5 {	$\psi_{10} \rightarrow \psi_2$	}	$K - C_2 + \frac{1}{2} J_{AB}$	$2 + J_{AB}/C_2$
6 {	$\psi_7 \rightarrow \psi_3$			
7	$\psi_9 \rightarrow \psi_5$	A	$K - C_1 - \frac{1}{2} J_{AB} + d$	$1 - \frac{1}{2} J_{AB}/C_1$
8	$\psi_4 \rightarrow \psi_1$	A	$K - C_1 + \frac{1}{2} J_{AB} + d$	$1 + \frac{1}{2} J_{AB}/C_1$
9	$\psi_{16} \rightarrow \psi_{12}$	B	$K + C_3 - \frac{1}{2} J_{AB} - d$	$1 + \frac{1}{2} J_{AB}/C_3$
10	$\psi_{13} \rightarrow \psi_6$	B	$K + C_3 + \frac{1}{2} J_{AB} - d$	$1 - \frac{1}{2} J_{AB}/C_3$
11 {	$\psi_{15} \rightarrow \psi_{10}$	}	$K + C_2 - \frac{1}{2} J_{AB}$	$2 + J_{AB}/C_2$
12 {	$\psi_{14} \rightarrow \psi_7$			
13 {	$\psi_{11} \rightarrow \psi_2$	}	$K + C_2 + \frac{1}{2} J_{AB}$	$2 - J_{AB}/C_2$
14 {	$\psi_8 \rightarrow \psi_3$			
15	$\psi_9 \rightarrow \psi_4$	B	$K + C_1 - \frac{1}{2} J_{AB} + d$	$1 + \frac{1}{2} J_{AB}/C_1$
16	$\psi_5 \rightarrow \psi_1$	B	$K + C_1 + \frac{1}{2} J_{AB} + d$	$1 - \frac{1}{2} J_{AB}/C_1$
17	$\psi_{12} \rightarrow \psi_8$	Комб.	$L - C_3 - C_2$	$1 - N$
18	$\psi_7 \rightarrow \psi_5$	X	$L - C_3 - C_1$	$1 - M$
19 {	$\psi_{16} \rightarrow \psi_{14}$	}	$L - d$	4
20 {	$\psi_{14} \rightarrow \psi_9$			
21	$\psi_{12} \rightarrow \psi_7$	X	$L - C_3 + C_2$	$1 + N$
22	$\psi_7 \rightarrow \psi_4$	Комб.	$L - C_2 + C_1$	$1 + M$
23	$\psi_8 \rightarrow \psi_5$	Комб.	$L + C_2 - C_1$	$1 + M$
24	$\psi_{13} \rightarrow \psi_8$	X	$L + C_3 - C_2$	$1 + N$
25 {	$\psi_6 \rightarrow \psi_3$	}	$L + d$	4
26 {	$\psi_3 \rightarrow \psi_1$			
27	$\psi_8 \rightarrow \psi_4$	X	$L + C_2 + C_1$	$1 - M$
28	$\psi_{13} \rightarrow \psi_7$	Комб.	$L + C_3 + C_2$	$1 - N$

$$^a K = \frac{1}{2} (v_A + v_B);$$

$$M = \frac{D_2 D_1 + \frac{1}{4} J_{AB}^2}{C_2 C_1};$$

$$L = v_X;$$

$$N = \frac{D_2 D_3 + \frac{1}{4} J_{AB}^2}{C_2 C_3}.$$

на вид спектра ABX_2]. Переходы 3 и 4 для ядер A, а также переходы 9 и 10 для ядер B образуют спектр типа AB, который не зависит от наличия двух ядер X. Если удастся найти линии в спектре, отвечающие этим переходам, то нетрудно вычислить возможные значения K , $v_0 \delta_{AB}$ и J_{AB} . Из полностью

симметричного спектра для ядер X_2 находят значения L и d с помощью пробных отнесений наиболее интенсивных линий (переходы 15 и 20). Если полученные значения $\nu_0\delta_{AB}$, J_{AB} и d оказываются допустимыми, то можно найти b , построив график зависимости этого параметра от $(C_2 - C_1)$ и $(C_3 - C_1)$. Выбирается такое значение b , которое отвечает наилучшему совпадению значений $(C_2 - C_1)$ и $(C_3 - C_1)$ с наблюдаемыми частотами линий, предварительно отнесенными к переходам 16, 17, 18 и 19. Наконец, пользуясь набором вычисленных параметров, строят теоретический спектр и сравнивают его с экспериментальным.

8.15.6. Четырехспиновая система ABC_2

Ранее рассмотренные ди- и тризамещенные пропены [18, 64, 65] лишь приближенно являются системами ABX_2 . Чтобы получить точные значения параметров этих спектров, необходимо выполнить полный анализ системы ABC_2 . При благоприятных обстоятельствах такой анализ дает знаки всех трех констант спин-спинового взаимодействия.

В системе ABC_2 существует 34 возможных перехода, шесть из которых — слабые комбинационные переходы с участием ядер C . В системе ABX_2 эти шесть переходов имеют нулевую интенсивность. Спинные функции и диагональные элементы остаются такими же, как для системы ABX_2 (см. табл. 8.42). В системе ABC_2 нельзя более пренебрегать недиагональными элементами с J_{AC} и J_{BC} . Все недиагональные элементы приведены в табл. 8.45. Явные

Таблица 8.45

НЕДИАГОНАЛЬНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ ABC_2

$\langle \varphi_3 \mathcal{H} \varphi_4 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} J_{AC}$	$\langle \varphi_6 \mathcal{H} \varphi_9 \rangle = 0$
$\langle \varphi_4 \mathcal{H} \varphi_5 \rangle = \frac{1}{2} J_{AB}$	$\langle \varphi_{10} \mathcal{H} \varphi_{11} \rangle = \frac{1}{2} J_{AB}$
$\langle \varphi_3 \mathcal{H} \varphi_5 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} J_{BC}$	$\langle \varphi_{12} \mathcal{H} \varphi_{13} \rangle = \frac{1}{2} J_{AB}$
$\langle \varphi_6 \mathcal{H} \varphi_7 \rangle = \langle \varphi_8 \mathcal{H} \varphi_9 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} J_{BC}$	$\langle \varphi_{13} \mathcal{H} \varphi_{14} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} J_{BC}$
$\langle \varphi_7 \mathcal{H} \varphi_8 \rangle = \frac{1}{2} J_{AB}$	$\langle \varphi_{12} \mathcal{H} \varphi_{14} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} J_{AC}$
$\langle \varphi_6 \mathcal{H} \varphi_8 \rangle = \langle \varphi_7 \mathcal{H} \varphi_9 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} J_{AC}$	

алгебраические выражения для собственных значений написать невозможно, поэтому применяют итерационный метод, подбирая исходные значения матричных элементов до тех пор, пока не будет получено решение характеристического уравнения, согласующееся с наблюдаемыми собственными значениями [138]. Для этой цели пользуются электронными вычислительными машинами [64]. Мортимер [65] провел анализ спектров протонного резонанса *цис*- и *транс*-2,3-дихлорпропена-1, а также ряда других дизамещенных пропенов, рассматривая их как системы ABX_2 со слабым возмущением.

8.15.7. Шестиспиновая система A_3B_2C

Система A_3B_2C часто встречается в этильных производных, например в этилмеркаптane, этилацетилene. Анализ этой системы значительно сложнее, чем системы A_3B_2X , так как факторизация векового уравнения приводит

Таблица 8.46^aМАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ A_3B_2C

I_z	Со- стоя- ние	Диагональные элементы	Недиагональные элементы, отличные от нуля
3	QTD	$H_{11} = -3v_A + \frac{3}{2}v_0\delta_{AB} + \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} + \frac{3}{2}J_{AB} +$ $+\frac{3}{4}J_{AC} + \frac{1}{2}J_{BC}$	Нет
2	QTD	$H_{11} = -2v_A + \frac{1}{2}v_0\delta_{AB} - \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} + \frac{3}{2}J_{AB} -$ $-\frac{3}{4}J_{AC} - \frac{1}{2}J_{BC}$ $H_{22} = -2v_A + \frac{1}{2}v_0\delta_{AB} + \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} + \frac{3}{4}J_{AC}$ $H_{33} = -2v_A + \frac{3}{2}v_0\delta_{AB} + \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} + \frac{1}{2}J_{AB} +$ $+\frac{1}{4}J_{AC} + \frac{1}{2}J_{BC}$	$H_{12} = H_{21} = \frac{1}{2}\sqrt{2}J_{BC}$ $H_{13} = H_{31} = \frac{1}{2}\sqrt{3}J_{AC}$ $H_{23} = H_{32} = \frac{1}{2}\sqrt{6}J_{AB}$
1	QTD	$H_{11} = -v_A + \frac{1}{2}v_0\delta_{AB} + \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} - \frac{3}{2}J_{AB} +$ $+\frac{3}{4}J_{AC} - \frac{1}{2}J_{BC}$ $H_{22} = -v_A + \frac{1}{2}v_0\delta_{AB} + \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} + \frac{1}{4}J_{AC}$ $H_{33} = -v_A + \frac{3}{2}v_0\delta_{AB} + \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} - \frac{1}{2}J_{AB} -$ $-\frac{1}{4}J_{AC} + \frac{1}{2}J_{BC}$ $H_{44} = -v_A - \frac{1}{2}v_0\delta_{AB} - \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} - \frac{3}{4}J_{AC}$ $H_{55} = -v_A + \frac{1}{2}v_0\delta_{AB} - \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} + \frac{1}{2}J_{AB} -$ $-\frac{1}{4}J_{AC} - \frac{1}{2}J_{BC}$	$H_{12} = H_{21} = H_{45} = H_{54} =$ $= \frac{1}{2}\sqrt{6}J_{AB}$ $H_{14} = H_{41} = H_{25} = H_{52} =$ $= \frac{1}{2}\sqrt{2}J_{AB}$ $H_{23} = H_{32} = \sqrt{2}J_{AB}$ $H_{24} = H_{42} = \frac{1}{2}\sqrt{3}J_{AC}$ $H_{35} = H_{53} = J_{AC}$
0	QTD	$H_{11} = -\frac{1}{2}v_0\delta_{AB} + \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} - \frac{1}{2}J_{AB} + \frac{1}{4}J_{AC} -$ $-\frac{1}{2}J_{BC}$ $H_{22} = \frac{1}{2}v_0\delta_{AB} + \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} - \frac{1}{4}J_{AC}$ $H_{33} = \frac{3}{2}v_0\delta_{AB} + \frac{1}{2}v_0\delta_{BC} - \frac{3}{2}J_{AB} - \frac{3}{4}J_{AC} +$ $+\frac{1}{2}J_{BC}$	$H_{12} = H_{21} = H_{56} = H_{65} =$ $= \sqrt{2}J_{AB}$ $H_{14} = H_{41} = H_{36} = H_{63} =$ $= \frac{1}{2}\sqrt{3}J_{AC}$

I_z	Со- стоя- ние	Диагональные элементы	Недиагональные элементы, отличные от нуля
0	QTD	$H_{44} = \frac{3}{2} \nu_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{3}{2} J_{AB} - \frac{3}{4} J_{AC} + \frac{1}{2} J_{BC}$ $H_{55} = -\frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{4} J_{AC}$ $H_{66} = \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{2} J_{AB} + \frac{1}{4} J_{AC} - \frac{1}{2} J_{BC}$	$H_{15} = H_{51} = H_{28} = H_{82} = \frac{1}{2} \sqrt{2} J_{BC}$ $H_{23} = H_{32} = H_{45} = H_{54} = \frac{1}{2} \sqrt{6} J_{AB}$ $H_{25} = H_{52} = J_{AC}$
2	QSD	$H_{11} = -2\nu_A + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{3}{4} J_{AC}$	Нет
1	QSD	$H_{11} = -\nu_A - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{3}{4} J_{AC}$ $H_{22} = -\nu_A + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} + \frac{1}{4} J_{AC}$	$H_{12} = H_{21} = \frac{1}{2} \sqrt{3} J_{AC}$
0	QSD	$H_{11} = -\frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{4} J_{AC}$ $H_{22} = \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{4} J_{AC}$	$H_{12} = H_{21} = J_{AC}$
2	DTD	$H_{11} = -2\nu_A + \frac{3}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} + \frac{1}{2} J_{AB} + \frac{1}{4} J_{AC} + \frac{1}{2} J_{BC}$	Нет
1	DTD	$H_{11} = -\nu_A + \frac{3}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{2} J_{AB} - \frac{1}{4} J_{AC} + \frac{1}{2} J_{BC}$ $H_{22} = -\nu_A + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} + \frac{1}{2} J_{AB} - \frac{1}{4} J_{AC} - \frac{1}{2} J_{BC}$ $H_{33} = -\nu_A + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} + \frac{1}{4} J_{AC}$	$H_{12} = H_{21} = \frac{1}{2} J_{AC}$ $H_{13} = H_{31} = \frac{1}{2} \sqrt{2} J_{AB}$ $H_{23} = H_{32} = \frac{1}{2} \sqrt{2} J_{BC}$
0	DTD	$H_{11} = \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{2} J_{AB} + \frac{1}{4} J_{AC} - \frac{1}{2} J_{BC}$ $H_{22} = \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{4} J_{AC}$	$H_{12} = H_{21} = H_{34} = H_{43} = \frac{1}{2} \sqrt{2} J_{BC}$

Продолжение табл. 8.46

I_z	Со- стоя- ние	Диагональные элементы	Недиагональные элементы, отличные от нуля
0	DTD	$H_{33} = -\frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{4} J_{AC}$ $H_{44} = -\frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{2} J_{AB} + \frac{1}{4} J_{AC} - \frac{1}{2} J_{BC}$	$H_{13} = H_{31} = H_{24} = H_{42} = \frac{1}{2} \sqrt{2} J_{AB}$ $H_{23} = H_{32} = \frac{1}{2} J_{AC}$
1	DSD	$H_{11} = -\nu_A + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} + \frac{1}{4} J_{AC}$	Нет
0	DSD	$H_{11} = \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} + \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{4} J_{AC}$ $H_{22} = -\frac{1}{2} \nu_0 \delta_{AB} - \frac{1}{2} \nu_0 \delta_{BC} - \frac{1}{4} J_{AC}$	$H_{12} = H_{21} = \frac{1}{2} J_{AC}$

^a Состояния DTD и DSD являются дважды вырожденными, поэтому относительные интенсивности переходов между уровнями этих состояний следует удвоить.

к уравнению шестой степени. Нарасимхан и Роджерс [66] провели полный анализ системы A_3B_2C ; результаты их вычислений матричных элементов подматриц «сложных частиц» приведены в табл. 8.46. Собственные значения и собственные векторы получают из этих подматриц численными методами.

8.16. Спектры, характеризуемые четырьмя константами спин-спинового взаимодействия

8.16.1. Четырехспиновая система $AA'XX'$

В общем случае четырехспиновая система характеризуется шестью константами спин-спинового взаимодействия, однако симметрия молекулы может привести к уменьшению числа независимых констант.

Мак-Коннел, Мак-Лин и Рейлли [14] интерпретировали спектры ЯМР- H^1 и $-F^{19}$ 1,1-дифторэтилена $\begin{array}{c} F \quad \quad H \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = C \\ \diagup \quad \diagdown \\ F \quad \quad H \end{array}$, рассматривая систему $AA'XX'$.

В системе $AA'XX'$ все четыре ядра магнитно неэквивалентны и образуют две пары симметрически эквивалентных ядер, сигналы которых разделены химическим сдвигом, во много раз превышающим константы спин-спинового взаимодействия в системе. Для расчета спектра $AA'XX'$ необходимо знание частот ν_A и ν_X , а также четырех констант взаимодействия $J_{AA'}$, $J_{XX'}$, J_{AX} и $J_{AX'}$. Эти параметры схематически показаны на рис. 8.24.

Гамильтониан рассматриваемой системы имеет вид

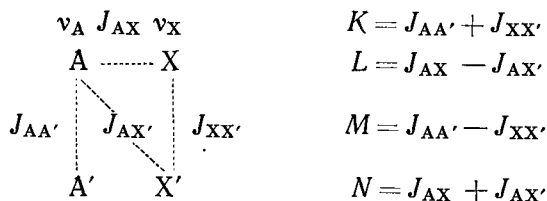
$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \gamma_A H_A [I_z(A) + I_z(A')] + \gamma_X H_X [I_z(X) + I_z(X')] + \\ & + J_{AX} I(A) I(X) + J_{AX'} I(A) I(X') + J_{A'X} I(A') I(X) + \\ & + J_{A'X'} I(A') I(X') + J_{AA'} I(A) I(A') + J_{XX'} I(X) I(X') \end{aligned}$$

где вследствие симметрии системы

$$J_{AX} = J_{A'X'},$$

$$J_{AX'} = J_{A'X}.$$

Соответствующие системе $AA'XX'$ симметризованные спиновые функции и матричные элементы гамильтониана приведены в табл. 8.47. Вековой определитель, соответствующий матрице гамильтониана, распадается на два (1×1) ,



Р и с. 8.24. Резонансные частоты и константы спин-спинового взаимодействия для системы $AA'XX'$.

пять (2×2) и один (4×4) определители. Дальнейшая факторизация происходит при условии, что некоторыми из недиагональных элементов (включающими J_{AX} и $J_{AX'}$) можно пренебречь вследствие их малости в сравнении с $\nu_0 \delta_{AX}$. В этом случае матрица распадается на двенадцать (1×1) и две (2×2) подматрицы. Поэтому смешиванию подвергаются только базисные спиновые функции ψ_6 и ψ_7 , а также ψ_{13} и ψ_{14} . Остальные симметризованные спиновые функции, приведенные в табл. 8.47, являются волновыми функциями стационарного состояния. Смешанные волновые функции и соответствующие им уровни энергии определяются решением подопределителей (2×2) . Другие уровни энергии представляют собой невозмущенные диагональные элементы матрицы. Частоты и относительные интенсивности разрешенных переходов вычисляются в аналитическом виде; соответствующие выражения представлены в табл. 8.48. Достаточно рассмотреть только А-переходы, поскольку Х-часть спектра идентична А-части. В каждой половине спектра имеется 12 разрешенных переходов (всего 24), но четыре из них дважды вырождены, поэтому наблюдаются только 10 отдельных линий (всего 20), как показано, например, на рис. 8.25.

Внимательное рассмотрение табл. 8.48 показывает, что А-часть спектра системы $AA'XX'$ всегда содержит:

1) две интенсивные линии (переходы 1, 2 и 3, 4), разделенные интервалом $N = J_{AX} + J_{AX'}$, середина которого совпадает с резонансной частотой $\nu_0 \delta_A$ ядер А;

2) две пары симметричных квартетов (переходы 5, 6, 7, 8 и 9, 10, 11, 12).

Центры этих квартетов совпадают с резонансной частотой ядер А; ближайшие к центру спектра компоненты каждого квартета имеют наибольшую интенсивность. На рис. 8.25 изображен типичный теоретический спектр А-переходов в системе $AA'XX'$.

Интенсивные линии 1, 2 и 3, 4 соответствуют вырожденным парам переходов и содержат половину интенсивности всего мультиплета.

Мак-Коннел, Мак-Лин и Рейлли [14] изучили спектры ЯМР- F^{19} и- H^1 1,1-дифторэтилена (см. рис. 8.26 и 8.27). В каждом спектре им удалось наблюдать лишь восемь из десяти возможных линий. Спектр F^{19} состоит из четырех интенсивных линий и четырех более слабых компонент. Переходы 6 и 9, а также переходы 7 и 12 были отнесены двум центральным линиям из четырех интенсивных внутренних пиков, а две остальные линии — переходам 1, 2 и 3, 4. Четыре других перехода отнесены в соответствии с рис. 8.26. Такое отнесение привело

к следующему набору параметров для этой молекулы:

$$J_{AA'} = J_{HH'} \approx 4 \text{ гц},$$

$$J_{XX'} = J_{FF'} = 37 \text{ гц},$$

$$J_{AX} = J_{HF}^{чис} \approx 1 \text{ гц},$$

$$J_{AX'} = J_{HF}^{транс} = 34 \text{ гц}$$

(более поздние измерения [140] показали, что эти значения равны 4,8; 36,4; $\pm 0,7$; $\pm 33,9$ гц соответственно). При этом было предположено, что $J_{HF}^{транс} > J_{HF}^{чис}$; затем удалось подтвердить справедливость этого предположения

Таблица 8.47

СИММЕТРИЗОВАННЫЕ СПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ И МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
ДЛЯ СИСТЕМЫ $AA'XX'$

Функ- ция	A	X	Обозна- чение	Диагональные элементы ^а	Недиагональные элементы
φ_1	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha$	s_2	$\nu_A + \nu_B + \frac{1}{2} N$	$\left. \begin{aligned} &\langle \varphi_6 \mathcal{H} \varphi_7 \rangle = -\frac{1}{2} L \\ &\langle \varphi_{13} \mathcal{H} \varphi_{14} \rangle = -\frac{1}{2} L \end{aligned} \right\}$
φ_2	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\alpha\alpha$	$1s_1$	ν_B	
φ_3	$\alpha\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$2s_1$	ν_A	
φ_4	$\beta\beta$	$\alpha\alpha$	$1s_0$	$-\nu_A + \nu_B - \frac{1}{2} N$	
φ_5	$\alpha\alpha$	$\beta\beta$	$2s_0$	$\nu_A - \nu_B - \frac{1}{2} N$	
φ_6	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$3s_0$	$-K$	$\left. \begin{aligned} &\langle \varphi_6 \mathcal{H} \varphi_7 \rangle = -\frac{1}{2} L \\ &\langle \varphi_{13} \mathcal{H} \varphi_{14} \rangle = -\frac{1}{2} L \end{aligned} \right\}$
φ_7	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$4s_0$	0	
φ_8	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$1s_{-1}$	$-\nu_B$	
φ_9	$\beta\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$2s_{-1}$	$-\nu_B$	
φ_{10}	$\beta\beta$	$\beta\beta$	s_{-2}	$-\nu_A - \nu_B + \frac{1}{2} N$	
φ_{11}	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\alpha\alpha$	$1a_1$	$\nu_B - \frac{1}{2} (K + M)$	$\left. \begin{aligned} &\langle \varphi_{13} \mathcal{H} \varphi_{14} \rangle = -\frac{1}{2} L \\ &\langle \varphi_{13} \mathcal{H} \varphi_{14} \rangle = -\frac{1}{2} L \end{aligned} \right\}$
φ_{12}	$\alpha\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$2a_1$	$\nu_A - \frac{1}{2} (K - M)$	
φ_{13}	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$1a_0$	$-\frac{1}{2} (K - M)$	
φ_{14}	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha)$	$2a_0$	$-\frac{1}{2} (K + M)$	
φ_{15}	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$1a_{-1}$	$-\nu_B - \frac{1}{2} (K + M)$	
φ_{16}	$\beta\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha)$	$2a_{-1}$	$-\nu_A - \frac{1}{2} (K - M)$	

^а Для упрощения из всех диагональных матричных элементов вычтено $1/4 K$. Это совершенно не влияет на вычисление энергии переходов.

Таблица 8.48

ЧАСТОТЫ ПЕРЕХОДОВ В АА'-ЧАСТИ СПЕКТРА СИСТЕМЫ АА'ХХ'

Номер линий	Переход		Частота перехода а	Относи- тельная интенсив- ность
1	$\psi_2 \rightarrow \psi_1$	$1s_1 \rightarrow s_2$	} $\frac{1}{2} N$	2
2	$\psi_4 \rightarrow \psi_2$	$1s_0 \rightarrow 1s_1$		
3	$\psi_{10} \rightarrow \psi_8$	$s_{-2} \rightarrow 1s_{-1}$	} $-\frac{1}{2} N$	2
4	$\psi_8 \rightarrow \psi_5$	$1s_{-1} \rightarrow 2s_0$		
5	$\psi_6 \rightarrow \psi_3$	$3s'_0 \rightarrow 2s_1$	$\frac{1}{2} K + \frac{1}{2} (K^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin^2 \theta_s$
6	$\psi_9 \rightarrow \psi_7$	$2s_{-1} \rightarrow 4s'_0$	$-\frac{1}{2} K + \frac{1}{2} (K^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\cos^2 \theta_s$
7	$\psi_7 \rightarrow \psi_3$	$4s'_0 \rightarrow 2s_1$	$\frac{1}{2} K - \frac{1}{2} (K^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\cos^2 \theta_s$
8	$\psi_9 \rightarrow \psi_6$	$2s_{-1} \rightarrow 3s'_0$	$-\frac{1}{2} K - \frac{1}{2} (K^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin^2 \theta_s$
9	$\psi_{14} \rightarrow \psi_{12}$	$2a'_0 \rightarrow 2a_0$	$\frac{1}{2} M + \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin^2 \theta_a$
10	$\psi_{16} \rightarrow \psi_{13}$	$2a_{-1} \rightarrow 1a'_0$	$-\frac{1}{2} M + \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\cos^2 \theta_a$
11	$\psi_{13} \rightarrow \psi_{12}$	$1a'_0 \rightarrow 2a_1$	$\frac{1}{2} M - \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\cos^2 \theta_a$
12	$\psi_{16} \rightarrow \psi_{14}$	$2a_{-1} \rightarrow 2a'_0$	$-\frac{1}{2} M - \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin^2 \theta_a$

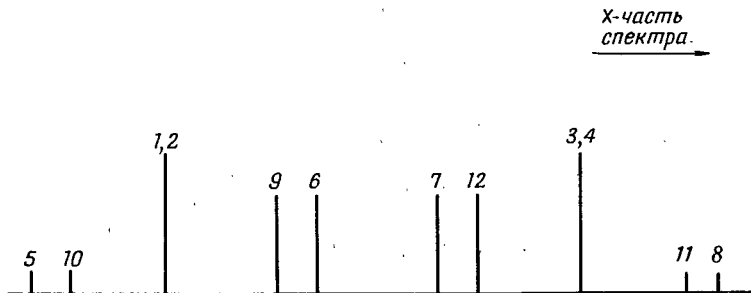
^a Отсчет частоты переходов ведется относительно ν_A . Параметры определены следующим образом:

$$K = J_{AA'} + J_{XX'}; \quad M = J_{AA'} - J_{XX'};$$

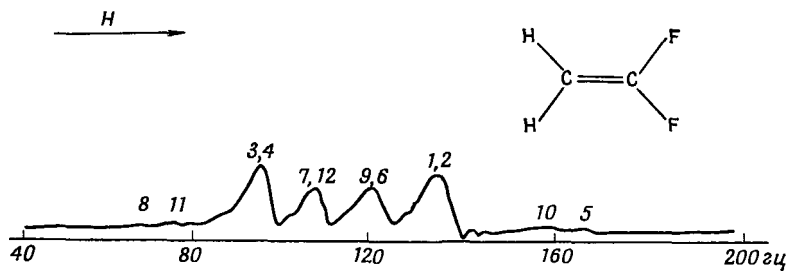
$$L = J_{AX} - J_{AX'}; \quad N = J_{AX} + J_{AX'};$$

$$\cos 2\theta_s : \sin 2\theta_s : 1 = K : L : (K^2 + L^2)^{1/2};$$

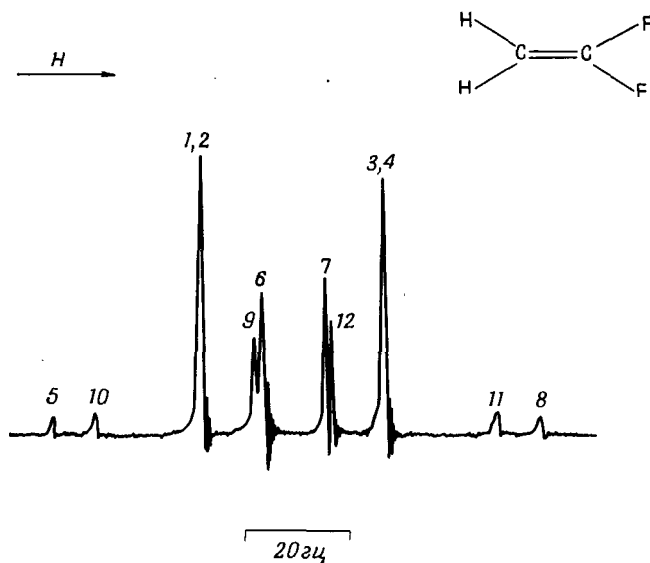
$$\cos 2\theta_a : \sin 2\theta_a : 1 = M : L : (M^2 + L^2)^{1/2}.$$



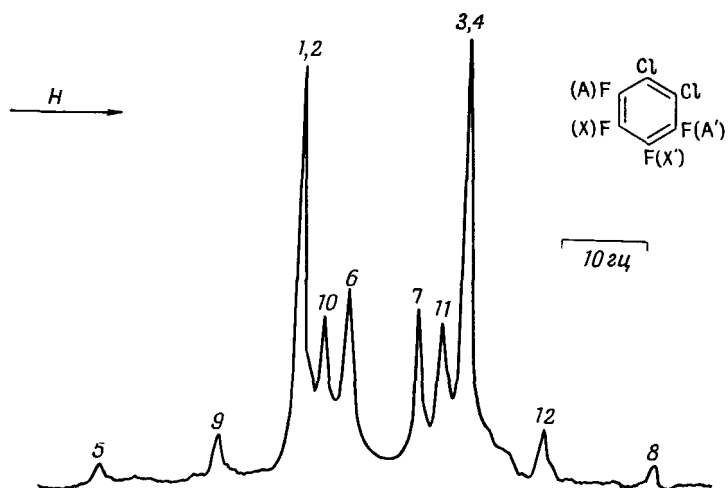
Р и с. 8.25. Типичный спектр А-части системы АА'ХХ' при $J_{AX} \gg J_{AX'} > 0$ и $J_{XX'} \gg J_{AA'} > 0$ [67].



Р и с. 8.26. Спектр ЯМР- F^{19} 1,1-дифторэтилена при частоте 40 Мгц [14].



Р и с. 8.27. Спектр ЯМР- H^1 1,1-дифторэтилена при частоте 60 Мгц [4].



Р и с. 8.28. АА'-Часть спектра ЯМР- F^{19} (находящаяся в слабом поле) неразбавленного 1,2-дихлор-3,4,5,6-тетрафторбензола при частоте 56,4 Мгц.

(см. разд. 11.11.3). Резонансные частоты для ядер А и Х отвечают геометрическому центру соответствующих мультиплетов (например, середине интервала между линиями 1 и 3). Значения констант взаимодействия определяют из значений K , L , M и N , которые вычисляют как разность экспериментально найденных частот для соответствующих линий спектра. Абсолютные знаки K , L , M и N по спектру установить невозможно; из анализа удастся получить сведения только об относительных знаках $J_{\text{HF}}^{\text{цис}}$ и $J_{\text{HF}}^{\text{транс}}$. Флинн и Бальдешвилер [140] показали, что можно использовать относительные значения ширины линий в спектре протонного резонанса газообразного $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ для идентификации линий. Такая идентификация в спектре $\text{AA}'\text{XX}'$ позволяет различить $|K|$ и $|M|$ и найти относительные знаки $J_{\text{HH}'}$ и $J_{\text{FF}'}$. Аналогичные эксперименты проведены для молекул *цис*- и *транс*- $\text{CHF} = \text{CHF}$ и установлено, что константы $J_{\text{HH}'}$ и $J_{\text{FF}'}$ имеют противоположные знаки [150].

о-Дихлорперфторбензол. Прекрасным примером системы $\text{AA}'\text{XX}'$ служит молекула 1,2-дихлор-3,4,5,6-тетрафторбензола. На рис. 8.28 приведен спектр ЯМР на ядрах фтора А и А' этой молекулы; на рисунке указано отнесение линий. Всем десяти теоретически возможным переходам отвечают разрешенные линии. Анализ спектра приводит к следующим значениям параметров:

$$\begin{aligned} J_{\text{AX}} &= 20,8 \text{ гц}, \\ J_{\text{AX}'} &= -1,7 \text{ гц}, \\ J_{\text{AA}'} &= -7,8 \text{ гц}, \\ J_{\text{XX}'} &= 19,9 \text{ гц}, \\ \nu_0 \delta &= 1100 \text{ гц (при частоте } \nu_0 = 56,4 \text{ Мгц)}. \end{aligned}$$

8.16.2. Четырехспиновая система $\text{AA}'\text{BB}'$

Четыре магнитно неэквивалентных ядра, образующих две пары симметрически эквивалентных ядер, разность экранирования которых по порядку величины близка к константам спин-спинового взаимодействия, называют

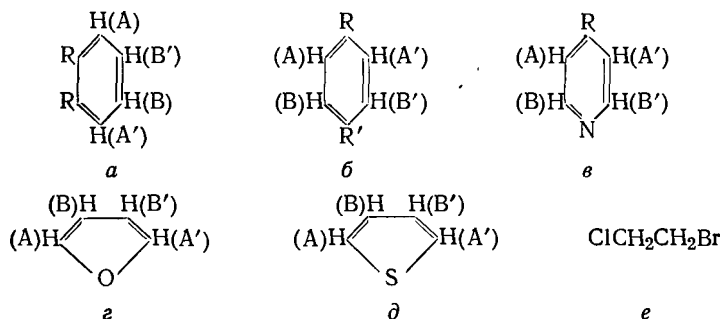


Рис. 8.29. Молекулы с протонными системами типа $\text{AA}'\text{BB}'$.

a — 1,2-дизамещенные бензолы (два идентичных заместителя); b — 1,4-дизамещенные бензолы (два различных заместителя); c — 4-монозамещенные пиридины; d — тиофен; e — 1-хлор-2-бромэтан. R — немагнитный заместитель.

системой $\text{AA}'\text{BB}'$. Известны спектры ЯМР достаточно большого числа молекул, содержащих такую систему; примерами могут служить дизамещенные ароматические соединения, тиофен, фуран, монозамещенные пиридины, 1,2-дизамещенные этаны и дизамещенные циклопропаны (см. рис. 8.29). В каждой молекуле, изображенной на рис. 8.29, все четыре ядра магнитно неэквивалентны, так как

$$\begin{aligned} J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}} &\neq J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}'}, \\ J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}'} &\neq J_{\text{H}_\text{A}'\text{H}_\text{B}}. \end{aligned}$$

Системе $AA'BB'$ отвечают те же симметризованные спиновые функции и диагональные матричные элементы, что для системы $AA'XX'$ (см. табл. 8.49). Кроме того, в табл. 8.49 приведены отличные от нуля недиагональные матричные элементы. Не смешиваются лишь спиновые функции s_2 и s_{-2} , соответствующие состояниям $\alpha\alpha\alpha$ и $\beta\beta\beta$. Поэтому спиновые функции s_2 и s_{-2} являются

Таблица 8.49

СИММЕТРИЗОВАННЫЕ СПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ И МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ $AA'BB'$ [67]

Функция	A	B	Диагональные элементы ^a	Недиагональные элементы
s_2	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha$	$\nu_A + \nu_B + \frac{1}{2}N$	
$1s_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\alpha\alpha$	ν_B	$\langle 1s_1 \mathcal{H} 2s_1 \rangle = \frac{1}{2}N$
$2s_1$	$\alpha\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	ν_A	
$1s_0$	$\beta\beta$	$\alpha\alpha$	$-\nu_A + \nu_B - \frac{1}{2}N$	$\langle 1s_0 \mathcal{H} 2s_0 \rangle = 0$
$2s_0$	$\alpha\alpha$	$\beta\beta$	$\nu_A - \nu_B - \frac{1}{2}N$	$\langle 2s_0 \mathcal{H} 3s_0 \rangle = \frac{1}{2}L$
$3s_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-K$	$\langle 1s_0 \mathcal{H} 3s_0 \rangle = \frac{1}{2}L$
$4s_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	0	$\langle 2s_0 \mathcal{H} 4s_0 \rangle = \frac{1}{2}N$
$1s_{-1}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$-\nu_B$	$\langle 1s_{-1} \mathcal{H} 2s_{-1} \rangle = \frac{1}{2}N$
$2s_{-1}$	$\beta\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-\nu_A$	
s_{-2}	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$-\nu_A - \nu_B + \frac{1}{2}N$	
$1a_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\alpha\alpha$	$\nu_B - \frac{1}{2}K - \frac{1}{2}M$	$\langle 1a_1 \mathcal{H} 2a_1 \rangle = -\frac{1}{2}L$
$2a_1$	$\alpha\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\nu_A - \frac{1}{2}K + \frac{1}{2}M$	
$1a_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}M$	$\langle 1a_0 \mathcal{H} 2a_0 \rangle = -\frac{1}{2}L$
$2a_0$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}M$	
$1a_{-1}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$-\nu_B - \frac{1}{2}K - \frac{1}{2}M$	$\langle 1a_{-1} \mathcal{H} 2a_{-1} \rangle = -\frac{1}{2}L$
$2a_{-1}$	$\beta\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-\nu_A - \frac{1}{2}K + \frac{1}{2}M$	

^a Из каждого диагонального матричного элемента вычтено $\frac{1}{4}K$.

волновыми функциями стационарного состояния и соответствующие собственные значения равны диагональным матричным элементам. Матрица гамильтониана (16×16) распадается на две (1×1), пять (2×2) и одну (4×4) подматрицы. Корни квадратных характеристических уравнений выражаются в алгебраической форме. Соответствующее уравнение для матрицы (4×4)

Таблица 8.50

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ЭНЕРГИИ И ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ
ДВЕНАДЦАТИ УРОВНЕЙ СИСТЕМЫ АА'ВВ' (ВСЕГО 16 УРОВНЕЙ)

	Энергия	Волновая функция ^а
s_2	$v_A + v_B + \frac{1}{2} N$	(s_2)
$1s'_1$	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{2} ((v_0\delta)^2 + N^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1s_1) \cos \varphi - (2s_1) \sin \varphi$
$2s'_1$	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) + \frac{1}{2} ((v_0\delta)^2 + N^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1s_1) \sin \varphi + (2s_1) \cos \varphi$
$1s'_{-1}$	$-\frac{1}{2} (v_A + v_B) + \frac{1}{2} ((v_0\delta)^2 + N^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1s_{-1}) \cos \varphi + (2s_{-1}) \sin \varphi$
$2s'_{-1}$	$-\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{2} ((v_0\delta)^2 + N^2)^{\frac{1}{2}}$	$-(1s_{-1}) \sin \varphi + (2s_{-1}) \cos \varphi$
s_{-2}	$-v_A - v_B + \frac{1}{2} N$	(s_{-2})
$1a'_1$	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{2} K - \frac{1}{2} \{(v_0\delta + M)^2 + L^2\}^{\frac{1}{2}}$	$(1a_1) \cos \psi_+ + (2a_1) \sin \psi_+$
$2a'_1$	$\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{2} K + \frac{1}{2} \{(v_0\delta + M)^2 + L^2\}^{\frac{1}{2}}$	$-(1a_1) \sin \psi_+ + (2a_1) \cos \psi_+$
$1a'_0$	$-\frac{1}{2} K + \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_0) \cos \theta_a - (2a_0) \sin \theta_a$
$2a'_0$	$-\frac{1}{2} K - \frac{1}{2} (M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_0) \sin \theta_a + (2a_0) \cos \theta_a$
$1a'_{-1}$	$-\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{2} K + \frac{1}{2} \{(v_0\delta - M)^2 + L^2\}^{\frac{1}{2}}$	$(1a_{-1}) \cos \psi_- - (2a_{-1}) \sin \psi_-$
$2a'_{-1}$	$-\frac{1}{2} (v_A + v_B) - \frac{1}{2} K - \frac{1}{2} \{(v_0\delta - M)^2 + L^2\}^{\frac{1}{2}}$	$(1a_{-1}) \sin \psi_- + (2a_{-1}) \cos \psi_-$

^а Углы φ , $\psi_{\pm}$, θ_s и θ_a определены следующими соотношениями:

$$\cos 2\varphi : \sin 2\varphi : 1 = v_0\delta : N : [(v_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}};$$

$$\cos 2\theta_s : \sin 2\theta_s : 1 = K : L : (K^2 + L^2)^{\frac{1}{2}};$$

$$\cos 2\theta_a : \sin 2\theta_a : 1 = M : L : (M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}};$$

$$\cos 2\psi_{\pm} : \sin 2\psi_{\pm} : 1 = (v_0\delta \pm M) : L : [(v_0\delta \pm M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}};$$

где $\delta = \sigma_B - \sigma_A$.

имеет четвертую степень, и его решение невозможно выразить в аналитическом виде. В табл. 8.50 приведены только те собственные значения и волновые функции, которые удастся найти в аналитическом виде. Частоты и относительные интенсивности переходов, выраженные в явном виде, представлены в табл. 8.51а. Найти аналитические выражения для частот и интенсивностей шести переходов (тех, которые включают волновые функции $1s'_0$, $2s'_0$, $3s'_0$ и $4s'_0$)

Таблица 8.51a

ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ А-ЧАСТИ СПЕКТРА AA'BB'

Но- мер ли- нии	Переход	Частота перехода [относительно $\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B)$]	Относительная интенсивность
1	$1s'_1 \rightarrow s_2$	$\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}\{(\nu_0\delta)^2 + N^2\}^{1/2}$	$1 - \sin 2\varphi$
2	$1s'_0 \rightarrow 1s'_1$	Явного выражения нет	
3	$s_{-2} \rightarrow 1s'_{-1}$	$-\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}\{(\nu_0\delta)^2 + N^2\}^{1/2}$	$1 + \sin 2\varphi$
4	$1s'_{-1} \rightarrow 2s'_0$	Явного выражения нет } Для частоты этих переходов невозможно найти выражения в явном виде	
5	$3s'_0 \rightarrow 2s'_1$		
6	$2s'_{-1} \rightarrow 4s'_0$		
7	$4s'_0 \rightarrow 2s'_1$		
8	$2s'_{-1} \rightarrow 3s'_0$		
9	$2a'_0 \rightarrow 2a'_1$	$\frac{1}{2}\{(\nu_0\delta + M)^2 + L^2\}^{1/2} + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2(\theta_a - \psi_+)$
10	$2a'_{-1} \rightarrow 1a'_0$	$\frac{1}{2}\{(\nu_0\delta - M)^2 + L^2\}^{1/2} + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2(\theta_a + \psi_-)$
11	$1a'_0 \rightarrow 2a'_1$	$\frac{1}{2}\{(\nu_0\delta + M)^2 + L^2\}^{1/2} - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2(\theta_a - \psi_+)$
12	$2a'_{-1} \rightarrow 2a'_0$	$\frac{1}{2}\{(\nu_0\delta - M)^2 + L^2\}^{1/2} - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2(\theta_a + \psi_-)$

невозможно. Всего имеется 28 переходов, четыре из которых, комбинационные, очень слабой интенсивности. Эти переходы не включены в табл. 8.51a, так как их очень трудно обнаружить в спектре. Поскольку А-часть спектра представляет собой зеркальное изображение В-части, то достаточно рассмотреть только двенадцать А-переходов. Необходимо отметить, что в отличие от AA'XX' в системе AA'BB' вырожденные уровни отсутствуют.

Сложные соотношения между формой спектра AA'BB', химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия превращают анализ спектров этого типа в довольно трудную задачу. В связи с этим разработан ряд косвенных методов анализа.

Например, можно построить теоретический спектр для рассматриваемой системы в предположении, что значение $\nu_0\delta$ достаточно велико (т. е. для системы AA'XX'), и затем, последовательно уменьшая разность химических сдвигов, следить за изменением положений линий. Этот способ позволяет правильно соотнести наблюдаемые линии и переходы при условии, что исходный теоретический спектр AA'XX' построен на основе констант спин-спинового взаимодействия, не слишком отличающихся от тех, которые имеются в действительности. После проведения отнесения производится варьирование пробных параметров до полного совпадения теоретического спектра с экспериментальным. Правильность отнесения можно проверить серией внутренних проверок по линиям спектра. Выбор начальных значений параметров производят на основании спектров, сходных, но более простых по строению, чем изучаемое соединение. Можно высказать обоснованное предположение, что если гибридизация связей в модельной молекуле не сильно отличается от гибридизации связей в исследуемой молекуле, то константы спин-спинового взаимодействия должны быть примерно одинаковыми. Например, в качестве приблизительных значений констант спин-спинового взаимодействия между протонами, находящимися

в различных положениях ароматических молекул, можно принять значения, приведенные на рис. 8.30, независимо от природы заместителей.

Если мы рассматриваем спектр *орто*-дизамещенного бензола (см. рис. 8.29, а), то, зная типичные значения констант взаимодействия, можно исходить из того, что

$$J_{AB} \gg J_{AB'} > 0,$$

$$J_{BB'} \gg J_{AA'} > 0.$$

Предполагая, что все константы спин-спинового взаимодействия имеют положительный знак, построим на основании указанных выше соотношений А-часть теоретического спектра $AA'XX'$ и сравним ее со спектром аналогичной системы $AA'BB'$ (см. рис. 8.31). Спектр ядер

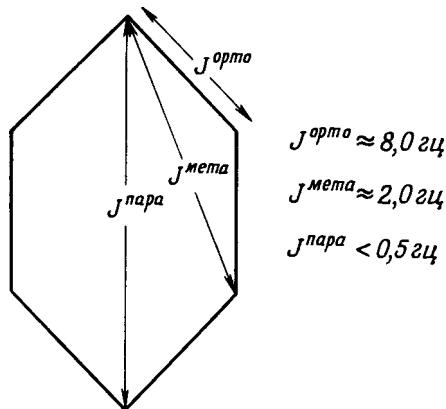


Рис. 8.30. Константы спин-спинового взаимодействия протонов ароматического кольца.

АА' системы $AA'XX'$ мы обсуждали выше (см. разд. 8.16.1). Если $J_{AA'} = 0$, то $K = -M$. При этом четыре пары переходов 5,10, 9,6, 7,12 и 11,18 становятся вырожденными — каждая пара создает одну линию. Следовательно, в А-части спектра будет всего шесть линий.

Когда разность химических сдвигов уменьшается настолько, что система по типу приближается к $AA'BB'$, то А-часть спектра меняет очертания (см. рис. 8.31, б). Интенсивность ближайших к В-спектру компонент А-мультиплета возрастает за счет уменьшения интенсивности переходов в более слабом поле. Переходы 1,2 и 3,4 перестают быть попарно вырожденными и создают отдельные линии. Кроме того, в спектре $AA'BB'$ увели-

чиваются расстояния между переходами 9,6 и 7,12. Самая внешняя пара линий 11,8 может накладываться на соответствующую часть В-спектра, но более интенсивные линии 3, 4 никогда не перекрываются с аналогичными В-линиями. При анализе реального спектра типа $AA'BB'$ отнесение интенсивных линий 1,2 и 3,4 выполнить достаточно легко. Если найдены частоты для линий 1 и 3, то можно вычислить химический сдвиг δ и параметр $N = J_{AB} + J_{AB'}$, пользуясь следующими соотношениями:

$$N = \nu_1 - \nu_3, \quad (8.180)$$

$$[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2} = \nu_1 + \nu_3. \quad (8.181)$$

Значения частот для линий 9 и 11 позволяют определить еще два параметра M и L путем решения системы из двух уравнений:

$$(M^2 + L^2)^{1/2} = \nu_9 - \nu_{11}, \quad (8.182)$$

$$[(\nu_0\delta + M)^2 + L^2]^{1/2} = \nu_9 + \nu_{11}. \quad (8.183)$$

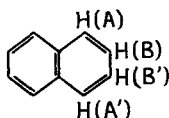
Параметр K определяют исходя из частот переходов 6 и 7 методом проб и ошибок. Если значения K , L , M и N известны, то нетрудно найти полный набор констант взаимодействия для исследуемой молекулы.

Относительные знаки констант спин-спинового взаимодействия в системе $AA'BB'$. Грант, Хирст и Гутовский [68] детально рассмотрели, какое влияние оказывают на спектр типа $AA'BB'$ относительные знаки четырех констант спин-спинового взаимодействия. Они показали, что анализ не дает сведений о знаках L и M , так как спектр не зависит от относительных знаков этих параметров. Однако вид спектра зависит от относительных знаков K и N (но не от знака L или M относительно K и N). Если известны абсолютные значения

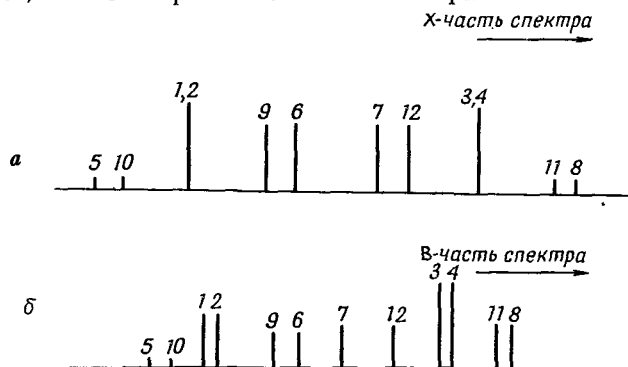
K , L , M и N , а также знак K по отношению к N , то можно найти значения и относительные знаки всех четырех констант взаимодействия. Следует отметить, что при анализе спектра $AA'BB'$ невозможно различить $J_{AA'}$ и $J_{BB'}$, а также J_{AB} и $J_{AB'}$ между собой. Для установления положения ядер в молекуле, которые отвечают этим константам спин-спинового взаимодействия, следует сопоставить найденные значения и полученные при изучении аналогичных соединений, для которых отнесение не вызывает сомнений. В результате анализа спектров соответствующих соединений найдено [68], что все четыре константы взаимодействия протонов тиафена, J_{12} и J_{13} для протонов фурана, а также $J_{HH'}^{орто}$, $J_{HH'}^{мета}$ и $J_{HH'}^{пара}$ для ряда дизамещенных бензолов имеют одинаковые знаки.

Хаттон и Шефер [149] рассчитали теоретические спектры для 1,1-дизамещенных циклопропанов.

орто-Дизамещенные бензолы и нафталин. Спектр $AA'BB'$ такого типа, который рассмотрен выше, имеют кольцевые атомы водорода нафталина [67]



Оба ароматических кольца идентичны и можно считать, что спектр ЯМР- H^1 обуславливается четырьмя кольцевыми протонами каждого кольца. Взаимодействие между протонами различных колец отсутствует. На рис. 8.32 показан спектр ЯМР- H^1 нафталина, полученный для раствора в диоксане при частоте 40 Мгц. Видно, что спектр полностью симметричен относительно центра.



Р и с. 8.31. Теоретический AA' -спектр [67].

a — система $AA'XX'$; $J_{AX} \gg J_{AX'} > 0$ и $J_{XX'} \gg J_{AA'} > 0$; b — система $AA'BB'$; $J_{AB} \gg J_{AB'} > 0$ и $J_{BB'} > J_{AA'} > 0$.

Отнесение линий к соответствующим переходам было осуществлено путем сравнения экспериментального спектра с теоретическим (рис. 8.31), который характерен для *орто*-дизамещенных ароматических молекул. Отнесения указаны на рис. 8.32 и в табл. 8.51б. Хотя изучение спектра не позволяет определить, какие протоны более экранированы, А-часть спектра (в слабом поле) отнесена на основе эмпирических соображений к α -атомам водорода.

В спектре наблюдается меньше линий, чем следовало бы ожидать для этой системы. Поэтому необходимо предположить, что некоторые дублеты теоретического спектра (см. рис. 8.31, б) слились. Основываясь на отнесениях, приведенных на рис. 8.32 для А-части спектра, вычислим значения различных параметров системы. Например,

$$N = \nu_1 - \nu_3 = 9,95 \text{ гц},$$

$$[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2} = \nu_1 + \nu_3 = 17,45 \text{ гц}.$$

Таблица 8.516
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИ ВЫЧИСЛЕННЫЕ
ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ
В СПЕКТРЕ ЯМР-Н¹ НАФТАЛИНА (40 Мгц) [67]

Номер линии	Частота (относительно центра спектра), гц		Относительная интен- сивность	
	теория	эксперимент	теория	эксперимент ^а
11	0,8	} 0,8	0,52	} 1,1
8	1,6		0,45	
4	3,2	} 3,7	1,87	} 2,8
3	3,7		1,57	
12	6,1	6,4	0,93	0,9
7	7,5	8,2	0,62	0,6
6	9,9	} 10,2	0,53	} 1,3
9	10,2		0,49	
2	13,2	} 13,7	0,46	} 1,1
1	13,7		0,43	
10	15,5		0,07	
5	15,8		0,07	

^а Нормирована на полную интенсивность теоретического спектра.

Отсюда находим $\nu_0\delta = 14,34$ гц. Далее

$$(M^2 + L^2)^{1/2} = \nu_9 - \nu_{11} = 9,4 \text{ гц},$$

$$[(\nu_0\delta + M)^2 + L^2]^{1/2} = \nu_9 + \nu_{11} = 11,0 \text{ гц}.$$

Следовательно, если полагать, что $J_{AB} > J_{AB'}$, то $M = -6,03$ и $L = 7,21$ гц. Если сделать разумное допущение, что $J_{AA'} \sim 0$, то $K = -M^1$. Тогда полный набор параметров спектра выглядит следующим образом:

$$J_{AB} = 8,6 \text{ гц},$$

$$J_{AB'} = 1,4 \text{ гц},$$

$$J_{BB'} = 6,0 \text{ гц},$$

$$J_{AA'} = 0,0 \text{ гц},$$

$$\nu_0\delta_{AB} = 14,3 \text{ гц}.$$

Проведенный анализ не позволил установить относительные знаки констант взаимодействия.

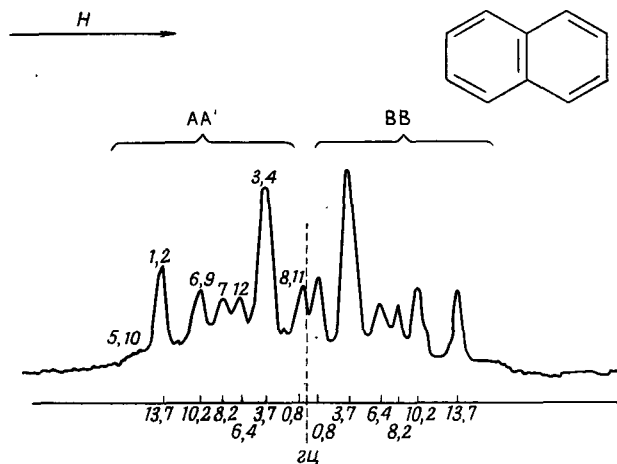
Проверку исходного отнесения линий можно провести, если вычислить [9] на основе полученных параметров частоту перехода 12 и сравнить ее с положением соответствующей линии в спектре. Другой способ проверки отнесения состоит в вычислении полного теоретического спектра А-ядер (всего 12 линий) на основе параметров, найденных при ориентировочном анализе. Для этого необходимо найти числовое решение векового уравнения четвертой степени и затем определить частоты переходов 2, 4, 5, 6, 7, 8. В табл. 8. 51а приведены для сравнения частоты линий в экспериментальном и теоретическом спектрах ЯМР-Н¹ нафталина при частоте 40 Мгц.

Аналогичным образом был проведен анализ спектра ЯМР-Н¹ о-дихлорбензола [67, 69].

Труднее всего при анализе системы АА'ВВ' найти подходящее значение К. Для многих молекул значение К не удается определить прямым методом,

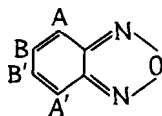
¹) Это предположение подтверждено машинным расчетом в работе Л. Брайера и др. [178] — Прим. перев.

и поэтому выбирается некоторое разумное пробное значение. Подтверждением правильности выбора служит хорошее совпадение частот и интенсивности линий в экспериментальном и теоретическом спектрах.



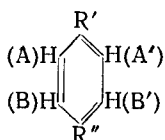
Р и с. 8.32. Спектр ЯМР- H^1 (при 40 Мгц) нафталина, растворенного в диоксане [67].

Бензофуразан. Дишлер и Энглерт [70] провели тщательное исследование нескольких молекул, содержащих систему ядер типа $AA'BB'$. Наиболее наглядным примером такой системы с $J_{BB'} \gg J_{AA'} > 0$ и $J_{AB} \gg J_{AB'} > 0$ является бензофуразан



Спектр протонного резонанса бензофуразана при частоте 56,4 Мгц изображен на рис. 8.33. Всем переходам, кроме двух (1,2), отвечают отдельные линии. Отнесение линий показано на спектре. В табл. 8.52 приведены вычисленные частоты и интенсивности переходов при условии положительного значения K для двух случаев: $N > 0$ и $N < 0$. Оказалось, что теоретический спектр для $N > 0$ наиболее точно согласуется с наблюдаемым спектром. Отсюда следует, что константы спин-спинового взаимодействия имеют одинаковые знаки (отметим, что имеется возможность установления относительных знаков всех констант). Авторы применили способ расчета, предложенный Дишлером и Мейером [71] и сходный с тем, который предложили Рао и Венкатесварлу [72]. Для иллюстрации этого способа удобно выделить в спектре четыре группы линий (см. рис. 8.33) и показать величину соответствующих интервалов.

пара-Дизамещенные бензолы. Ричардс и Шефер [73] применяли анализ систем $AA'BB'$ для интерпретации спектров ЯМР- H^1 ряда *пара*-дизамещенных бензолов. Они избежали трудности, связанной с определением значения K , предположив, что две константы взаимодействия *мета*-протонов равны между собой, а константа взаимодействия *пара*-протонов равна нулю. Если обозначить атомы водорода в молекуле следующим образом:



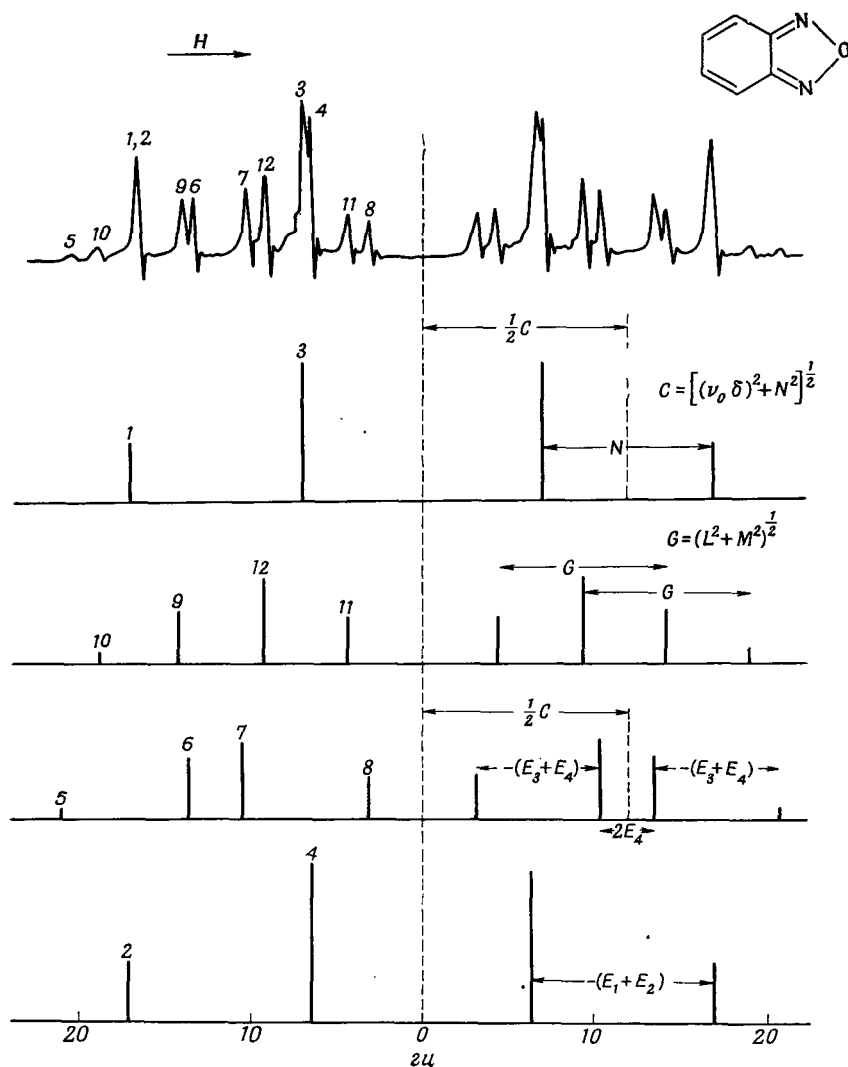


Рис. 8.33. Спектр типа $AA'BB'$. Спектр протонного резонанса бензофуразана (11 мол. % раствор в CS_2) при частоте 56,4 Мгц [70].

то указанные предположения сводятся к следующему: $J_{AA'} = J_{BB'}$ и $J_{A'B} = J_{AB'} \approx 0$. Мартин и Дейли [74], а также Рао и Венкатесварлу [72] исследовали спектры аналогичных молекул и получили полное решение уравнений системы $AA'BB'$ без введения каких-либо упрощающих допущений. Энергии четырех уровней, отвечающих волновым функциям $1s'_0$, $2s'_0$, $3s'_0$ и $4s'_0$, являются корнями уравнения четвертой степени, о котором мы уже упоминали. Обозначим эти четыре собственных значения E_1 , E_2 , E_3 и E_4 соответственно. Они являются корнями уравнения (8.184), которое получается при разложении соответствующего определителя (4×4)

$$(K + E) \left\{ E^3 + NE^2 - E \left[\frac{1}{4} N^2 + (v_0 \delta_{AB})^2 \right] - \frac{1}{4} N^3 \right\} - \\ - \frac{1}{4} L^2 \left\{ 3E^2 - \left[\frac{3}{4} N^2 + (v_0 \delta_{AB})^2 \right] \right\} = 0. \quad (8.184)$$

Таблица 8.52

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЯМР-Н1 БЕНЗОФУРАЗАНА
ПРИ 56,4 Мгц [70]

Эксперимент		Теория					
частота, гц	относительная интенсивность ($\Sigma = 8$)	$N > 0$ (правильный выбор)			$N < 0$ (неправильный выбор)		
		отнесе-ние	частота, гц	интенсив-ность	отнесе-ние	частота, гц	интенсив-ность
21,06	0,11	5	21,18	0,08	5	20,89	0,09
19,27	0,16	10	19,27	0,12	10	19,27	0,12
17,20	1,16 {	1	17,20	0,58	3	17,20	0,58
		2	17,11	0,58	4	16,61	0,62
14,32	0,59	9	14,32	0,55	9	14,32	0,55
13,68	0,66	6	13,70	0,64	6	14,54	0,55
10,56	0,71	7	10,51	0,81	7	9,67	0,87
9,30	0,80	12	9,30	0,88	12	9,30	0,88
7,01	1,46	3	7,02	1,42	1	7,02	1,42
6,61	1,50	4	6,60	1,54	2	7,08	1,37
4,35	0,45	11	4,35	0,45	11	4,39	0,45
3,13	0,40	8	3,04	0,37	8	3,40	0,50
		Комб.	30,79	3×10^{-4}	Комб.	31,25	10^{-4}
		Комб.	41,29	10^{-6}	Комб.	40,81	10^{-4}
		$K=7,7 \quad J_{BB'}=6,5$ $M=-5,3 \quad J_{AA'}=1,2$ $N=10,2 \quad J_{AB}=9,3$ $L=8,4 \quad J_{AB'}=0,9$ $\nu_0\delta=22,0 \quad \delta=0,389$			$K=6,9 \quad J_{BB'}=6,1$ $M=-5,3 \quad J_{AA'}=0,8$ $N=-10,2 \quad J_{AB}=-0,9$ $L=8,4 \quad J_{AB'}=-9,3$ $\nu_0\delta=22,0 \quad \delta=0,389$		

Если корни этого уравнения найдены, то можно определить значения энергии и относительные интенсивности для шести А-переходов с участием состояний s_0 . Эти значения вместе с соответствующими параметрами для шести других переходов приведены в табл. 8.53.

Первый шаг анализа спектра $AA'BB'$ состоит в отнесении переходов 1 и 3. Расстояние между линиями этих переходов составляет $N = J_{AB} + J_{AB'}$. Если известно приблизительное значение N , то этот этап отнесения провести нетрудно (для *пара*-дизамещенных бензолов N , как правило, составляет около 9 гц). В результате по уравнениям (8.180) и (8.181) можно вычислить значения N и $\nu_0\delta$. Для *пара*-дизамещенных бензолов параметр M имеет небольшие значения (так как $J_{AA'} \approx J_{BB'}$), а N и L почти равны между собой (так как $J_{AB'} \approx 0$). Поэтому следует ожидать, что переходы 9 и 10 будут находиться недалеко от перехода 1, а переходы 11 и 12 — от перехода 3. В спектрах многих соединений этого типа не удастся различить линии, соответствующие переходам внутри двух указанных групп. Частоты шести остальных переходов 2, 4, 5, 6, 7 и 8 выражаются через корни уравнения (8.184) и значения K и L . Рассмотрение табл. 8.53 показывает, что сумма частот переходов 5 и 8, а также переходов 6 и 7 равна $[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2}$. Значение этой величины нетрудно определить на основании частот других линий спектра (например, линий 1 и 3, см. выше). Таким способом можно в спектре найти линии, отвечающие парам переходов 5,8 и 6,7. Если обозначить экспериментальные

ЧАСТОТЫ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ В АА'-ЧАСТИ СПЕКТРА
СИСТЕМЫ АА'ВВ' [72]

Но- мер ли- нии	Переход	Частота [относительно $\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B)$]	Относительная интенсивность ^а
1	$1s'_1 \rightarrow s_2$	$\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$1 - \sin 2\varphi$
2	$1s'_0 \rightarrow 1s'_1$	$-\frac{1}{2}[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}} - E_1$	$[\cos \varphi (a_{11} - a_{14}) - \sin \varphi (a_{12} + a_{14})]^2$
3	$s_{-2} \rightarrow 1s'_{-1}$	$-\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$1 + \sin 2\varphi$
4	$1s'_{-1} \rightarrow 2s'_0$	$E_2 - \frac{1}{2}[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$[\cos \varphi (a_{22} + a_{24}) + \sin \varphi (a_{21} + a_{24})]^2$
5	$3s'_0 \rightarrow 2s'_1$	$\frac{1}{2}[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}} - E_3$	$[\cos \varphi (a_{32} + a_{34}) + \sin \varphi (a_{31} + a_{34})]^2$
6	$2s'_{-1} \rightarrow 4s'_0$	$E_4 + \frac{1}{2}[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$[\cos \varphi (a_{41} + a_{44}) - \sin \varphi (a_{42} + a_{44})]^2$
7	$4s'_0 \rightarrow 2s'_1$	$\frac{1}{2}[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}} - E_4$	$[\cos \varphi (a_{42} + a_{44}) + \sin \varphi (a_{41} + a_{44})]^2$
8	$2s'_{-1} \rightarrow 3s'_0$	$E_3 + \frac{1}{2}[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$[\cos \varphi (a_{31} + a_{34}) - \sin \varphi (a_{32} + a_{34})]^2$
9	$2a'_0 \rightarrow 2a'_1$	$\frac{1}{2}[(\nu_0\delta + M^2) + L^2]^{\frac{1}{2}} +$ $+\frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin^2(\theta_a - \psi_+)$
10	$2a'_{-1} \rightarrow 1a'_0$	$\frac{1}{2}[(\nu_0\delta - M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}} +$ $+\frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\cos^2(\theta_a + \psi_-)$
11	$1a'_0 \rightarrow 2a'_1$	$\frac{1}{2}[(\nu_0\delta + M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}} -$ $-\frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\cos^2(\theta_a - \psi_+)$
12	$2a'_{-1} \rightarrow 2a'_0$	$\frac{1}{2}[(\nu_0\delta - M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}} -$ $-\frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin^2(\theta_a + \psi_-)$

^а Волновые функции стационарного состояния ψ_q представлены в виде линейной комбинации собственных функций φ_m :

$$\psi_q = \sum_m a_{qm} \varphi_m,$$

где a_{qm} — коэффициенты.

частоты этих линий ν_5 , ν_8 , ν_6 и ν_7 , то имеем

$$E_3 = \pm (\nu_5 - \nu_8)/2, \quad (8.185)$$

$$E_4 = \pm (\nu_6 - \nu_7)/2. \quad (8.186)$$

Для каждой конкретной системы реализуется лишь одно из двух значений E_3 и E_4 . Подставляя четыре значения E в уравнение (8.184), получаем четыре уравнения, включающие параметры K и L^2 . Для отыскания корней E_3 и E_4 предположим, что $L = N$ (значение N определяется другим способом, см. выше). Теперь найдем значения K из каждого уравнения. Искомые корни E_3 и E_4 должны отвечать уравнениям, решения которых дают два близких значения K положительного знака, согласующиеся с разумными константами взаимодействия *мета*-протонов. Если E_3 и E_4 найдены, то нетрудно вычислить остальные два корня E_1 и E_2 и провести отнесение соответствующих им переходов 2 и 4. Итак, мы выполнили отнесение переходов с 1 по 8. Если в спектре остаются неотнесенные линии, то их следует приписать переходам 9, 10, 11, 12. На основании частот этих линий вычисляют значение M .

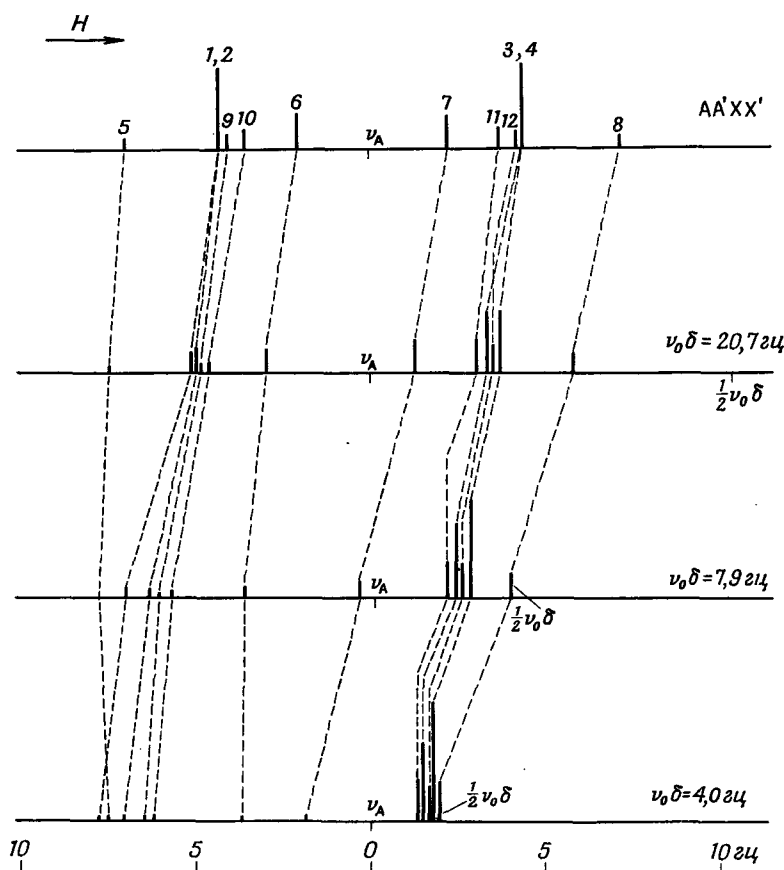
Если спектр $AA'BB'$ содержит в А-части более двух пар линий, интервал между которыми равен $[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2}$, или если одна из линий пары не наблюдается из-за слабой интенсивности, то указанным способом невозможно выполнить однозначное отнесение. В этом случае для решения вопроса о том, какое из отнесений верно, необходимо применить метод проб и ошибок.

Две стадии изложенного выше метода анализа спектров $AA'BB'$ включали известные приближенные значения констант спин-спинового взаимодействия, которые помогали в решении задачи. Рао и Венкатесварлу [72] показали, что даже в отсутствие соответствующих сведений этот анализ остается работоспособным, но требует, однако, более трудоемких вычислений методом последовательных приближений.

На рис. 8.34 приведен ряд теоретических диаграмм А-части спектра $AA'BB'$ для различных значений K , L , M и N . Значения этих параметров выбраны близкими к тем, которых следует ожидать для *пара*-дизамещенных бензолов (эти значения не очень сильно меняются при переходе от одной молекулы к другой). Выбранные значения $\nu_0\delta$ также характерны для таких молекул. Подобные теоретические диаграммы весьма полезны при соотношении линий в спектрах *пара*-дизамещенных бензолов и переходов в системе $AA'BB'$. Кокс [139] также исследовал спектры некоторых *пара*-дизамещенных бензолов.

Мартин и Дейли [74] упростили анализ спектров *пара*-дизамещенных бензолов, вычислив с помощью электронной вычислительной машины энергетические параметры, необходимые для определения корней E_1 , E_2 и т. д. уравнения (8.184). Расчет проведен для типичных значений K , L , N и $\nu_0\delta_{AB}$. (От значения M корни уравнения не зависят.) Совокупность вычисленных параметров приведена в табл. 8.54. Способ применения этих параметров для облегчения анализа спектров типа $AA'BB'$ рассмотрим на примере теоретических спектров *пара*-дизамещенных бензолов (см. рис. 8.34). Обычно в экспериментальном спектре легко обнаружить квартет линий 5, 6, 7, 8. Остальные линии, как правило, накладываются друг на друга, образуя два интенсивных сигнала, в которых доминируют линии 1, 2, 3, 4. Линии 9, 10, 11, 12 составляют квартет слабой интенсивности. Каждому из двух интенсивных сигналов сопутствует по крайней мере одна линия этого квартета.

Расстояние между двумя интенсивными сигналами принимается в качестве приближенного значения N , а расстояние между наблюдаемыми спутниками из квартетов 9, 10, 11, 12 предполагают равным L (это верно лишь в том случае, если линии 2 и 4 совпадают соответственно с линиями 1 и 3, т. е. если $M = 0$). Для грубой оценки значения $[(\nu_0\delta)^2 + N^2]^{1/2}$ служит расстояние между центрами двух половин спектра. Пользуясь этими приближенными значениями, определяют путем интерполяции по табл. 8.54 значения E'_3 и E'_4 .



Р и с. 8.34. А-часть спектров типа $AA'BB'$ и $AA'XX'$, имеющих $N = 8,5$ гц, $L = 8,0$ гц; $M = 0,5$ гц [72].

Линии 5, 6, 7 и 8 легко опознать в спектре и сразу с помощью табл. 8.53 найти E_3 и E_4 . Значения K и L вычисляют из следующих соотношений:

$$E'_3 = E_3 + \frac{1}{2} [(K^2 + L^2)^{1/2} + K],$$

$$E'_4 = E_4 - \frac{1}{2} [(K^2 + L^2)^{1/2} - K].$$

На этой стадии анализа следует сравнить оба вычисленных значения L . Если они совпадают с точностью, лучшей чем 0,2 гц, то справедливо первоначальное предположение о том, что $M = 0$. Если значение L , найденное исходя из частот линий 5—8, значительно превосходит исходное значение, то предполагают, что наблюдаемые спутники сильных линий представляют собой линии 10 и 11, а линии 9 и 12 закрыты линиями 1—4. Значение L , полученное из частот линий 5—8, предполагается правильным. Оценка параметра M производится по разности двух значений L . Далее, пользуясь значениями E'_1 и E'_2 , интерполированными по табл. 8.54, вычисляют частоты для линий 2 и 4. Если линии 2 и 4 далеко отстоят от линий 1 и 3, то параметры следует дополнительно уточнить вплоть до достижения лучшего совпадения между экспериментальным и теоретическим спектрами. На рис. 8.35 показан экспериментальный и теоретический спектры ЯМР-Н¹ *n*-бромхлорбензола. Этот спектр характерен для спиновой системы протонов *пара*-замещенных бензолов, в которой все константы спин-спинового взаимодействия имеют одинаковый знак. Если $J_{HH'}^{para}$

Таблица 8.54

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ СПИНОВОЙ СИСТЕМЫ АА'ВВ'
пара-ДИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ, зц [74]

$$\text{Энергетический параметр } E'_1 = E_1 + \nu_0 \delta + \frac{1}{2} N$$

K	L	N	Разность химических сдвигов, $\nu_0 \delta$					
			4,0	6,0	10,0	15,0	30,0	∞
3,5	8,0	9,0	-5,97	-4,88	-3,42	-2,41	-1,23	0,0
4,0	7,4	8,6	-5,60	-4,52	-3,12	-2,17	-1,10	0,0
4,0	8,0	9,0	-6,11	-4,99	-3,48	-2,44	-1,22	0,0
4,0	8,6	9,4	-6,63	-5,46	-3,87	-2,73	-1,39	0,0
4,5	8,0	9,0	-6,25	-5,10	-3,56	-2,48	-1,24	0,0
5,0	7,4	8,6	-5,88	-4,75	-3,25	-2,24	-1,12	0,0
5,0	8,0	9,0	-6,40	-5,22	-3,64	-2,53	-1,26	0,0
5,0	8,6	9,4	-6,92	-5,71	-4,03	-2,82	-1,41	0,0
5,5	8,0	9,0	-6,56	-5,36	-3,72	-2,57	-1,27	0,0
6,0	7,4	8,6	-6,20	-5,02	-3,41	-2,32	-1,14	0,0
6,0	8,6	9,4	-7,25	-5,99	-4,21	-2,92	-1,44	0,0

$$\text{Энергетический параметр } E'_2 = E_2 - \nu_0 \delta + \frac{1}{2} N$$

K	L	N	Разность химических сдвигов, $\nu_0 \delta$					
			4,0	6,0	10,0	15,0	30,0	∞
3,5	8,0	9,0	5,64	4,49	3,08	2,18	1,16	0,0
4,0	7,4	8,6	5,26	4,14	2,79	1,96	1,03	0,0
4,0	8,0	9,0	5,63	4,48	3,06	2,17	1,15	0,0
4,0	8,6	9,4	6,00	4,81	3,31	2,36	1,26	0,0
4,5	8,0	9,0	5,63	4,47	3,04	2,15	1,14	0,0
5,0	7,4	8,6	5,26	4,13	2,76	1,93	1,02	0,0
5,0	8,0	9,0	5,62	4,46	3,03	2,14	1,14	0,0
5,0	8,6	9,4	6,00	4,81	3,31	2,36	1,26	0,0
5,5	8,0	9,0	5,62	4,46	3,02	2,13	1,13	0,0
6,0	7,4	8,6	5,25	4,11	2,74	1,91	1,01	0,0
6,0	8,6	9,4	6,00	4,80	3,28	2,33	1,25	0,0

$$\text{Энергетический параметр } E'_3 = E_3 + \frac{1}{2} [(K^2 + L^2)^{1/2} + K]$$

K	L	N	Разность химических сдвигов, $\nu_0 \delta$					
			4,0	6,0	10,0	15,0	30,0	∞
3,5	8,0	9,0	1,31	1,06	0,66	0,38	0,12	0,0
4,0	7,4	8,6	1,49	1,18	0,70	0,40	0,12	0,0
4,0	8,0	9,0	1,58	1,28	0,79	0,45	0,13	0,0
4,0	8,6	9,4	1,68	1,38	0,88	0,51	0,16	0,0
4,5	8,0	9,0	1,88	1,51	0,93	0,53	0,16	0,0
5,0	7,4	8,6	2,07	1,62	0,97	0,54	0,16	0,0
5,0	8,0	9,0	2,17	1,75	1,08	0,61	0,19	0,0
5,0	8,6	9,4	2,27	1,86	1,18	0,69	0,21	0,0
5,5	8,0	9,0	2,46	1,98	1,21	0,69	0,20	0,0
6,0	7,4	8,6	2,65	2,07	1,23	0,68	0,19	0,0
6,0	8,6	9,4	2,88	2,36	1,49	0,87	0,26	0,0

Энергетический параметр $E'_4 = E_4 - \frac{1}{2} [(K^2 + L^2)^{1/2} - K]$

K	L	N	Разность химических сдвигов, $\nu_0\delta$					
			4,0	6,0	10,0	15,0	30,0	∞
3,5	8,0	9,0	-0,97	-0,67	-0,32	-0,15	-0,04	0,0
4,0	7,4	8,6	-1,16	-0,79	-0,38	-0,18	-0,05	0,0
4,0	8,0	9,0	-1,11	-0,77	-0,35	-0,17	-0,04	0,0
4,0	8,6	9,4	-1,06	-0,74	-0,35	-0,17	0,04	0,0
4,5	8,0	9,0	-1,25	-0,87	-0,42	-0,20	-0,05	0,0
5,0	7,4	8,6	-1,69	-1,17	-0,56	-0,27	-0,07	0,0
5,0	8,0	9,0	-1,40	-0,98	-0,47	-0,23	-0,06	0,0
5,0	8,6	9,4	-1,35	-0,95	-0,46	-0,22	-0,05	0,0
5,5	8,0	9,0	-1,53	-1,07	-0,52	-0,25	-0,06	0,0
6,0	7,4	8,6	-1,69	-1,17	-0,56	-0,27	-0,07	0,0
6,0	8,6	9,4	-1,63	-1,16	-0,57	-0,28	-0,07	0,0

имеет обратный знак относительно других констант, то при уменьшении $\nu_0\delta$ линии 6 и 7 быстро удаляются друг от друга, оставляя в центре «полуспектра» широкий промежуток без линий. Другая особенность такого спектра заключена в том, что линии 5 и 5' (из другой половины спектра) при определенных значениях $\nu_0\delta$ (около 10 гц при частоте 60 Мгц) сливаются, образуя достаточно интенсивный центральный сигнал.

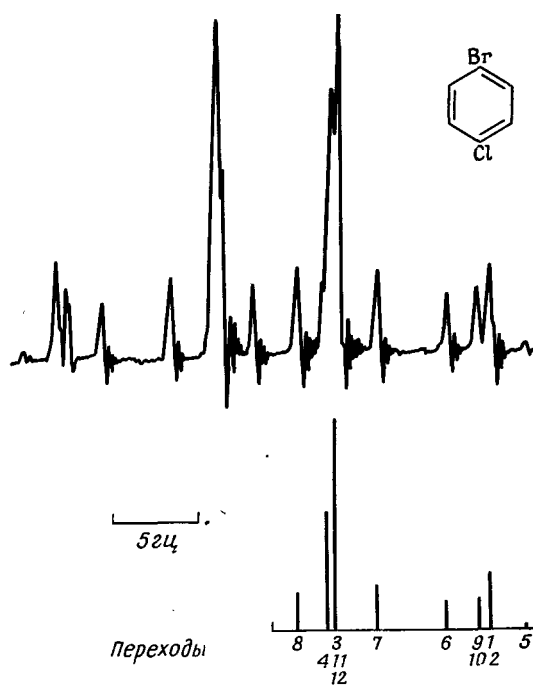
1,2-Хлорбромэтан $\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2\text{Br}$ [76]. Следует полагать, что при комнатной температуре в этой молекуле происходит быстрое вращение вокруг простой С — С-связи, причем каждый поворотный изомер существует одинаковое время. Только два поворотных изомера этой молекулы имеют различное строение. В одном из них атомы галогенов находятся в *транс*-положении друг к другу и протоны образуют систему $\text{AA}'\text{BB}'$. В другом — атомы галогенов находятся в *гош*-положении и протоны образуют систему ABCD (см. разд. 9.5.5). Если происходит быстрое внутреннее вращение, то константы спин-спинового взаимодействия приобретают средние значения между константами в фиксированных изомерах. Вращательное усреднение обуславливает одинаковое экранирование протонов каждой группы CH_2 . Несмотря на это, все четыре протона остаются магнитно неэквивалентными и образуют систему $\text{AA}'\text{BB}'$, поскольку средние значения констант спин-спинового взаимодействия между одним из А-протонов и В-протонами не обязательно равны между собой (т. е. $J_{\text{AB}} \neq J_{\text{AB}'}$). На рис. 8.36 представлен спектр протонного резонанса 1,2-хлорбромэтана. Этот спектр содержит по крайней мере 20 линий и является характерным для системы $\text{AA}'\text{BB}'$. Если бы спиновая система молекулы принадлежала к классу A_2B_2 (т. е. $J_{\text{AB}} = J_{\text{AB}'}$), то, как следует из табл. 8.24, в спектре не должно наблюдаться более чем 18 линий (четыре из которых комбинационные). Детальный анализ $\text{AA}'\text{BB}'$ спектра 1,2-хлорбромэтана привел к следующим значениям параметров:

$$\nu_0\delta_{\text{AB}} = \pm 12,60 \text{ гц (при } \nu_0 = 60 \text{ Мгц),}$$

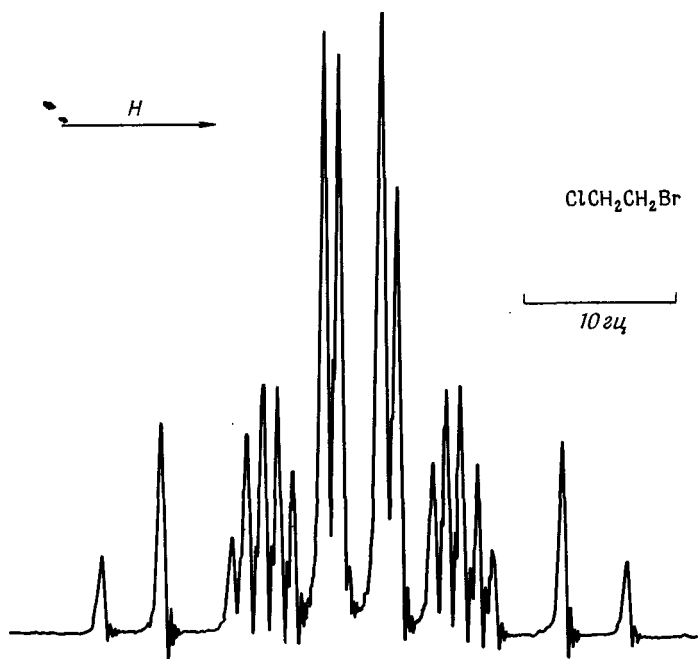
$$N = J_{\text{AB}} + J_{\text{AB}'} = 15,00 \text{ гц,}$$

$$L = J_{\text{AB}} - J_{\text{AB}'} = \pm 3,07 \text{ гц,}$$

$$M = J_{\text{AA}'} - J_{\text{BB}'} = \pm 0,95 \text{ гц.}$$



Р и с. 8.35. Экспериментальный и теоретический спектры протонного резонанса *p*-бромхлорбензола при частоте 60 МГц [74].

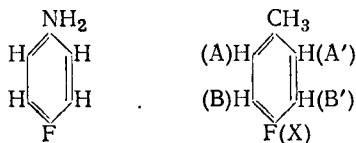


Р и с. 8.36. Спектр протонного резонанса жидкого 1,2-хлорбромэтана при частоте 60 МГц [76].

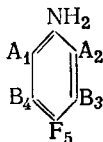
8.17. Спектры, характеризуемые шестью константами спин-спинового взаимодействия

8.17.1. Пятиспиновая система $AA'BB'X$

Система $AA'BB'X$ состоит из пяти магнитно неэквивалентных ядер, т. е. из двух пар симметрически эквивалентных ядер (AA' и BB') и одного ядра, сигнал которого отделен от других сигналов химическим сдвигом, большим по сравнению со значениями J . Примером молекул, содержащих такую систему ядер, могут служить *n*-фторанилин [78] и *n*-фтортолуол [75, 77]:



Чтобы полностью описать систему $AA'BB'X$, необходимо знание трех резонансных частот и десяти констант спин-спинового взаимодействия. Если ввести следующие обозначения



то полный набор параметров системы запишется в виде

$$\nu_A; \nu_B; \nu_X; J_{14}=J_{23}; J_{45}=J_{35}; J_{25}=J_{15}; J_{24}=J_{13}; J_{12}; J_{34}.$$

При проведении рассматриваемых ниже расчетов предполагалось, что $J_{12} \approx J_{34}$. Остальные константы спин-спинового взаимодействия вследствие симметрии системы группируются в четыре пары равных констант. Поэтому в спектре проявляется только шесть констант спин-спинового взаимодействия.

Симметризованные спиновые функции, а также диагональные и недиагональные матричные элементы для общего случая системы $AA'BB'X$ приведены в табл. 8.55. Для случая $AA'BB'X$ некоторые волновые функции не смешиваются, и поэтому можно пренебречь недиагональными элементами, содержащими J_{AX} или J_{BX} . Тогда матрица гамильтониана распадается на четыре (1×1) , десять (2×2) и две (4×4) подматрицы. Смешивание спиновых функций представляется несущественным, если различие между соответствующими диагональными элементами достаточно велико или недиагональные элементы малы. Поэтому при условии, что $J_{23} \gg J_{12}, J_{13}$ спиновые функции 8 и 12 являются волновыми функциями стационарного состояния.

В табл. 8.56 приведен полный набор смешанных волновых функций стационарного состояния для системы $AA'BB'X$. Существует 46 возможных комбинационных переходов, но их ожидаемые интенсивности очень невелики, и поэтому эти линии в дальнейшем не рассматриваются. Из числа остальных линий X -переходам отвечают 16, A -переходам — 24 и B -переходам — тоже 24 линии (всего 64 перехода). Только для частот 12-ти переходов каждого из трех типов ядер можно написать аналитические выражения; частоты остальных переходов находят из характеристического уравнения 4-го порядка. В табл. 8.57—8.59 представлены разрешенные переходы для ядер X , A и B соответственно. Для определенности считается, что $\sigma_B < \sigma_A$, т. е. переходы ядер A расположены в более сильном поле, чем B -переходы. Положительные

Таблица 8.55

СИММЕТРИЗОВАННЫЕ СПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ И МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
ДЛЯ СИСТЕМЫ АА'ВВ'Х [78]

Но- мер функ- ции	Волновая функция	Неприво- димое представ- ление	Диагональные элементы
	обозначения		
1	$\alpha\alpha\alpha\alpha$	$(A_1)_{5/2}$	$\frac{1}{2} v_0(4-2\sigma_A-2\sigma_B) + \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) +$ $+ \frac{1}{2} (J_{12}+J_{13}+J_{23}+J_{15}+J_{35})$
2	$\alpha\alpha\alpha\beta$	$(A_1)_{3/2}$	$\frac{1}{2} v_0(4-2\sigma_A-2\sigma_B) - \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) +$ $+ \frac{1}{2} (J_{12}+J_{13}+J_{23}-J_{15}-J_{35})$
3	$(1/\sqrt{2})(\alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha)$	$(A_1)_{1/2}$	$\frac{1}{2} v_0(2-2\sigma_A) + \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) + \frac{1}{2} (J_{15}+J_{12})$
4	$(1/\sqrt{2})(\beta\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha)$		$\frac{1}{2} v_0(2-2\sigma_B) + \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) + \frac{1}{2} (J_{35}+J_{12})$
5	$(1/\sqrt{2})(\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha)$		$\frac{1}{2} v_0(2-2\sigma_A) - \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) + \frac{1}{2} (-J_{15} +$ $+ J_{12})$
6	$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\alpha\alpha)$		$\frac{1}{2} v_0(2-2\sigma_B) - \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) + \frac{1}{2} (-J_{35} +$ $+ J_{12})$
7	$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha)$		$\frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) + \frac{1}{2} (J_{13}-J_{12}-J_{23})$
8	$(1/\sqrt{2})(\beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha)$	$(A_1)_{-1/2}$	$\frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) + \frac{1}{2} (-J_{13}-J_{12}+J_{23})$
9	$\alpha\alpha\beta\beta$		$\frac{1}{2} v_0(-2\sigma_A+2\sigma_B) + \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) +$ $+ \frac{1}{2} (-J_{13}-J_{23}+J_{15}-J_{35}+J_{12})$
10	$\beta\beta\alpha\alpha$		$\frac{1}{2} v_0(2\sigma_A-2\sigma_B) + \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) +$ $+ \frac{1}{2} (-J_{13}-J_{23}-J_{15}+J_{35}+J_{12})$
11	$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha)$		$\frac{1}{2} v_0(-1+\sigma_X) + \frac{1}{2} (J_{13}-J_{12}-J_{23})$
12	$(1/\sqrt{2})(\beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\beta\alpha)$		$\frac{1}{2} v'_0(-1+\sigma_X) + \frac{1}{2} (-J_{13}-J_{12}+J_{23})$
13	$\beta\beta\alpha\beta$		$\frac{1}{2} v_0(2\sigma_A-2\sigma_B) - \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) +$ $+ \frac{1}{2} (J_{12}-J_{13}-J_{23}+J_{15}-J_{35})$
14	$\alpha\alpha\beta\beta$		$\frac{1}{2} v_0(-2\sigma_A+2\sigma_B) - \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) +$ $+ \frac{1}{2} (J_{12}-J_{13}-J_{23}-J_{15}+J_{35})$
15	$(1/\sqrt{2})(\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta)$		$\frac{1}{2} v_0(-2+2\sigma_A) + \frac{1}{2} v'_0(1-\sigma_X) +$ $+ \frac{1}{2} (-J_{15}+J_{12})$

Но- мер функ- ции	Волновая функция	Неприводимое представ- ление	Диагональные элементы
	обозначения		
16	$(1/\sqrt{2}) (\alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta\alpha)$		$\frac{1}{2} v_0 (-2 + 2\sigma_B) + \frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (-J_{35} + J_{12})$
17	$\beta\beta\beta\alpha$	$(A_1)_{-3/2}$	$\frac{1}{2} v_0 (-4 + 2\sigma_A + 2\sigma_B) + \frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (J_{12} + J_{13} + J_{23} - J_{15} - J_{35})$
18	$(1/\sqrt{2}) (\beta\beta\beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha\beta\beta)$		$\frac{1}{2} v_0 (-2 + 2\sigma_A) - \frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (J_{15} + J_{12})$
19	$(1/\sqrt{2}) (\beta\alpha\beta\beta\beta + \alpha\beta\beta\beta\beta)$		$\frac{1}{2} v_0 (-2 + 2\sigma_B) - \frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (J_{35} + J_{12})$
20	$\beta\beta\beta\beta\beta$	$(A_1)_{-5/2}$	$\frac{1}{2} v_0 (-4 + 2\sigma_A + 2\sigma_B) - \frac{1}{2} v_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (J_{12} + J_{13} + J_{23} + J_{15} + J_{35})$
21	$(1/\sqrt{2}) (\alpha\alpha\alpha\beta\alpha - \alpha\alpha\beta\alpha\alpha)$	$(B_2)_{3/2}$	$\frac{1}{2} v_0 (2 - 2\sigma_A) + \frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (J_{15} - J_{12})$
22	$(1/\sqrt{2}) (\beta\alpha\alpha\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha\alpha\alpha)$		$\frac{1}{2} v_0 (2 - 2\sigma_B) + \frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (J_{35} - J_{12})$
23	$(1/\sqrt{2}) (\alpha\alpha\alpha\beta\beta - \alpha\alpha\beta\alpha\beta)$	$(B_2)_{1/2}$	$\frac{1}{2} v_0 (2 - 2\sigma_A) - \frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (-J_{15} - J_{12})$
24	$(1/\sqrt{2}) (\alpha\beta\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\alpha\alpha\beta)$		$\frac{1}{2} v_0 (2 - 2\sigma_B) - \frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (-J_{35} - J_{12})$
25	$(1/\sqrt{2}) (\alpha\beta\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\beta\alpha\alpha)$		$\frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) + \frac{1}{2} (-J_{12} + J_{13} - J_{23})$
26	$(1/\sqrt{2}) (\beta\alpha\alpha\beta\alpha - \alpha\beta\beta\alpha\alpha)$		$\frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) + \frac{1}{2} (-J_{12} - J_{13} + J_{23})$
27	$(1/\sqrt{2}) (\alpha\beta\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta\alpha\beta)$	$(B_2)_{-1/2}$	$\frac{1}{2} v'_0 (-1 + \sigma_X) + \frac{1}{2} (J_{13} - J_{12} - J_{23})$
28	$(1/\sqrt{2}) (\beta\alpha\alpha\beta\beta - \alpha\beta\beta\alpha\beta)$		$\frac{1}{2} v'_0 (-1 + \sigma_X) + \frac{1}{2} (-J_{13} - J_{12} + J_{23})$
29	$(1/\sqrt{2}) (\beta\beta\beta\alpha\alpha - \beta\beta\alpha\beta\alpha)$		$\frac{1}{2} v_0 (-2 + 2\sigma_A) + \frac{1}{2} v'_0 (1 - \sigma_X) +$ $+\frac{1}{2} (-J_{12} - J_{15})$

Но- мер функ- ции	Волновая функция	Неприво- димое представ- ление	Диагональные элементы
	обозначения		
30	$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta\beta\alpha)$		$\frac{1}{2}v_0(-2+2\sigma_B) + \frac{1}{2}v'_0(1-\sigma_X) +$ $+\frac{1}{2}(-J_{12}-J_{35})$
31	$(1/\sqrt{2})(\beta\beta\beta\alpha\beta - \beta\beta\alpha\beta\beta)$	$(B_2)_{-3/2}$	$\frac{1}{2}v_0(-2+2\sigma_A) - \frac{1}{2}v'_0(1-\sigma_X) +$ $+\frac{1}{2}(J_{15}-J_{12})$
32	$(1/\sqrt{2})(\beta\alpha\beta\beta\beta - \alpha\beta\beta\beta\beta)$		$\frac{1}{2}v_0(-2+2\sigma_B) - \frac{1}{2}v'_0(1-\sigma_X) +$ $+\frac{1}{2}(J_{35}-J_{12})$

Недиагональные элементы

$$\begin{aligned}
H_{23} &= (1/\sqrt{2})J_{35}, \quad H_{24} = (1/\sqrt{2})J_{15}, \quad H_{34} = \frac{1}{2}(J_{23}+J_{13}), \\
H_{56} &= \frac{1}{2}(J_{23}+J_{13}), \quad H_{57} = H_{58} = \frac{1}{2}J_{15}, \quad H_{59} = (1/\sqrt{2})J_{35}, \\
H_{5,10} &= H_{69} = H_{9,10} = 0, \quad H_{67} = H_{68} = \frac{1}{2}J_{35}, \quad H_{6,10} = (1/\sqrt{2})J_{15}, \\
H_{7,8} &= J_{12}, \quad H_{7,9} = H_{7,10} = (1/\sqrt{2})J_{23}, \quad H_{89} = H_{8,10} = (1/\sqrt{2})J_{13}, \\
H_{11,12} &= J_{12}, \quad H_{11,13} = H_{11,14} = (1/\sqrt{2})J_{23}, \quad H_{11,15} = H_{12,15} = \frac{1}{2}J_{15}, \\
H_{11,16} &= H_{12,16} = \frac{1}{2}J_{35}, \quad H_{12,13} = H_{12,14} = (1/\sqrt{2})J_{13}, \quad H_{13,14} = H_{13,16} = H_{14,15} = 0, \\
H_{13,15} &= (1/\sqrt{2})J_{35}, \quad H_{14,16} = (1/\sqrt{2})J_{15}, \quad H_{15,16} = \frac{1}{2}(J_{23}+J_{13}), \\
H_{17,18} &= (1/\sqrt{2})J_{35}, \quad H_{17,19} = (1/\sqrt{2})J_{15}, \quad H_{18,19} = \frac{1}{2}(J_{23}+J_{13}), \\
H_{21,22} &= \frac{1}{2}(J_{23}-J_{13}), \\
H_{23,24} &= \frac{1}{2}(J_{13}-J_{23}), \quad H_{23,25} = H_{23,26} = \frac{1}{2}J_{15}, \\
H_{24,26} &= -H_{24,25} = -\frac{1}{2}J_{35}, \quad H_{25,26} = 0, \\
H_{27,28} &= 0, \quad H_{27,29} = H_{28,29} = -\frac{1}{2}J_{15}, \\
H_{27,30} &= -H_{28,30} = -\frac{1}{2}J_{35}, \quad H_{29,30} = \frac{1}{2}(J_{23}-J_{13}), \\
H_{31,32} &= \frac{1}{2}(J_{13}-J_{23}).
\end{aligned}$$

СМЕШАННЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ
СИСТЕМЫ АА'ВВ'Х [78]

3'	$(1/\sqrt{2}) \{-\sin \theta (\beta\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha) + \cos \theta (\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha)\}$	} $(A_1)_{3/2}$
4'	$(1/\sqrt{2}) \{\cos \theta (\beta\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha) + \sin \theta (\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha)\}$	
5'	$(1/\sqrt{2}) \{-\sin \varphi (\alpha\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\alpha\alpha) + \cos \varphi (\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha)\}$	} $(A_1)_{1/2}$
6'	$(1/\sqrt{2}) \{\cos \varphi (\alpha\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\alpha\alpha) + \sin \varphi (\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha)\}$	
15'	$(1/\sqrt{2}) \{\cos \theta (\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta) + \sin \theta (\alpha\beta\beta\beta + \beta\alpha\beta\beta)\}$	} $(A_1)_{-1/2}$
16'	$(1/\sqrt{2}) \{-\sin \theta (\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta) + \cos \theta (\alpha\beta\beta\beta + \beta\alpha\beta\beta)\}$	
18'	$(1/\sqrt{2}) \{\cos \varphi (\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta) + \sin \varphi (\beta\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\beta)\}$	} $(A_1)_{-3/2}$
19'	$(1/\sqrt{2}) \{-\sin \varphi (\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta) + \cos \varphi (\beta\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\beta)\}$	
21'	$(1/\sqrt{2}) \{-\sin \psi (\beta\alpha\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha\alpha) + \cos \psi (\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\alpha\beta\alpha)\}$	} $(B_2)_{3/2}$
22'	$(1/\sqrt{2}) \{\cos \psi (\beta\alpha\alpha\alpha - \alpha\beta\alpha\alpha) + \sin \psi (\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\alpha\beta\alpha)\}$	
23'	$(1/\sqrt{2}) \{-\sin \gamma (\alpha\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha) + \cos \gamma (\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\alpha\beta\alpha)\}$	} $(B_2)_{1/2}$
24'	$(1/\sqrt{2}) \{\cos \gamma (\alpha\beta\alpha\alpha - \beta\alpha\alpha\alpha) + \sin \gamma (\alpha\alpha\alpha\beta - \alpha\alpha\beta\alpha)\}$	
29'	$(1/\sqrt{2}) \{\cos \psi (\beta\beta\beta\alpha - \beta\beta\alpha\beta) + \sin \psi (\alpha\beta\beta\beta - \beta\alpha\beta\beta)\}$	} $(B_2)_{-1/2}$
30'	$(1/\sqrt{2}) \{-\sin \psi (\beta\beta\beta\alpha - \beta\beta\alpha\beta) + \cos \psi (\alpha\beta\beta\beta - \beta\alpha\beta\beta)\}$	
31'	$(1/\sqrt{2}) \{\cos \gamma (\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta) + \sin \gamma (\beta\alpha\beta\beta - \alpha\beta\beta\beta)\}$	} $(B_2)_{-3/2}$
32'	$(1/\sqrt{2}) \{-\sin \gamma (\beta\beta\beta\alpha + \beta\beta\alpha\beta) + \cos \gamma (\beta\alpha\beta\beta - \alpha\beta\beta\beta)\}$	

Таблица 8.57

ЧАСТОТЫ И ИХ ИНТЕНСИВНОСТИ ДЛЯ ЯДРА Х СИСТЕМЫ АА'ВВ'Х [78]

Но- мер ли- ний	Переход	Частоты	Относительная интен- сив- ность
1	2 → 1	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) + J_{15} + J_{35}$	1
2	5' → 3'	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) + \frac{1}{2} (J_{15} + J_{35}) - A + B$	$(\cos \theta \cos \varphi + \sin \varphi \sin \theta)^2$
3	6' → 4'	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) + \frac{1}{2} (J_{15} + J_{35}) + A - B$	$(\cos \theta \cos \varphi + \sin \varphi \sin \theta)^2$
4	11' → 7'		
5	12' → 8'		
6	13' → 10'		
7	14' → 9'		
8	18' → 15'	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) - \frac{1}{2} (J_{15} + J_{35}) + A - B$	$(\cos \theta \cos \varphi + \sin \varphi \sin \theta)^2$
9	19' → 16'	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) - \frac{1}{2} (J_{15} + J_{35}) - A + B$	$(\cos \theta \cos \varphi + \sin \varphi \sin \theta)^2$
10	20 → 17	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) - (J_{15} + J_{35})$	1
11	23' → 21'	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) + \frac{1}{2} (J_{15} + J_{35}) - C + D$	$(\cos \gamma \cos \psi - \sin \gamma \sin \psi)^2$
12	24' → 22'	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) + \frac{1}{2} (J_{15} + J_{35}) + C - D$	$(\cos \gamma \cos \psi - \sin \gamma \sin \psi)^2$
13	27 → 25	$\nu'_0 (1 - \sigma_X)$	1
14	28 → 26	$\nu'_0 (1 - \sigma_X)$	1
15	31' → 29'	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) - \frac{1}{2} (J_{15} + J_{35}) + C - D$	$(\cos \gamma \cos \psi - \sin \gamma \sin \psi)^2$
16	32' → 30'	$\nu'_0 (1 - \sigma_X) - \frac{1}{2} (J_{15} + J_{35}) - C + D$	$(\cos \gamma \cos \psi - \sin \gamma \sin \psi)^2$

Таблица 8.58

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ ЯДЕР А СИСТЕМЫ АА'ВВ'Х [78]

Но- мер ли- ний	Переход	Частота	Относитель- ная интен- сивность
17	4' → 1	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (2J_{13} + 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) - A$	$2 (1 + \sin 2\theta)$
18	7' → 3'		
19	8' → 3'		
20	10' → 4'		
21	11' → 5'		
22	12' → 5'		
23	13' → 6'		
24	15' → 7'		
25	15' → 8'		
26	16' → 9'		
27	17' → 16'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} - 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) - A$	$2 (1 - \sin 2\theta)$
28	18' → 12'		
29	18' → 11'		
30	19' → 14'		
31	20 → 19'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} - 2J_{23} - J_{15} - J_{35}) - B$	$2 (1 - \sin 2\varphi)$
32	6' → 2		
33	25 → 21'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (2J_{13} + 2J_{23} - J_{15} - J_{35}) - B$	$2 (1 + \sin 2\varphi)$
34	26 → 21'		
35	27 → 23'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} + 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) - C$	$1 + \sin 2\psi$
36	28 → 23'		
37	29' → 26	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (+2J_{13} - 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) - C$	$1 - \sin 2\psi$
38	29' → 25		
39	31' → 27	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} + 2J_{23} - J_{15} - J_{35}) - D$	$1 - \sin 2\gamma$
40	31' → 28		

величины A , B , C , D и углы θ , φ , ψ и γ определяются из следующих уравнений:

$$A \cos 2\theta = \frac{1}{2} \nu_0 (\sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (J_{35} - J_{15}),$$

$$A \sin 2\theta = \frac{1}{2} (J_{23} + J_{13}),$$

$$B \cos 2\varphi = \frac{1}{2} \nu_0 (\sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (J_{15} - J_{35}),$$

$$B \sin 2\varphi = \frac{1}{2} (J_{23} + J_{13}),$$

Таблица 8.59

ЧАСТОТЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ ЯДЕР В
СИСТЕМЫ АА'ВВ'Х [78]

Но- мер ли- ний	Переход	Частота	Относитель- ная интенсив- ность
41	3' → 1	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (2J_{13} + 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) + A$	$2 (1 - \sin 2\theta)$
42	5' → 2	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (2J_{13} + 2J_{23} - J_{15} - J_{35}) + B$	$2 (1 - \sin 2\varphi)$
43	8' → 4'	—	—
44	9' → 3'	—	—
45	11' → 6'	—	—
46	12' → 6'	—	—
47	14' → 5'	—	—
48	15' → 10'	—	—
49	16' → 7'	—	—
50	16' → 8'	—	—
51	17' → 15'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} - 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) + A$	$2 (1 + \sin 2\theta)$
52	19' → 11'	—	—
53	19' → 12'	—	—
54	20 → 18'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} - 2J_{23} - J_{15} - J_{35}) + B$	$2 (1 + \sin 2\varphi)$
55	18' → 13'	—	—
56	7' → 4'	—	—
57	25 → 22'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} + 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) + C$	$1 - \sin 2\psi$
58	26 → 22'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (+2J_{13} - 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) + C$	$1 + \sin 2\psi$
59	27 → 24'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} + 2J_{23} - J_{15} - J_{35}) + D$	$1 + \sin 2\gamma$
60	28 → 24'	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (2J_{13} - 2J_{23} - J_{15} - J_{35}) + D$	$1 - \sin 2\gamma$
61	30' → 25	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (2J_{13} - 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) + C$	$1 + \sin 2\psi$
62	30' → 26	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} + 2J_{23} + J_{15} + J_{35}) + C$	$1 - \sin 2\psi$
63	32' → 28	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (-2J_{13} + 2J_{23} - J_{15} - J_{35}) + D$	$1 + \sin 2\gamma$
64	32' → 27	$\frac{1}{2} \nu_0 (2 - \sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (2J_{13} - 2J_{23} - J_{15} - J_{35}) + D$	$1 - \sin 2\gamma$

$$C \cos 2\psi = \frac{1}{2} \nu_0 (\sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (J_{35} - J_{15}),$$

$$C \sin 2\psi = \frac{1}{2} (J_{23} - J_{13});$$

$$D \cos 2\gamma = \frac{1}{2} \nu_0 (\sigma_A - \sigma_B) + \frac{1}{4} (J_{15} - J_{35}),$$

$$D \sin 2\gamma = \frac{1}{2} (J_{13} - J_{23}).$$

Спектры ЯМР- F^{19} и $-H^1$ *n*-фторанилина воспроизведены на рис. 8.37 и 8.33 соответственно.

X-Спектр (от ядер F^{19}) n-фторанилина. Благодаря простоте спектра F^{19} соотнесение линий и X-переходов (см. табл. 8.57) не вызывает затруднений. Спектр состоит из триплета триплетов, обусловленного одинаковым взаимодействием ядра фтора с ядрами обоих *орто*-атомов водорода (J_{35}) и с ядрами обоих *мета*-атомов водорода J_{15} . Идентификация линий, отмеченная на рис. 8.37 и 8.38, позволила найти

$$\begin{aligned} J_{15} + J_{35} &= 13,5 \text{ гц}, \\ A - B &= \pm 1,8 \text{ гц}, \\ C - D &= \pm 1,8 \text{ гц}. \end{aligned}$$

Хотя точные выражения для частот X-переходов 4, 5, 6 и 7 отсутствуют, тем не менее первое приближение позволяет получить достаточно точные результаты. Выполненное на этом основании соотнесение линий, показанное на рис. 8.37, дало возможность найти $J_{15} = 5,1 \text{ гц}$ и $J_{35} = 8,5 \text{ гц}$. Вычисления показали, что

$$(A - B) = (C - D) = 1,8 \text{ гц}$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} A &= C, \quad \theta = \psi, \\ B &= D, \quad \gamma = -\varphi, \end{aligned}$$

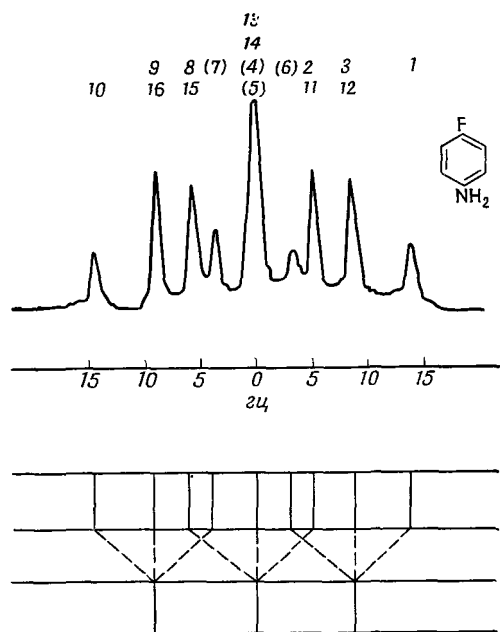
откуда $J_{13} = 0$.

Кроме того, можно показать, что константы J_{15} и J_{35} имеют одинаковые знаки, так как в противном случае было бы $(A - B) = \pm 7,0 \text{ гц}$ и вычисленные интенсивности линий X-спектра не согласовались бы с экспериментальными.

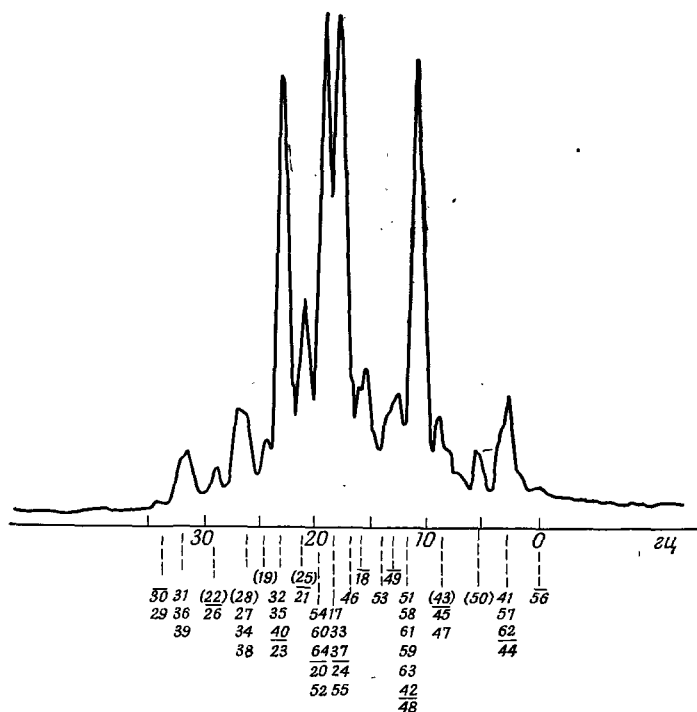
AA'BB'-Часть спектра n-фторанилина. Эта часть спектра является обычным спектром типа AA'BB', характерным для *пара*-дизамещенных производных бензола (см. рис. 8.35), в котором каждая линия расщеплена в дублет из-за взаимодействия с ядром фтора. На этом основании нетрудно произвести соотнесение экспериментальных линий и переходов, указанных в табл. 8.58 и 8.59. Отнесение линий показано на рис. 8.38. Анализ проводится по обычным для системы AA'BB' правилам. Наилучшее совпадение с экспериментальным спектром *n*-фторанилина достигается для параметров

$$\begin{aligned} A &= C = 8,2 \text{ гц}, & J_{35} &= 8,6 \text{ гц}, \\ B &= D = 6,4 \text{ гц}, & J_{15} &= 5,1 \text{ гц}, \\ J_{23} + J_{13} &= 9,0 \text{ гц}, & \nu_0 \delta_{AB} &= 12,2 \text{ гц}, \\ J_{13} &\approx 0 (< 0,3) \text{ гц}, \end{aligned}$$

При исследовании неразбавленного *n*-фтортолуола [77] при частоте 29,92 Мгц оказалось, что химический сдвиг между протонами в *орто*- и *мета*-положениях весьма мал. Поэтому Шефер [77] рассматривал этот спектр как систему AA'A"AX. Хотя удовлетворительной интерпретации спектра можно добиться в предположении, что $J_{HF}^{орто} = J_{HF}^{мета} = 7,4 \text{ гц}$, Шефер и Шнейдер [75] показали, что это предположение не является необходимым условием. Из анализа спектра такого типа можно получить только среднее значение обоих констант спин-спинового взаимодействия J_{HF} . Разбавляя *n*-фтортолуол различными растворителями, можно увеличить разность между химическими сдвигами для кольцевых протонов и подвергнуть анализу наблюдаемый спектр типа AA'BB'X [75]. Оказалось, что в действительности $J_{HF}^{орто} \neq J_{HF}^{мета}$, а именно



Р и с. 8.37. Спектр ЯМР- F^{19} неразбавленного *p*-фторанилина при частоте 29,92 Мгц [78].



Р и с. 8.38. Спектр ЯМР- H^1 кольцевых протонов неразбавленного *p*-фторанилина при частоте 29,92 Мгц [78].

$J_{\text{HF}}^{\text{ortho}} = 8,7$ гц и $J_{\text{HF}}^{\text{meta}} = 5,8$ гц. Существует также взаимодействие протонов группы CH_3 с ядром фтора $J_{\text{CH}_3\text{F}} = 0,9$ гц.

Имеется сообщение о проведении анализа более простой спиновой системы $\text{AA}'\text{PP}'\text{X}$ [79].

8.17.2. Четырехспиновая система ABCX

Спектр ЯМР молекулы, содержащей четыре магнитно неэквивалентных ядра, три из которых сильно взаимодействуют друг с другом (ABC) и отделены от четвертого (X) химическим сдвигом, значительно превосходящим имеющиеся в системе константы спин-спинового взаимодействия, отвечает системе ABCX.

Банвелл и Шеппард [80] подвергли анализу спектры ЯМР- H^1 и -F^{19} фторэтилена $\text{CH}_2 = \text{CHF}$, спиновая система которого соответствует ABCX, и показали возможность определения относительных знаков всех констант спин-спинового взаимодействия в такой системе. Всего в спектре ABCX имеется 50 разрешенных переходов, из которых 18 комбинационные.

В качестве базиса для построения волновых функций спиновой системы ABCX пользуются мультипликативными функциями. В табл. 8.60 приведены базисные мультипликативные функции и матричные элементы для этой системы. Матрица гамильтониана распадается на четыре (1×1) и четыре (3×3) подматрицы. Так как смешивание между состояниями с противоположными спинами ядра X не происходит, то гамильтониан можно записать в виде двух независимых составляющих, соответствующих ориентациям спина X-ядра α и β . Переходы типа ABC происходят между энергетическими уровнями спиновых состояний, отвечающими одной и той же составляющей гамильтониана, тогда как X-переходы происходят между уровнями для разных составляющих. Для полного расчета спектра ABCX требуется знание четырех резонансных частот и шести констант спин-спинового взаимодействия.

$$\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_X, J_{AB}, J_{AC}, J_{BC}, J_{AX}, J_{BX}, J_{CX}.$$

ABC-Часть протонного спектра фторэтилена представляет собой суперпозицию двух спектров ABC, каждый из которых обусловлен переходами внутри одной составляющей гамильтониана. Рассмотрение диагональных матричных элементов (см. табл. 8.60) показывает близкое сходство между обеими составляющими гамильтониана, причем отличие от матричных элементов трехспиновой системы ABC (табл. 8.36) определяется только дополнительными членами $\nu_X, J_{AX}, J_{BX}, J_{CX}$. Член ν_X присутствует во всех диагональных матричных элементах системы ABCX, и поэтому переходы внутри каждой составляющей гамильтониана не зависят от ν_X . Вводя обозначения $\nu'_A = (\nu_A +$

$+\frac{1}{2}J_{AX})$, $\nu'_B = (\nu_B + \frac{1}{2}J_{BX})$ и т. д., можно достигнуть более близкого сходства между гамильтонианом для системы ABC и ABC-частью гамильтониана для ABCX. Одна из ABC-компонент наблюдаемого протонного спектра ABCX рассматривается как спектр ABC с эффективными резонансными частотами ν'_A, ν'_B, ν'_C вместо ν_A, ν_B, ν_C . Спектр ABC, отвечающий другой составляющей гамильтониана, можно описать сходными матричными элементами с эффективными частотами $\nu''_A = (\nu_A - \frac{1}{2}J_{AX})$ и т. д. Для анализа

ABC-части спектра системы ABCX можно применить итерационный метод анализа спектра ABC.

При анализе X-части спектра следует рассматривать только переходы между двумя половинами гамильтониана. Выражения для энергии двух переходов можно написать сразу, так как соответствующие энергетические уровни

Таблица 8.60

МУЛЬТИПЛИКАТИВНЫЕ ФУНКЦИИ И МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ
АВСХ [80]

Диагональные элементы					
Номер функ- ции	ABC	X	Σ'_{ABCX}	Σ'_{ABC}	H_{nn}
1	$\alpha\alpha\alpha$	α	+2	$+\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B + v_C + v_X) +$ $+\frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC} + J_{AX} + J_{BX} + J_{CX})$
2	$\alpha\alpha\beta$	α	+1	$+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B - v_C + v_X) +$ $+\frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC} + J_{AX} + J_{BX} - J_{CX})$
3	$\alpha\beta\alpha$	α			$\frac{1}{2}(v_A - v_B + v_C + v_X) +$ $+\frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC} + J_{AX} - J_{BX} + J_{CX})$
4	$\beta\alpha\alpha$	α			$\frac{1}{2}(-v_A + v_B + v_C + v_X) +$ $+\frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC} - J_{AX} + J_{BX} + J_{CX})$
5	$\alpha\beta\beta$	α	0	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B - v_C + v_X) +$ $+\frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC} + J_{AX} - J_{BX} - J_{CX})$
6	$\beta\alpha\beta$	α			$\frac{1}{2}(-v_A + v_B - v_C + v_X) +$ $+\frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC} - J_{AX} + J_{BX} - J_{CX})$
7	$\beta\beta\alpha$	α			$\frac{1}{2}(-v_A - v_B + v_C + v_X) +$ $+\frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC} - J_{AX} - J_{BX} + J_{CX})$
8	$\beta\beta\beta$	α	-1	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}(-v_A - v_B - v_C + v_X) +$ $+\frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC} - J_{AX} - J_{BX} - J_{CX})$
1'	$\alpha\alpha\alpha$	β	+1	$+\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B + v_C - v_X) +$ $+\frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC} - J_{AX} - J_{BX} - J_{CX})$
2'	$\alpha\alpha\beta$	β	0	$+\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B - v_C - v_X) +$ $+\frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC} - J_{AX} - J_{BX} + J_{CX})$
3'	$\alpha\beta\alpha$	β			$\frac{1}{2}(v_A - v_B + v_C - v_X) +$ $+\frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC} - J_{AX} + J_{BX} - J_{CX})$
4'	$\beta\alpha\alpha$	β			$\frac{1}{2}(-v_A + v_B + v_C - v_X) +$ $+\frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC} + J_{AX} - J_{BX} - J_{CX})$

Продолжение табл. 8.60

Диагональные элементы					
Номер функ- ции	ABC	X	ΣI_{ABCX}	ΣI_{ABC}	H_{nn}
5'	$\alpha\beta\beta$	β	-1	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B - v_C - v_X) +$ $+\frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{BC} - J_{AX} + J_{BX} + J_{CX})$
6'	$\beta\alpha\beta$	β			$\frac{1}{2}(-v_A + v_B - v_C - v_X) +$ $+\frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{BC} + J_{AX} - J_{BX} + J_{CX})$
7'	$\beta\beta\alpha$	β			$\frac{1}{2}(-v_A - v_B + v_C - v_X) +$ $+\frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{BC} + J_{AX} + J_{BX} - J_{CX})$
8'	$\beta\beta\beta$	β			$\frac{1}{2}(-v_A - v_B - v_C - v_X) +$ $+\frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC} + J_{AX} + J_{BX} + J_{CX})$

Недиагональные элементы

$$H_{23} = H_{2'3'} = \frac{1}{2} J_{BC}$$

$$H_{56} = H_{5'6'} = \frac{1}{2} J_{AB}$$

$$H_{24} = H_{2'4'} = \frac{1}{2} J_{AC}$$

$$H_{57} = H_{5'7'} = \frac{1}{2} J_{AC}$$

$$H_{34} = H_{3'4'} = \frac{1}{2} J_{AB}$$

$$H_{67} = H_{6'7'} = \frac{1}{2} J_{BC}$$

определяются невозмущенными диагональными матричными элементами:

$$E_1 - E_{1'} = (v_X) + \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX} + J_{CX}),$$

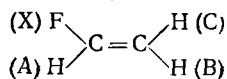
$$E_8 - E_{8'} = (v_X) - \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX} + J_{CX}).$$

Как правило, эти линии имеют наиболее высокую интенсивность в X-части спектра, поскольку они не делят свою интенсивность с комбинационными переходами. Середина интервала между этими двумя линиями отвечает v_X . Всего в X-части спектра имеется восемь основных и двенадцать комбинационных линий.

Для получения относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия необходимо добиваться наилучшего совпадения между экспериментальным и теоретическим спектрами. Значения констант, найденные при анализе системы ABCX фторэтилена, приведены в табл. 8.61.

Таблица 8.61

ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, НАЙДЕННЫЕ ДЛЯ
ФТОРЭТИЛЕНА (СИСТЕМА АВСХ)



$$J_{AC} = +12,8 \text{ гц}^a$$

$$J_{AB} = +4,7 \text{ гц}$$

$$J_{BC} = -3,2 \text{ гц}$$

$$J_{AX} = +84,7 \text{ гц}$$

$$J_{BX} = +52,4 \text{ гц}$$

$$J_{CX} = +220,1 \text{ гц}$$

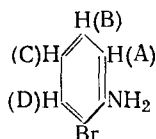
^a J_{AC} принята положительной, и знаки остальных констант определены относительно J_{AC} .

8.17.3. Четырехспиновая система ABCD

Четыре магнитно неэквивалентных ядра, для которых химические сдвиги между сигналами сравнимы по величине с константами спин-спинового взаимодействия, образуют систему ABCD.

В данном случае элементы симметрии полностью отсутствуют. В табл. 8.62 приведены базисные мультипликативные функции, а также диагональные и недиагональные элементы матрицы гамильтониана для системы ABCD. Матрица распадается на две (1×1) , две (4×4) и одну (6×6) подматрицы. Если известны точные значения матричных элементов, то с помощью вычислительной машины можно найти числовое решение соответствующего векового уравнения, т. е. определить собственные значения и собственные векторы. В качестве исходных параметров для первого этапа расчета пользуются приближенными значениями матричных элементов, затем эти параметры последовательно уточняют до тех пор, пока решения векового уравнения не совпадут с наблюдаемыми собственными значениями. Для полного расчета системы ABCD требуется знание четырех химических сдвигов и шести констант спин-спинового взаимодействия: $\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D, J_{AB}, J_{AC}, J_{AD}, J_{BC}, J_{BD}, J_{CD}$. В системе имеется 56 разрешенных переходов, из которых 24 — комбинационные малой интенсивности.

Клу [81] провел анализ системы ABCD для интерпретации протонного спектра кольцевых атомов водорода *o*-броманилина.



Приближенные значения констант спин-спинового взаимодействия для ароматических молекул хорошо известны. Оценить приближенные значения химических сдвигов для четырех ядер можно методом моментов, предложенным Андерсоном и Мак-Коннелом [82], путем определения частот для центров тяжести соответствующих мультиплетов (см. разд. 8.18.2). Для отнесения резонансных частот соответствующим кольцевым протонам следует учитывать эмпирические правила. Например, для *орто*-броманилина известно, что экранирование протона, находящегося в *орто*-положении к аминогруппе, уменьшается при добавлении ацетона. Наблюдаемым влиянием растворителя можно воспользоваться для получения сведений о резонансной частоте для H(A) и константах спин-спиновых взаимодействий, в которых участвует это ядро.

Таблица 8.62

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ ABCD [81]

Мультипликативные функции		Диагональные матричные элементы H_{mm}^a	Недиагональные элементы H_{mn}	
1_2	$\alpha\alpha\alpha\alpha$	$2\bar{v} + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{BC} + J_{AD} + J_{BD} + J_{CD})$		
1_1	$\alpha\alpha\alpha\beta$	$\bar{v} - \frac{1}{2}(\delta + \delta_{BD}) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} - J_{AD} + J_{BC} - J_{BD} - J_{CD})$	$H_{12} = \frac{1}{2}J_{CD}$	
2_1	$\alpha\alpha\beta\alpha$	$\bar{v} + \frac{1}{2}(\delta - \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} + J_{AD} - J_{BC} + J_{BD} - J_{CD})$	$H_{13} = \frac{1}{2}J_{BD}$	
3_1	$\alpha\beta\alpha\alpha$	$\bar{v} - \frac{1}{2}(\delta - \delta_{BD}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} + J_{AD} - J_{BC} - J_{BD} + J_{CD})$	$H_{14} = \frac{1}{2}J_{AD}$	
4_1	$\beta\alpha\alpha\alpha$	$\bar{v} + \frac{1}{2}(\delta + \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} - J_{AD} + J_{BC} + J_{BD} + J_{CD})$	$H_{23} = \frac{1}{2}J_{BC}$	
			$H_{24} = \frac{1}{2}J_{AC}$	
			$H_{34} = \frac{1}{2}J_{AB}$	
1_0	$\alpha\alpha\beta\beta$	$-\frac{1}{2}(\delta_{AC} + \delta_{BD}) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{AD} - J_{BC} - J_{BD} + J_{CD})$	$H_{12} = \frac{1}{2}J_{BC}$	$H_{13} = \frac{1}{2}J_{AC}$
2_0	$\alpha\beta\alpha\beta$	$-\delta + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{AD} - J_{BC} + J_{BD} - J_{CD})$	$H_{14} = \frac{1}{2}J_{BD}$	$H_{15} = \frac{1}{2}J_{AD}$
3_0	$\beta\alpha\alpha\beta$	$-\frac{1}{2}(\delta_{BD} - \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{AD} + J_{BC} - J_{BD} - J_{CD})$	$H_{16} = 0$	$H_{23} = \frac{1}{2}J_{AB}$
4_0	$\alpha\beta\beta\alpha$	$+\frac{1}{2}(\delta_{BD} - \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} + J_{AD} + J_{BC} - J_{BD} - J_{CD})$	$H_{24} = \frac{1}{2}J_{CD}$	$H_{25} = 0$
			$H_{26} = \frac{1}{2}J_{AD}$	$H_{34} = 0$

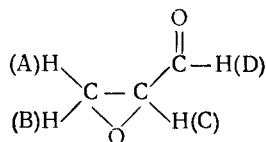
Мультипликативные функции		Диагональные матричные элементы H_{mm}^a	Недиагональные элементы H_{mn}
5 ₀	$\beta\alpha\beta\alpha$	$+\delta + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} - J_{AD} - J_{BC} + J_{BD} - J_{CD})$	$H_{35} = \frac{1}{2} J_{CD} \quad H_{36} = \frac{1}{2} J_{BD}$
6 ₀	$\beta\beta\alpha\alpha$	$+\frac{1}{2}(\delta_{AC} + \delta_{BD}) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} - J_{AD} - J_{BC} - J_{BD} + J_{CD})$	$H_{45} = \frac{1}{2} J_{AB} \quad H_{46} = \frac{1}{2} J_{AC}$ $H_{56} = \frac{1}{2} J_{BC}$
1 ₋₁	$\beta\beta\beta\alpha$	$-\bar{v} + \frac{1}{2}(\delta + \delta_{BD}) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} - J_{AD} + J_{BC} - J_{BD} - J_{CD})$	$H_{12} = \frac{1}{2} J_{CD}$
2 ₋₁	$\beta\beta\alpha\beta$	$-\bar{v} - \frac{1}{2}(\delta - \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{AC} + J_{AD} - J_{BC} + J_{BD} - J_{CD})$	$H_{13} = \frac{1}{2} J_{BD}$
3 ₋₁	$\beta\alpha\beta\beta$	$-\bar{v} + \frac{1}{2}(\delta - \delta_{BD}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{AC} + J_{AD} - J_{BC} - J_{BD} + J_{CD})$	$H_{14} = \frac{1}{2} J_{AD}$
4 ₋₁	$\alpha\beta\beta\beta$	$-\bar{v} - \frac{1}{2}(\delta + \delta_{AC}) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{AC} - J_{AD} + J_{BC} + J_{BD} + J_{CD})$	$H_{23} = \frac{1}{2} J_{BC}$ $H_{24} = \frac{1}{2} J_{AC}$ $H_{34} = \frac{1}{2} J_{AB}$
1 ₋₂	$\beta\beta\beta\beta$	$-2\bar{v} + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{AC} + J_{AD} + J_{BC} + J_{BD} + J_{CD})$	

^a Здесь $\bar{v} = \frac{1}{4}(\nu_A + \nu_B + \nu_C + \nu_D)$ представляет «центр тяжести» спектра и не зависит от констант спин-спинового взаимодействия;

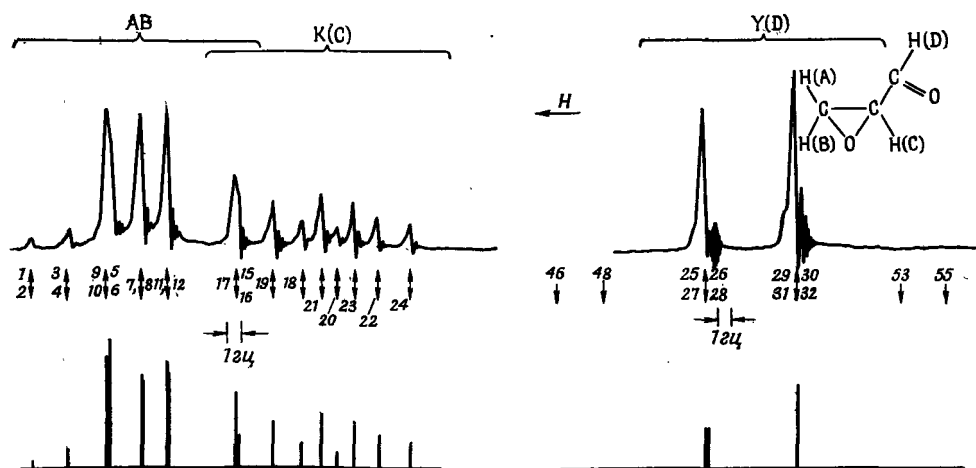
$$\begin{aligned}\delta_{BD} &= \nu_B - \nu_D, \\ \delta_{AC} &= \nu_A - \nu_C, \\ \delta &= \frac{1}{2}(\nu_B + \nu_D) - \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_C).\end{aligned}$$

Теоретически из сравнения наблюдаемых и вычисленных интенсивностей можно определить относительные знаки всех констант спин-спинового взаимодействия в системе ABCD.

Рейлли и Сволен [83] провели полный анализ спектра типа ABCD для глицидальдегида



при частоте 40 и 60 Мгц. Расчет удалось успешно провести двумя путями: 1) пользуясь приближениями АВХУ и АВКУ, сходными с АВК (см. разд. 8.15.4), и 2) применяя итерационный метод, сходный с методом Клу [81].



Р и с. 8.39. Спектр протонного резонанса глицидальдегида (спиновая система АВКУ) при частоте 60 Мгц [83].

Метод расчета в приближении АВХУ весьма похож на приближение АВХ для трехспиновой системы: в обоих случаях все недиагональные элементы, за исключением тех, которые равны $\frac{1}{2} J_{AB}$, принимаются равными нулю, в результате чего матрица гамильтониана распадается на (1×1) и (2×2) подматрицы, вековые уравнения для которых нетрудно решить.

При частоте 60 Мгц сигнал альдегидного протона довольно далеко отстоит от линии других протонов (см. рис. 8.39), и приближение АВХУ не пригодно для описания спектра молекулы, а метод АВКУ дает превосходные результаты. В методе анализа АВКУ учитываются все недиагональные элементы, за исключением тех, которые содержат константы взаимодействия для ядра Y (т. е. пренебрегают константами J_{AY} , J_{BY} , и J_{KY}). Унитарное преобразование, диагонализующее матрицу гамильтониана системы АВХУ, применяется для матрицы АВКУ. Поскольку результирующая матрица является недиагональной, то для вычисления энергии уровней системы следует применить приближение второго порядка теории возмущений. Найденные выражения для энергии (не приведенные здесь) имеют аналитический вид, аналогичный соответствующим выражениям для системы АВК. Относительные интенсивности удобно вычислять с помощью электронной вычислительной машины, которая находит собственные векторы матрицы, необходимые для построения волновых функций стационарного состояния.

Примененный авторами [83] точный метод анализа ABCD сходен с тем, который разработал Клу. В качестве первого приближения приняты параметры, найденные методом анализа ABKY. Пробная матрица последовательно уточняется на электронной вычислительной машине до совпадения собственных значений с экспериментальными значениями. Первый шаг анализа состоит в ориентировочном соотношении измеренных частот и теоретических энергий переходов. Очевидно, что задача отыскания правильного отнесения среди многочисленных возможных вариантов намного более сложная, чем при анализе системы ABC. Если компоненты четырех мультиплетов перекрываются, то отнесение линий с применением приближения ABXY может оказаться исключительно трудным делом. В таких случаях произвести отнесение можно путем сравнения экспериментального спектра с результатом расчета энергий переходов, выполненного на электронной вычислительной машине на основе разумных значений J_{ij} и $\nu_0\delta_i$. Разумные значения параметров оцениваются по спектрам сходных, но более простых молекул (в данном случае можно воспользоваться значениями констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов, полученными из спектров ABC эпоксидов).

Говил и сотр. [84] для интерпретации протонного спектра кумарина также применяли точный анализ системы ABCD.

8.18. Другие методы анализа спектров

8.18.1. Теория возмущений

Если вековое уравнение распадается на квадратные, то найти собственные значения не трудно. Численными методами можно решить и уравнения более высоких порядков, но в этом случае определение химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия становится громоздким процессом, не приносящим того удовлетворения, которое дает аналитическое решение. Поэтому другие методы анализа, которые позволяют достичь довольно близкого приближения к точному решению, не прибегая к решению векового уравнения, могут оказаться весьма перспективными. В методе возмущений [10] гамильтониан записывается в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)} + \mathcal{H}', \quad (8.187)$$

где

$$\mathcal{H}^{(0)} = \sum_G \nu_G I_{zG}, \quad (8.188)$$

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{G < G'} J_{GG'} I_{zG} I_{zG'}, \quad (8.189)$$

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2} \sum_{G < G'} J_{GG'} (I_G^+ I_{G'}^- + I_G^- I_{G'}^+). \quad (8.190)$$

Здесь индексы G и G' отвечают двум группам эквивалентных ядер, состоящим из n_G и $n_{G'}$ ядер соответственно. Гамильтониан нулевого порядка $\mathcal{H}^{(0)}$ описывает систему с $J_{GG'} = 0$, спектр которой состоит из набора синглетов — по одному от группы ядер; отношение интенсивностей этих пиков равно $n_G : n_{G'}$. Энергия состояния с полным квантовым числом m представляется в виде

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E'_m. \quad (8.191)$$

Энергия нулевого порядка

$$E_m^{(0)} = \sum_G \nu_G m_G. \quad (8.192)$$

Поправка первого порядка для гамильтониана $\mathcal{H}^{(1)}$ соответствует системе с конечным значением $J_{GG'}$, которое, однако, существенно меньше химического сдвига

$$J_{GG'} \ll \nu_0 \delta,$$

где химический сдвиг выражен в безразмерных единицах $\delta = \frac{\nu_G - \nu_{G'}}{\nu_0}$. Мультипликативные спиновые функции являются собственными функциями гамильтониана $(\mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)})$, поэтому матрица гамильтониана диагональна и уровни энергии представляются в виде

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} = \sum_G \nu_G m_G + \sum_{G < G'} J_{GG'} m_G m_{G'}. \quad (8.193)$$

Учитывая следующие правила отбора для переходов

$$\Delta m_G = 1; \quad \Delta m_{G'} = 0; \quad \Delta I_G = 0,$$

находим частоты переходов для ядер группы G :

$$\nu = \nu_G + \sum_{G' \neq G} J_{GG'} m_{G'}. \quad (8.194)$$

Число переходов для группы G равно числу возможных значений $m_{G'}$, т. е. $(2I_{G'} + 1)$. Относительные интенсивности переходов определяются биномиальными коэффициентами степени $n_{G'}$.

Приближения более высоких порядков теории возмущений отражены членом $\mathcal{H}'$. Расчет ведется обычными методами возмущений (см. [10]). Поправка второго порядка для энергии равна

$$E_m^{(2)} = \sum'_{j, k} \frac{|\mathcal{H}'_{jk}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad (8.195)$$

где $\mathcal{H}'_{jk}$ — матричный элемент гамильтониана $\mathcal{H}'$, отвечающий функциям нулевого приближения $\psi_j^{(0)}$, которые в данном случае являются мультипликативными спиновыми функциями. Суммирование в уравнении (8.195) производится по функциям $\psi_j^{(0)}$, соответствующим всем возможным значениям квантовых чисел $I_G, m_G, I_{G'}, m_{G'}$; штриховой знак при обозначении суммы указывает на то, что член с $j = k$ следует опустить. Матричные элементы $\mathcal{H}'_{jk}$ имеют вид

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{(m_G-1), (m_{G'}+1); m} | \mathcal{H}' | \Psi_{m_G, m_{G'}; m} \rangle = \\ & = \frac{1}{2} J_{GG'} [(I_G - m_G + 1)(I_G + m_G)(I_{G'} - m_{G'})(I_{G'} + m_{G'} + 1)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (8.196)$$

Подставив выражение (8.196) в (8.195), найдем

$$E_m^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{G < G'} \frac{J_{GG'}^2}{\nu_G - \nu_{G'}} [m_G (I_{G'}^2 + I_{G'} - m_{G'}^2) - m_{G'} (I_G^2 + I_G - m_G^2)]. \quad (8.197)$$

С учетом приближения второго порядка теории возмущений находим частоты переходов для ядер группы G :

$$\begin{aligned} \nu = \nu_G + \sum_{G' \neq G} J_{GG'} m_{G'} + \frac{1}{2} \sum_{G' \neq G} \frac{J_{GG'}^2}{\nu_G - \nu_{G'}} [I_{G'} (I_{G'} + 1) - \\ - m_{G'} (m_{G'} + 1) + 2m_G m_{G'}], \end{aligned} \quad (8.198)$$

которые зависят теперь от значения полного спина I всех групп, внешних по отношению к G .

Относительные интенсивности переходов определяют с помощью собственных функций

$$\psi_m = \varphi_m^{(0)} + \varphi_m^{(1)}, \quad (8.199)$$

где $\varphi_m^{(1)}$ — поправка первого порядка к мультипликативной спиновой функции $\varphi_m^{(0)}$. Функции $\varphi_m^{(1)}$ имеют вид (см. [10])

$$\varphi_m^{(1)} = \sum'_{j,k} \frac{\mathcal{H}'_{jk}}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \varphi_j^{(0)}, \quad (8.200)$$

и, подставляя матрицу $\mathcal{H}'_{jk}$ из уравнения (8.196), получаем

$$\begin{aligned} \varphi_{m_G, m} = \varphi_{m_G, m} - \frac{1}{2} \sum_{G < G'} \frac{J_{GG'}}{v_G - v_{G'}} [F_{m_{G'}} F_{(m_G+1)} \varphi_{(m_G+1), (m_{G'}-1); m} - \\ - F_{(m_{G'}+1)} F_{m_G} \varphi_{(m_G-1), (m_{G'}+1); m}], \end{aligned} \quad (8.201)$$

где

$$F_{m_G} = [(I_G + m_G)(I_G - m_G + 1)]^{1/2}. \quad (8.202)$$

Относительные интенсивности пропорциональны величине

$$|\langle \psi_{m_G-1} | I_G^- | \psi_{m_G} \rangle|^2. \quad (8.203)$$

Подставляя выражение для функций ψ_{m_G} , получаем

$$P_{m \rightarrow m'} \propto (I_G - m_G + 1)(I_G + m_G) \left[1 - 2 \sum_{G \neq G'} \frac{J_{GG'} m_{G'}}{v_G - v_{G'}} \right]. \quad (8.204)$$

Уравнения (8.198) и (8.204) показывают, что поправки второго порядка к частотам переходов имеют существенное значение лишь при условии, что

$$v_G - v_{G'} \lesssim J_{GG'}.$$

8.18.2. Моменты спектров

Обычный метод определения констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов для сложного спектра сводится к решению векового уравнения с пробными значениями J и δ и последующему сравнению теоретического и экспериментального спектров. Даже для систем с малым числом неизвестных этот метод требует значительных затрат труда. Поэтому были предложены способы упрощения расчетов [82, 85—87]. Значения J и δ иногда можно определить непосредственным измерением моментов спектра [82]. Этот способ сходен с тем, который применил Ван-Флек [88] для определения относительных положений ядер по вторым моментам сигналов ЯМР в твердых телах.

По определению n -й момент спектра равен

$$\langle S^n \rangle = \frac{\sum_{j,k} (v_{jk})^n A_{jk}}{\sum_{j,k} A_{jk}}, \quad (8.205)$$

где v_{jk} — частота перехода, A_{jk} — относительная интенсивность перехода. Величина A_{jk} пропорциональна площади сигнала поглощения, а если сигналы имеют одинаковую ширину, то пропорциональна амплитуде сигнала. В математическом отношении интенсивность пропорциональна $|I_{jk}^-|^2$, где I_{jk}^- —

матричный элемент оператора I^- . Уравнение (8.205) приобретает вид

$$\langle S^n \rangle = \frac{\sum_{j,k} (v_{jk})^n |I_{jk}^-|^2}{\sum_{j,k} |I_{jk}^-|^2}. \quad (8.206)$$

Член $|I_{jk}^-|^2$ можно преобразовать таким образом:

$$|I_{jk}^-|^2 = (I_{jk}^-) (I_{jk}^-)^* = (I_{jk}^-) \sum_{i=1}^N (I_{xi} - I_{yi})_{jk}^* = I_{jk}^- I_{kj}^+. \quad (8.207)$$

Суммирование по j и k дает

$$\sum_{j,k} |I_{jk}^-|^2 = \sum_{j,k} I_{jk}^- I_{kj}^+ = \text{Sp} (I^- I^+) = \text{Sp} (I^+ I^-). \quad (8.208)$$

Здесь символ Sp обозначает след матрицы и представляет собой сумму диагональных элементов. Частота перехода v_{jk} определяется разностью $(E_j - E_k)$, которая в свою очередь равна $(\mathcal{H}_{jj} - \mathcal{H}_{kk})$, где $\mathcal{H}_{jj}$ и $\mathcal{H}_{kk}$ — диагональные элементы матричного представления гамильтониана

$$\mathcal{H} = \sum_j v_j I_{zj} + \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j. \quad (8.209)$$

Подставляя v_{jk} и $|I_{jk}^-|^2$ в уравнение (8.206), получаем

$$\langle S^n \rangle = \sum_{j,k} (\mathcal{H}_{kk} - \mathcal{H}_{jj})^n I_{jk}^- I_{kj}^+ / \text{Sp} (I^+ I^-). \quad (8.210)$$

Воспользуемся выражением (8.210) для вычисления первого момента $\langle S^1 \rangle$ [88]:

$$\begin{aligned} \langle S^1 \rangle &= \sum_{j,k} (\mathcal{H}_{kk} - \mathcal{H}_{jj}) I_{jk}^- I_{kj}^+ / \text{Sp} (I^+ I^-) = \\ &= \sum_{j,k} (\mathcal{H}_{kk} I_{kj}^+ - I_{kj}^+ \mathcal{H}_{jj}) I_{jk}^- / \text{Sp} (I^+ I^-) = \sum_{j,k} [\mathcal{H}, I^+]_{kj} I_{jk}^- / \text{Sp} (I^+ I^-) = \\ &= \text{Sp} ([\mathcal{H}, I^+] I^-) / \text{Sp} (I^+ I^-). \end{aligned} \quad (8.211)$$

Сходным способом находим моменты более высоких порядков:

$$\langle S^2 \rangle = \text{Sp} ([\mathcal{H}, I^+] [I^-, \mathcal{H}] / \text{Sp} (I^+ I^-), \quad (8.212)$$

$$\langle S^3 \rangle = \text{Sp} ([\mathcal{H}, [\mathcal{H}, I^+]] [I^-, \mathcal{H}] / \text{Sp} (I^+ I^-), \quad (8.213)$$

$$\langle S^4 \rangle = \text{Sp} ([\mathcal{H}, [\mathcal{H}, I^+]] [[I^-, \mathcal{H}], \mathcal{H}] / \text{Sp} (I^+ I^-). \quad (8.214)$$

Запись соотношений для моментов через суммы диагональных элементов выгодна в том отношении, что след матрицы не зависит от базисных функций и может быть вычислен для любого удобного представления без решения векового уравнения.

В качестве примера вычисления следа матрицы рассмотрим знаменатель правой части уравнений (8.211) — (8.214):

$$\begin{aligned} \text{Sp} (I^+ I^-) &= \text{Sp} \left\{ \left[\sum_j (I_{xj} + i I_{yj}) \right] \left[\sum_k (I_{xk} - i I_{yk}) \right] \right\} = \\ &= \text{Sp} \left\{ \sum_{jk} [I_{xj} I_{xk} + I_{yj} I_{yk} + i (I_{yj} I_{xk} - I_{xj} I_{yk})] \right\}. \end{aligned} \quad (8.215)$$

Диагональные элементы выражения (8.215) включают только элементы с $j = k$. Поэтому с учетом эквивалентности направлений x , y и z имеем

$$\text{Sp} (I^+ I^-) = \text{Sp} \left[\sum_j (I_{xj}^2 + I_{yj}^2) \right] = 2 \text{Sp} \sum_j I_{zj}^2. \quad (8.216)$$

Если все ядра обладают одинаковым спиновым квантовым числом, то уравнение (8.216) принимает более простой вид:

$$\text{Sp} (I^+ I^-) = 2N \text{Sp} I_{zj}^2, \quad (8.217)$$

где N — число ядер в системе. Сумму диагональных элементов в уравнении (8.217) легко вычислить в представлении мультипликативной спиновой функции. В этом представлении матрица I_{zj}^2 является диагональной и может быть выражена как произведение матрицы, включающей координаты только одного ядра j и единичной матрицы порядка $(2I + 1)N^{-1}$. След I_{zj}^2 по координатам ядра j равен

$$\text{Sp } I_{zj}^2 = \sum_{-I}^{+I} m_{zj}^2 = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1). \quad (8.218)$$

Отсюда получаем

$$\text{Sp } (I^+ I^-) = \frac{2N}{3} I(I+1)(2I+1)^N. \quad (8.219)$$

Коммутаторы в числителе правой части уравнений (8.211) — (8.214) найдем с помощью уравнений (8.32) и (8.36). В результате имеем

$$[\mathcal{H}, I^+] = \sum_j v_j I_j^+, \quad (8.220)$$

$$[I^-, \mathcal{H}] = \sum_j v_j I_j^-, \quad (8.221)$$

$$[\mathcal{H}, [\mathcal{H}, I^+]] = \sum_j v_j^2 I_j^{+2} + \sum_{j < k} J_{jk} (v_j - v_k) I_j I_{zk}, \quad (8.222)$$

$$[[I^-, \mathcal{H}], \mathcal{H}] = \sum_j v_j^2 I_j^{-2} + \sum_{j < k} J_{jk} (v_j - v_k) I_j^- I_{zk}. \quad (8.223)$$

Вычислив диагональные суммы и подставив их в уравнение (8.211), получим соотношение для первого момента:

$$\langle S^1 \rangle = N^{-1} \sum_j v_j. \quad (8.224)$$

Для удобства будем считать, что первый момент равен нулю, т. е. что ось, относительно которой берется первый момент, проходит через «центр тяжести» спектра. Частоты, измеренные относительно этого произвольно выбранного начала отсчета, обозначим Δv_j и соответствующие моменты обозначим $\langle \Delta S^n \rangle$. Тогда выражения для первых четырех моментов приобретают вид

$$\langle \Delta S^1 \rangle = N^{-1} \sum_j \Delta v_j = 0, \quad (8.225)$$

$$\langle \Delta S^2 \rangle = N^{-1} \sum_j (\Delta v_j)^2, \quad (8.226)$$

$$\langle \Delta S^3 \rangle = N^{-1} \sum_j (\Delta v_j)^3, \quad (8.227)$$

$$\langle \Delta S^4 \rangle = N^{-1} \left[\sum_j (\Delta v_j)^4 + \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1) \sum_{j < k} J_{jk}^2 (\Delta v_j - \Delta v_k)^2 \right]. \quad (8.228)$$

Для рационального применения уравнений (8.225) — (8.228) спектр следует поделить на такие группы, внутри которых выполняется условие

$$\frac{(v_j - v_k)}{J_{jk}} \ll 1.$$

Этот прием позволяет избежать вычисления разностей между двумя большими величинами. Внутри каждой группы содержатся подгруппы эквивалентных ядер А, В, С...

Группа, содержащая две подгруппы А и В. Выражения для моментов в предположении, что все ядра имеют спин $1/2$, имеют вид

$$n_A \Delta v_A + n_B \Delta v_B = 0, \quad (8.229)$$

$$n_A (\Delta v_A)^2 + n_B (\Delta v_B)^2 = N \langle \Delta S^2 \rangle, \quad (8.230)$$

$$n_A (\Delta v_A)^3 + n_B (\Delta v_B)^3 = N \langle \Delta S^3 \rangle, \quad (8.231)$$

$$n_A (\Delta v_A)^4 + n_B (\Delta v_B)^4 + \frac{1}{2} n_A n_B J_{AB}^2 (v_0 \delta)^2 = N \langle \Delta S^4 \rangle, \quad (8.232)$$

где $v_0 \delta = v_A - v_B$ и $N = n_A + n_B$. Решая эти уравнения относительно $v_0 \delta$ и J_{AB} , находим

$$(v_0 \delta)^2 = \frac{N^2}{n_A n_B} \langle \Delta S^2 \rangle, \quad (8.233)$$

$$J_{AB}^2 = \frac{2}{N^2 \langle \Delta S^2 \rangle} \left[N \langle \Delta S^4 \rangle - \frac{n_A^3 + n_B^3}{n_A n_B} (\langle \Delta S^2 \rangle)^2 \right]. \quad (8.234)$$

Таким образом, при условии, что проведено однозначное отнесение линий к А- и В-переходам, можно определить $|J_{AB}|$ и $|v_0 \delta|$ непосредственно из второго и четвертого моментов спектра. А-Переходы отвечают правилу отбора $\Delta m_{z_A} = -1$ и $\Delta m_{z_B} = 0$. Смешанные переходы из рассмотрения исключены.

Группа, содержащая три подгруппы А, В и С. В системе АВС подлежат вычислению три химических сдвига и три константы спин-спинового взаимодействия. Три химических сдвига определяют с помощью уравнений (8.225) — (8.227), преобразуя их к виду

$$n_A \Delta v_A + n_B \Delta v_B + n_C \Delta v_C = 0, \quad (8.235)$$

$$n_A (\Delta v_A)^2 + n_B (\Delta v_B)^2 + n_C (\Delta v_C)^2 = N \langle \Delta S^2 \rangle, \quad (8.236)$$

$$n_A (\Delta v_A)^3 + n_B (\Delta v_B)^3 + n_C (\Delta v_C)^3 = N \langle \Delta S^3 \rangle. \quad (8.237)$$

Значения трех констант спин-спинового взаимодействия можно определить только исходя из $\langle \Delta S^4 \rangle$, $\langle \Delta S^5 \rangle$ и $\langle \Delta S^6 \rangle$. Однако точно измерить высшие моменты по существу невозможно, поскольку в $\langle \Delta S^n \rangle$ существенный вклад могут вносить очень слабые линии, которые даже не наблюдаются.

Уравнения (8.235) — (8.237) позволяют вычислить все три химических сдвига. Однако уравнения (8.236) и (8.237) второй и третьей степеней, и поэтому невозможно выразить решение задачи в аналитическом виде. Рекомендуется химические сдвиги определять графическим способом. Пусть

$$x = \frac{\Delta v_C}{\Delta v_B}$$

и

$$R = \frac{\langle \Delta S^2 \rangle}{(\langle \Delta S^3 \rangle)^{2/3}}.$$

Тогда

$$R = \left(\frac{n_A}{N} \right)^{1/3} \cdot \frac{[(n_B + x n_C)^2 + n_A (n_B + x^2 n_C)]}{[n_A^2 (n_B + x^3 n_C) + (n_B + x n_C)^3]^{2/3}}. \quad (8.238)$$

По уравнению (8.238) можно построить зависимость R от x для конкретных значений n_A , n_B и n_C [82]. Найденный график позволяет определить возможные значения x , соответствующие экспериментальным R . На рис. 8.40 показана такая зависимость для случая, когда $n_A = n_B = n_C$. Исходя из найденного значения x , можно вычислить химические сдвиги по следующим соотношениям:

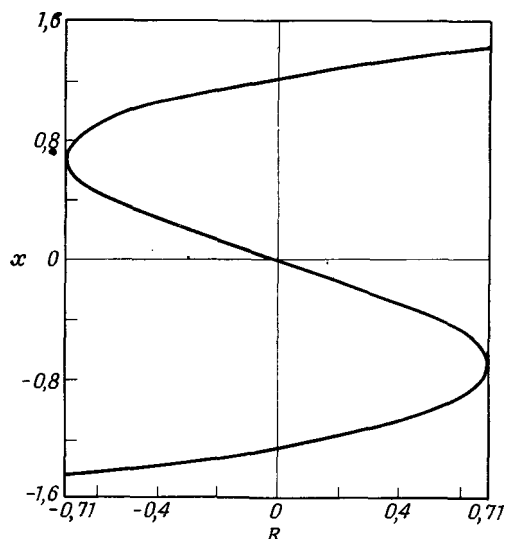
$$\Delta v_B = \frac{(n_B + x n_C)^2 + n_A (n_B + x^2 n_C)}{n_A^2 (n_B + x^3 n_C) + (n_B + x n_C)^3} \times \left[\frac{n_A \langle \Delta S^3 \rangle}{\langle \Delta S^2 \rangle} \right], \quad (8.239)$$

$$\Delta v_A = \left(\frac{n_B + x n_C}{n_A} \right) \Delta v_B, \quad (8.240)$$

$$\Delta v_C = x \Delta v_B. \quad (8.241)$$

Метод моментов полезен для отыскания химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, однако практическое измерение моментов сопряжено с некоторыми трудностями по следующим причинам [59]:

1. При наложении линий трудно измерить интенсивности.
2. Нестабильность базовой линии регистрирующего прибора обуславливает существенные неточности при расчете высших моментов.



Р и с. 8.40. Химические сдвиги в спиновой системе, состоящей из трех химически неэквивалентных групп ядер ($n_A = n_B = n_C$) [82].

3. Высшие моменты содержат существенный вклад от слабых линий с большими значениями $\Delta\nu_j$; наблюдение таких линий часто невозможно вследствие их слабой интенсивности.

8.18.3. Прямой метод расчета спектров ¹⁾

Все изложенные выше методы анализа спектров ЯМР прежде всего требуют вычисления уровней энергии системы; частоту переходов получают затем как разность между энергиями уровней. Интенсивности переходов определяют из матричных элементов оператора I_x с учетом соответствующих правил отбора. Существует, однако, метод непосредственного нахождения частот переходов, минуя определение собственных значений гамильтониана путем решения векового уравнения. В этом прямом методе значения частот переходов получают как результат решения задачи отыскания собственных значений с помощью *супероператоров* [89].

Супероператоры. Введем в рассмотрение оператор $\mathbf{O}$, при помощи которого функция ψ преобразуется в некоторую другую функцию ψ' :

$$\mathbf{O}\psi = \psi'.$$

Сходным образом определим супероператор $\mathbf{o}$ по действию на любой оператор $\mathbf{X}$:

$$\mathbf{o}\mathbf{X} = \mathbf{X}'.$$

При обсуждении проблемы собственных значений операторов весьма полезными оказались понятия об ортогональных и нормированных функциях. Аналогично,

¹⁾ В этом разделе все операторы обозначены жирными заглавными буквами, а все супероператоры — жирными малыми буквами.

рассматривая вопрос о собственных значениях супероператоров, следует ввести сходные свойства для операторов. Во-первых, скалярное произведение двух операторов A и B определим как *след метрики*:

$$(A, B) = \text{Sp}(A^+, B), \quad (8.242)$$

где A^+ — оператор, сопряженный оператору A .

Нормированными называют такие операторы, для которых $(A, A) = 1$. Для ортогональных операторов имеем

$$(A, B) = 0, \text{ если } A \neq B.$$

Супероператор a^+ , сопряженный супероператору a , подчиняется уравнению

$$(X, aY) = (a^+X, Y)$$

для любых X и Y .

Если $a = a^+$, то a представляет собой эрмитов супероператор. Если $aa^+ = 1 = a^+a$, то супероператор называется унитарным.

Деривационный супероператор. Особый интерес для расчета спектров ЯМР представляет деривационный супероператор a^D , соответствующий оператору A и определяемый соотношением

$$a^D(X) = [A, X], \quad (8.243)$$

т. е. в результате действия a^D на X образуется коммутатор A с X . Если A — эрмитов оператор, то a^D также обладает эрмитовыми свойствами. Рассмотрим деривационный супероператор h^D гамильтониана $\mathcal{H}$. Для произвольного X имеем

$$h^D(X) = [\mathcal{H}, X]. \quad (8.244)$$

Набор операторов X_α , удовлетворяющих условию

$$h^D(X_\alpha) = \omega_\alpha X_\alpha, \quad (8.245)$$

называют собственными операторами супергамильтониана h^D , где ω_α — соответствующие собственные значения. Так как $\mathcal{H}$ и h^D эрмитовы, то собственные значения ω_α являются действительными величинами и собственные операторы X_α образуют полный ортонормированный набор. Если $\mathcal{H}$ имеет размерность n ($n = 2^N$ для N частиц со спином $\frac{1}{2}$), то h^D имеет размерность n^2 , т. е. имеется n^2 собственных операторов X_α .

Чтобы найти собственные значения супероператора h^D , введем оператор S_{jk}

$$\left. \begin{aligned} S_{jk}\psi_k &= \psi_j, \\ S_{jk}\psi_l &= 0 \text{ при } l \neq k, \end{aligned} \right\} \quad (8.246)$$

где ψ_j и ψ_k — собственные функции гамильтониана, отвечающие собственным значениям E_j и E_k .

Тогда имеем

$$\begin{aligned} h^D(S_{jk})\psi_k &= [\mathcal{H}, S_{jk}]\psi_k = \\ &= \mathcal{H}S_{jk}\psi_k - S_{jk}\mathcal{H}\psi_k = \\ &= \mathcal{H}\psi_j - S_{jk}E_k\psi_k = \\ &= E_j\psi_j - E_k\psi_j = \\ &= (E_j - E_k)\psi_j = \\ &= (E_j - E_k)S_{jk}\psi_k. \end{aligned} \quad (8.247)$$

Отсюда следует, что S_{jk} является собственным оператором супергамильтониана h^D с собственным значением $(E_j - E_k)$. Если размерность гамильтониана

равна n , т. е. $jik = 1, 2, \dots, n$, то имеется n^2 линейно независимых значений S_{jk} и, следовательно, можно найти все собственные значения супероператора h^D .

Таким образом, собственными значениями деривационного супергамильтониана h^D являются частоты переходов, наблюдаемые в опытах по ЯМР. Интенсивности переходов получают вычислением матричных элементов $\langle \psi_j | I^- | \psi_k \rangle$, которые можно выразить следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \psi_k | I^- | \psi_j \rangle &= \sum_l [\psi_k, \Gamma(S_{jk}\psi_l)] = \\ &= \text{Sp}(I^-, S_{jk}) = \\ &= \text{Sp}[(I^+)^*, S_{jk}] = \\ &= (I^+, S_{jk}), \end{aligned}$$

и поскольку S_{jk} — собственные операторы супергамильтониана h^D , то

$$A_\alpha = \frac{1}{4} |(I^+, X_\alpha)|^2, \quad (8.248)$$

где A_α — интенсивность перехода α .

Матричное представление супероператоров. Представление супероператора в виде матрицы полностью аналогично матричному представлению операторов. Деривационный супероператор h^D можно представить матрицей h^D , построенной из элементов

$$h_{jk}^D = (O_j, h^D O_k), \quad (8.249)$$

причем n^2 операторов O_j образуют полный ортонормированный набор. Если операторы O_j действительно являются собственными операторами супергамильтониана h^D , то матрица h^D имеет вид диагональной матрицы ($n^2 \times n^2$), элементы которой равны частотам переходов. Если операторы O_j не являются собственными операторами супергамильтониана h^D , то матрица содержит отличные от нуля недиагональные элементы. В этом случае собственные значения ω_α вычисляют решением векового уравнения матрицы [ср. уравнение (8.11)]. Разложим собственные операторы в ряд по ортонормированному набору операторов O_j :

$$X_\alpha = \sum_{j=1}^{n^2} C_{\alpha j} O_j, \quad (8.250)$$

где коэффициенты $C_{\alpha j}$ и собственные значения ω_α следует найти из векового уравнения

$$\sum_k (h_{jk}^D - \omega_j) C_{\alpha k} = 0. \quad (8.251)$$

Если в качестве O_j выбрать собственные операторы деривационных супероператоров, соответствующих операторам, коммутирующим с гамильтонианом, то порядок векового уравнения понижается. Это происходит в результате того, что условие коммутации A с $\mathcal{H}$ влечет за собой коммутацию h^D и a^D .

Приложение прямого метода к спиновой системе АВ. Во-первых, следует найти подходящий базис для матричного представления супероператора h^D . Так как оператор I_z коммутирует с $\mathcal{H}$, то в качестве O_j выбирают собственные операторы супероператора i_z^D

$$i_z^D(X) = [I_z, X]. \quad (8.252)$$

Проведя выкладки, сходные с теми, которые привели к уравнению (8.247), можно убедиться, что собственные значения супероператора i_z^D равны Δm , где m — собственное значение оператора I_z , т. е.

$$i_z^D O_{jk} = \Delta m O_{jk}. \quad (8.253)$$

Для случая АВ возможные значения Δm равны $\pm 2; \pm 1$ и 0. Основной интерес представляют переходы с $\Delta m = \pm 1$. Примас и Банвелл [89] показали, что

для $\Delta m = \pm 1$ существуют четыре ортонормированных оператора:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{O}_1 &= \mathbf{I}_1^+ \left(\mathbf{I}_{2z} + \frac{1}{2} \right), \\ \mathbf{O}_2 &= \mathbf{I}_2^+ \left(\mathbf{I}_{1z} + \frac{1}{2} \right), \\ \mathbf{O}_3 &= \mathbf{I}_1^+ \left(\mathbf{I}_{2z} - \frac{1}{2} \right), \\ \mathbf{O}_4 &= \mathbf{I}_2^+ \left(\mathbf{I}_{1z} - \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \right\} \quad (8.254)$$

Для этого базиса матричные элементы $\mathbf{h}_{jk}^D$ имеют вид

$$\mathbf{h}_{jk}^D = (\mathbf{O}_j, \mathbf{h}^D \mathbf{O}_k) = \text{Sp} \{ \mathbf{O}_j^+ [\mathcal{H}, \mathbf{O}_k] \}, \quad \text{где } j, k = 1, 2, 3, 4,$$

а коммутаторы определяются выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{h}^D(\mathbf{O}_1) &= [\mathcal{H}, \mathbf{O}_1] = \left(\nu_1 + \frac{1}{2} J \right) \mathbf{O}_1 - \frac{1}{2} J \mathbf{O}_2, \\ \mathbf{h}^D(\mathbf{O}_2) &= [\mathcal{H}, \mathbf{O}_2] = \left(\nu_2 + \frac{1}{2} J \right) \mathbf{O}_2 - \frac{1}{2} J \mathbf{O}_1, \\ \mathbf{h}^D(\mathbf{O}_3) &= [\mathcal{H}, \mathbf{O}_3] = \left(\nu_1 - \frac{1}{2} J \right) \mathbf{O}_3 + \frac{1}{2} J \mathbf{O}_4, \\ \mathbf{h}^D(\mathbf{O}_4) &= [\mathcal{H}, \mathbf{O}_4] = \left(\nu_2 - \frac{1}{2} J \right) \mathbf{O}_4 + \frac{1}{2} J \mathbf{O}_3. \end{aligned}$$

Итак, матрица $\mathbf{h}^D$ имеет вид

$$\mathbf{h}^D = \left(\begin{array}{cc|cc} \nu_1 + \frac{1}{2} J & -\frac{1}{2} J & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} J & \nu_2 + \frac{1}{2} J & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \nu_1 - \frac{1}{2} J & \frac{1}{2} J \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} J & \nu_2 - \frac{1}{2} J \end{array} \right). \quad (8.255)$$

Решение двух квадратных уравнений дает собственные значения:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \frac{1}{2} (\nu_1 + \nu_2 + R + J), \\ \omega_2 &= \frac{1}{2} (\nu_1 + \nu_2 - R + J), \\ \omega_3 &= \frac{1}{2} (\nu_1 + \nu_2 + R - J), \\ \omega_4 &= \frac{1}{2} (\nu_1 + \nu_2 - R - J), \end{aligned}$$

где $R = [(\nu_0 \delta)^2 + J^2]^{1/2}$ и $\nu_0 \delta = \nu_1 - \nu_2$. Собственные операторы определяются выражениями

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_1 &= \mathbf{O}_1 \cos \frac{1}{2} \theta + \mathbf{O}_2 \sin \frac{1}{2} \theta, \\ \mathbf{X}_2 &= -\mathbf{O}_1 \sin \frac{1}{2} \theta + \mathbf{O}_2 \cos \frac{1}{2} \theta, \\ \mathbf{X}_3 &= \mathbf{O}_3 \cos \frac{1}{2} \theta - \mathbf{O}_4 \sin \frac{1}{2} \theta, \\ \mathbf{X}_4 &= \mathbf{O}_3 \sin \frac{1}{2} \theta + \mathbf{O}_4 \cos \frac{1}{2} \theta. \end{aligned}$$

Эти собственные операторы позволяют найти интенсивности четырех линий в спектре АВ. Подставляя в уравнение (8.248)

$$\mathbf{I}^+ = \mathbf{I}_1^+ + \mathbf{I}_2^+ = \mathbf{O}_1 + \mathbf{O}_2 - \mathbf{O}_3 - \mathbf{O}_4,$$

получаем

$$A_\alpha = \frac{1}{4} |(\mathbf{O}_1 + \mathbf{O}_2 - \mathbf{O}_3 - \mathbf{O}_4, \mathbf{X}_\alpha)|^2.$$

Поскольку операторы $\mathbf{O}_j$ ортонормированы, то

$$A_1 = \frac{1}{4} (1 - \sin \theta),$$

$$A_2 = \frac{1}{4} (1 + \sin \theta),$$

$$A_3 = \frac{1}{4} (1 - \sin \theta),$$

$$A_4 = \frac{1}{4} (1 + \sin \theta).$$

Корреляционная функция. Чтобы не вычислять частоты и интенсивности каждой линии отдельно, Примас [86] предложил для характеристики спектра в целом пользоваться одной функцией, которую называют корреляционной функцией. Экспериментальный спектр записывают в виде

$$S(\nu) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\nu - \nu_{\alpha}),$$

где S_{α} — форма линии с центром при ν_{α} . Интенсивность линии определяется нулевым моментом относительно $S_{\alpha}(\nu)$

$$A_{\alpha} = \int_0^{\infty} S_{\alpha}(\nu - \nu_{\alpha}) d\nu.$$

Частоты ν_{α} выбирают так, чтобы первый момент линии был равен нулю

$$\int_0^{\infty} (\nu - \nu_{\alpha}) S_{\alpha}(\nu - \nu_{\alpha}) d\nu = 0.$$

В идеальном спектре линии имеют бесконечно малую ширину, и $S_{\alpha}(\nu)$ можно изобразить дельта-функцией $\delta(\nu - \nu_{\alpha})$, которая отлична от нуля лишь при $\nu = \nu_{\alpha}$. Тогда

$$S_{\text{ид}}(\nu) = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \delta(\nu - \nu_{\alpha}).$$

С другой стороны, имеем

$$A_{\alpha} = |(\mathbf{I}_x, \mathbf{X}_{\alpha})|^2 = (\mathbf{I}_x, \mathbf{X}_{\alpha})^* (\mathbf{I}_x, \mathbf{X}_{\alpha}). \quad (8.255a)$$

Отсюда находим

$$S_{\text{ид}}(\nu) = \sum_{\alpha} (\mathbf{I}_x, \mathbf{X}_{\alpha})^* (\mathbf{I}_x, \mathbf{X}_{\alpha}) \delta(\nu - \nu_{\alpha}). \quad (8.256)$$

Можно показать, что правая часть выражения (8.256) равна

$$S_{\text{ид}}(\nu) = (\mathbf{I}_x, \delta(\nu - \mathbf{h}^D) \mathbf{I}_x). \quad (8.257)$$

Последняя ступень вывода уравнения (8.257) представляет собой следствие общей теоремы [78], согласно которой

$$(\mathbf{M}, f(\mathbf{h}^D) \mathbf{N}) = \sum_{\alpha} (\mathbf{X}_{\alpha}, \mathbf{M})^* (\mathbf{X}_{\alpha}, \mathbf{N}) f(\nu_{\alpha}), \quad (8.258)$$

где M и N — любые операторы; h^D — эрмитов супероператор с собственными операторами X_α и собственными значениями ν_α ; $f(x)$ — произвольная функция x .

Уравнение (8.257) справедливо для идеального спектра. Корреляционная функция реального спектра определяется преобразованием Фурье уравнения (8.257) с последующей нормировкой:

$$K(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{ид}}(\nu) \exp(i\nu t) d\nu / \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{ид}}(\nu) d\nu, \quad (8.259)$$

где t — произвольная переменная; интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{ид}}(\nu) d\nu$ — сумма интенсивностей всех линий; поэтому получаем

$$K(t) = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \exp(i\nu_{\alpha} t) / \sum_{\alpha} A_{\alpha}. \quad (8.260)$$

Линии с частотами ν_{α} и $-\nu_{\alpha}$ имеют одинаковые интенсивности, поэтому уравнение (8.260) приобретает более простой вид, если учесть, что

$$A_{\alpha} \exp(i\nu_{\alpha} t) + A_{\alpha} \exp(-i\nu_{\alpha} t) = 2A_{\alpha} \cos \nu_{\alpha} t. \quad (8.261)$$

Таким образом,

$$K(t) = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \cos(\nu_{\alpha} t) / \sum_{\alpha} A_{\alpha}. \quad (8.262)$$

Исходя из уравнений (8.255а) и (8.258), получаем

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha} \exp(i\nu_{\alpha} t) = \sum_{\alpha} (X_{\alpha}, I_x)^* (X_{\alpha}, I_x) \exp(i\nu_{\alpha} t) = (I_x, \exp(ih^D t) I_x).$$

При $t=0$

$$\sum_{\alpha} A_{\alpha} = (I_x, I_x),$$

и, следовательно,

$$K(t) = \frac{1}{N} (I_x, \exp(ih^D t) I_x). \quad (8.263)$$

Банвелл и Примас показали, что это уравнение можно записать в виде

$$K(t) = \frac{1}{N} \text{Sp} \{ I_x \exp(i\mathcal{H}t) I_x \exp(-i\mathcal{H}t) \}, \quad (8.264)$$

где

$$N = \sum_{\alpha} A_{\alpha} = (I_x, I_x) = \text{Sp} (I_x)^2.$$

Уравнение (8.264) можно записать с помощью операторов I^+ и I^- :

$$K(t) = \text{Sp} \{ I^- \exp(i\mathcal{H}t) I^+ \exp(-i\mathcal{H}t) \} / \text{Sp} (I^- I^+). \quad (8.265)$$

Вычисление корреляционной функции. Уравнения (8.264) и (8.265) содержат выражение вида $\exp(i\mathcal{H}t) O \exp(-i\mathcal{H}t)$, где оператор O есть либо I_x , либо I^+ . Можно показать [89], что

$$\exp(i\mathcal{H}t) O \exp(-i\mathcal{H}t) = \exp(-h^D t) O. \quad (8.266)$$

Если провести разложение этой экспоненциальной функции в ряд, то получим

$$\begin{aligned} \exp(-ih^D t) O &= \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(it)^n}{n!} (h^D)^n O = \\ &= O + it [\mathcal{H}, O] + \frac{(it)^2}{2!} [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, O]] + \frac{(it)^3}{3!} [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, [\mathcal{H}, O]]] + \dots \end{aligned} \quad (8.267)$$

Это уравнение последовательно порождает новые коммутаторы $\mathcal{H}$ с $\mathbf{O}$, которые являются линейно независимыми операторами. Для операторов $\mathbf{I}_x$ и $\mathbf{I}^+$ процесс закончится после конечного числа ступеней.

Применение корреляционной функции для системы ядер с одинаковыми химическими сдвигами. В разд. 8.12 было показано, что спин-спиновое взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами не наблюдается. Этот результат легко подтвердить с помощью уравнения (8.264), не прибегая к вычислению корреляционной функции. Рассмотрим систему с гамильтонианом $\mathcal{H}_1$ и другую систему с гамильтонианом $\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ при условии

$$[\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2] = [\mathcal{H}_2, \mathbf{I}_x] = 0. \quad (8.268)$$

Корреляционная функция для спектра первой системы имеет вид

$$K(t)_1 = \frac{1}{N} \text{Sp} \{ \mathbf{I}_x \exp(i\mathcal{H}_1 t) \mathbf{I}_x \exp(-i\mathcal{H}_1 t) \}, \quad (8.269)$$

и для спектра второй системы:

$$K(t)_2 = \frac{1}{N} \text{Sp} [\mathbf{I}_x \exp \{ i(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) t \} \mathbf{I}_x \exp \{ -i(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) t \}]. \quad (8.270)$$

Поскольку выполняется условие (8.268), то [89]

$$\exp [i(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2) t] = \exp(i\mathcal{H}_1 t) \exp(i\mathcal{H}_2 t) = \exp(i\mathcal{H}_2 t) \exp(i\mathcal{H}_1 t) \quad (8.271)$$

и

$$\exp(-i\mathcal{H}_2 t) \mathbf{I}_x \exp(-i\mathcal{H}_2 t) = \mathbf{I}_x. \quad (8.272)$$

Подставляя выражения (8.271) и (8.272) в уравнение (8.270), получаем

$$K(t)_2 = \frac{1}{N} \text{Sp} [\mathbf{I}_x \exp(i\mathcal{H}_1 t) \mathbf{I}_x \exp(-i\mathcal{H}_1 t)],$$

и, следовательно, $K(t)_2 = K(t)_1$. Если две системы могут быть описаны одной и той же корреляционной функцией, то они должны иметь идентичные спектры. Для системы ядер с одинаковыми химическими сдвигами гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2,$$

где

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \nu \sum_j \mathbf{I}_{zj}, \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j. \end{aligned} \right\} \quad (8.273)$$

Оба оператора $\mathcal{H}_1$ и $\mathcal{H}_2$ удовлетворяют уравнению (8.268), поэтому член, описывающий спин-спиновое взаимодействие, не повлияет на корреляционную функцию. Следовательно, спин-спиновое взаимодействие не должно проявляться в спектре.

8.19. Вспомогательные методы анализа спектров

В предыдущих разделах было показано, что молекулы, содержащие три или более магнитных ядра, могут давать сложные спектры. Из таких спектров трудно определить константы спин-спинового взаимодействия и химические сдвиги. Ниже излагаются экспериментальные методы, применяемые для расшифровки таких спектров.

8.19.1. Изменение магнитного поля или изменение растворителя

Из диаграмм, представленных на рис. 8.9, можно видеть, что при увеличении разности химических сдвигов магнитных ядер сильное спин-спиновое взаимодействие переходит в слабое — в данном случае система АВ переходит

в систему АХ. Разность химических сдвигов можно варьировать посредством изменения напряженности постоянного магнитного поля или, в некоторых случаях, посредством изменения растворителя. Увеличение разности химических сдвигов обычно приводит к упрощению спектра. Уменьшение разности химических сдвигов обычно используется для определения относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия; например, сначала анализируется спектр, полученный при частоте 60 Мгц, затем рассчитываются все теоретические спектры при частоте 40 Мгц со всевозможными комбинациями знаков констант спин-спинового взаимодействия. Сравнение теоретических спектров с экспериментальным спектром при частоте 40 Мгц может показать, какая комбинация знаков является правильной. Примером использования этого метода может служить анализ протонного спектра этилмеркаптана [66].

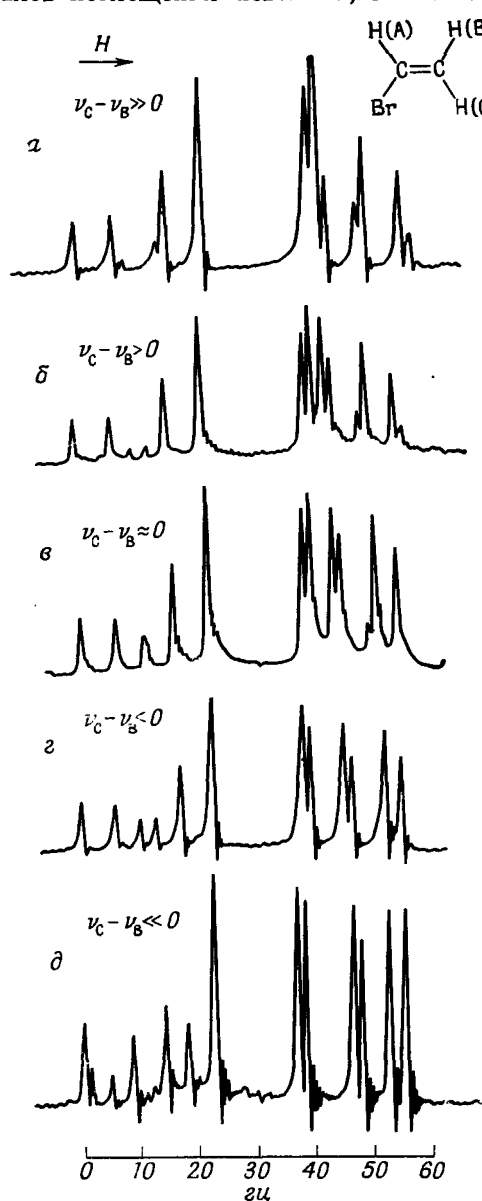
Так как на резонансную частоту ядер молекулы влияет диамагнитная восприимчивость среды, химический сдвиг, определенный по отношению к внешнему эталону, будет зависеть от концентрации раствора (см. разд. 3.3). В отсутствие эффектов анизотропии диамагнитной восприимчивости воздействие среды одинаково на все ядра молекулы, и, следовательно, внутренние химические сдвиги не должны зависеть от среды. Однако часто на практике внутренние химические сдвиги зависят от растворителя. Это может быть обусловлено: 1) специфическим взаимодействием молекул растворителя и растворенного вещества; 2) самоассоциацией растворенного вещества; 3) ненулевой средней анизотропией диамагнитной восприимчивости молекул растворителя; 4) поляризацией растворенного вещества растворителем (см. разд. 10.39). Наиболее сильное воздействие обычно обусловлено водородной связью (см. разд. 9.4), поэтому молекулы спиртов, алкинов, алкенов и ароматических соединений обычно оказывают действенное влияние. Наиболее эффективное участие во взаимодействии растворитель — растворенное вещество проявляют растворители, обладающие сильными электронодонорными свойствами, например ацетон и бензол (см. разд. 10.39). Сдвиг сигналов под влиянием растворителя в протонном спектре может достигать до 2 м. д. [90]. Максимальные изменения внутренних химических сдвигов наблюдаются при переходе от полярных растворителей к неполярным или от магнитно изотропных к магнитно анизотропным. Константы спин-спинового взаимодействия не зависят от концентрации раствора, за исключением тех случаев, когда взаимодействие растворитель — растворенное вещество изменяет равновесные концентрации поворотных изомеров или если имеет место обмен атомами или группами. В последнем случае спин-спиновое взаимодействие ядра этого атома или группы с другими ядрами молекулы может быть полностью подавлено (примером может служить спектр водного этанола).

Если разности химических сдвигов растворенных молекул изменяются под действием растворителя, то с изменением концентрации раствора или при изменении растворителя меняется и вид спектра. Бромистый винил представляет собой пример вещества, спектр которого заметно изменяется при изменении растворителя. Спектр чистого бромистого винила [91] при частоте 60 Мгц относится к типу АВС (см. рис. 10.14). В бензольном растворе имеет место специфическое взаимодействие олефиновых атомов водорода и π -электронов бензольного кольца [92]. Изменение концентрации бромистого винила в бензоле влияет на относительные химические сдвиги ядер В и С, так что значение ($\nu_B - \nu_C$) может изменяться в пределах от -4 до $+4$ гц (см. рис. 8.41). При $\nu_B - \nu_C = 0$ система АВС переходит в АВВ'.

Спектр *m*-динитробензола может изменяться от характерного для системы с сильным спин-спиновым взаимодействием до отвечающего системе, спектр которой имеет почти первый порядок [93]. На рис. 8.42 приведен спектр растворов, содержащих 5 мол. % *m*-динитробензола в ацетоне и бензоле.

Для раствора *m*-динитробензола в ацетоне водородная связь атомов водорода бензольного кольца с карбонильной группой может различаться по своей

силе в довольно широких пределах, однако разница химических сдвигов сигналов поглощения невелика, и поэтому спектр получается сложным. В бен-



Р и с. 8.41. Спектр протонного резонанса бромистого винила при различных концентрациях в бензоле [9].

Приближительное соотношение объемов бромистого винила и бензола:
а — 1 : 1; б — 2 : 3; в — 1 : 2; г — 1 : 3;
д — 1 : 20.

изотопное замещение позволяет устранить влияние замещаемого ядра в анализируемом спектре без изменения других магнитных взаимодействий.

В случае когда С — протон, а Х — дейтрон, отношение γ_X/γ_C равно 0,1535, так что новые константы J_{AX} и J_{BX} могут стать пренебрежимо малыми. Большинство примеров упрощения спектров при изотопном замещении ограничи-

тельном растворе взаимодействие кольцевых атомов водорода с π -электронами бензола смещает резонансные сигналы в сторону сильного поля, при этом расстояние между сигналами увеличивается и спектр имеет почти первый порядок.

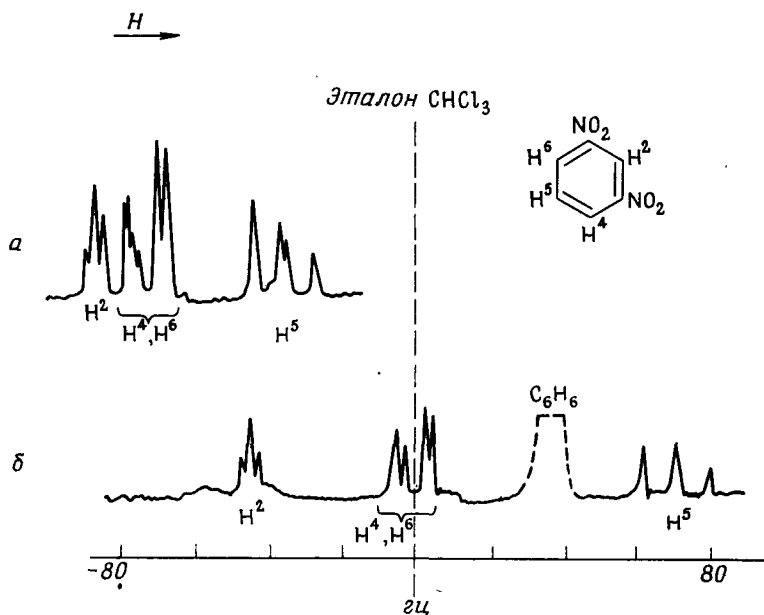
8.19.2. Изотопное замещение

Имеются многочисленные примеры, отдельные из которых были рассмотрены в предыдущих разделах данной главы, когда относительно простые молекулы имеют сложные спектры вследствие того, что константы спин-спинового взаимодействия и химические сдвиги близки по величине. Для того чтобы найти эти параметры из таких спектров, необходимо решать вековые уравнения третьего порядка и выше. Однако иногда возможно получить всю необходимую информацию относительно значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, рассматривая спектры молекул, в которых одно или несколько из взаимодействующих ядер исходной молекулы замещены другими изотопами данного ядра. Замещение ядра С в спиновой системе АВС его изотопом переводит систему в АВХ или в АВ в зависимости от того, имеет изотопное ядро магнитный момент или нет. При этом новые константы J_{AX} и J_{BX} связаны с J_{AC} и J_{BC} посредством гиромагнитных постоянных двух изотопов, т. е.

$$J_{AX} = J_{AC}\gamma_X/\gamma_C.$$

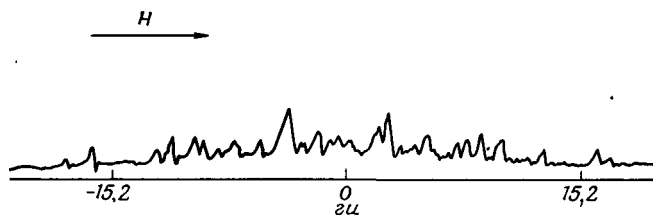
Изотоп Х может обладать также квадрупольным моментом, тогда J_{AX} и J_{BX} могут быть равны нулю. Изотопное замещение С на Х мало изменяет электронную конфигурацию молекулы и незначительно влияет на разность химических сдвигов $\nu_{\delta AB}$ и на константу J_{AB} . Таким образом,

вается заменой водорода на дейтерий [98], в частности, таким примером служит исследование спектра ЯМР фторбензола [99]. Спектр на ядрах F^{19} этого соеди-



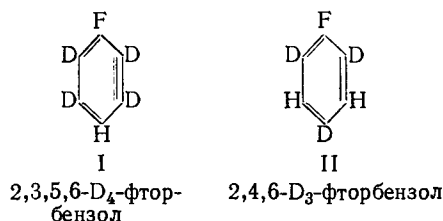
Р и с. 8.42. Спектр протонного резонанса 5М раствора *м*-динитробензола при частоте 60 Мгц (внешний стандарт — хлороформ) [93].
а — раствор в ацетоне; б — раствор в бензоле.

нения, снятый при частоте 30 Мгц (см. рис. 8.43), представляет собой X-часть спектра спиновой системы AA'BB'CX; полный анализ такого спектра провести



Р и с. 8.43. Спектр ЯМР- F^{19} фторбензола при частоте 30 Мгц [99].

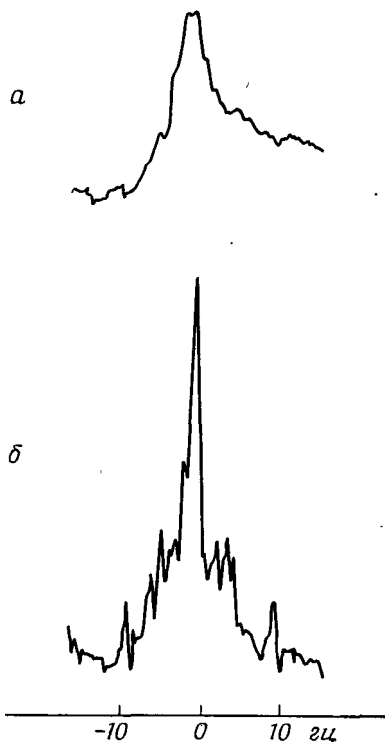
затруднительно. Однако три константы J_{HF}^{ortho} , J_{HF}^{meta} , J_{HF}^{para} могут быть легко найдены при рассмотрении спектров двух молекул I и II



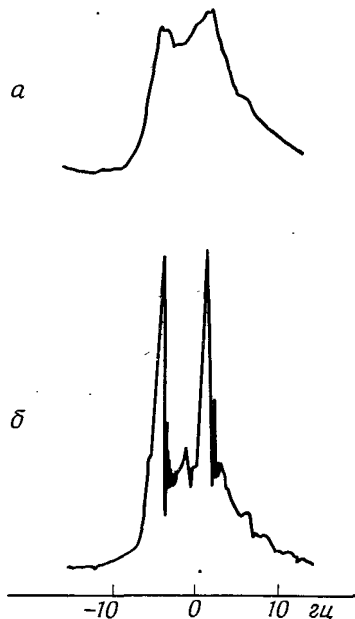
Молекула I имеет единственный атом водорода в *пара*-положении к фтору; следовательно, спектры на ядрах F^{19} и H^1 будут состоять из дублетов в предположении, что константа спин-спиновой взаимодействия с дейтроном мала. Спектр протонного резонанса (см. рис. 8.44, а) имеет единственную интенсивную линию, окруженную многочисленными слабыми неразрешенными компонентами, возникающими из-за слабого взаимодействия с ядрами дейтерия.

Из рис. 8.44, *а* очевидно, что константа $J_{\text{HF}}^{\text{para}}$ должна быть мала, и это подтверждается подавлением взаимодействия с ядрами дейтерия сильным облучением на частоте 4,6053 Мгц, если протонный спектр снимается при частоте 30 Мгц. Такой спектр (рис. 8.44, *б*) имеет единственную основную линию с шириной (на половине высоты) 1 гц; следовательно, константа $J_{\text{HF}}^{\text{para}}$ должна быть меньше 0,5 гц.

Протонный спектр молекулы II состоит из широкого дублета (рис. 8.45, *а*), и, когда взаимодействие с ядрами дейтерия подавляется, наблюдаются две



Р и с. 8.44. Спектр протонного резонанса 2,3,5,6- D_4 -фторбензола [99]. *а* — при фиксированной частоте 30 Мгц; *б* — то же, что и на *а*, но при интенсивном облучении ядер дейтерия на частоте 4,6053 Мгц.



Р и с. 8.45. Спектр протонного резонанса 2,4,6- D_3 -фторбензола [99]. *а* — при фиксированной частоте 30 Мгц; *б* — то же, что и на *а*, но при интенсивном облучении ядер дейтерия на частоте 4,6053 Мгц.

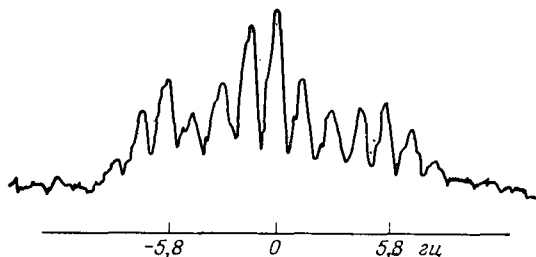
резкие линии (рис. 8.45, *б*) с интервалом в 5,8 гц ($J_{\text{HF}}^{\text{meta}}$).

Спектр ЯМР- F^{19} молекулы II (рис. 8.46) имеет тринадцать линий, которые были интерпретированы [99] как возникающие от триплета с интенсивностями 1 : 2 : 1 (взаимодействие с протонами; $J_{\text{HF}}^{\text{meta}} = 5,8$ гц), каждая компонента которого расщепляется на пять линий с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 3 : 2 : 1 вследствие взаимодействия с двумя ядрами дейтерия в *орто*-положениях по отношению к фтору. Исходя из значения $J_{\text{DF}}^{\text{ortho}}$ (1,38 гц), можно найти, что $J_{\text{HF}}^{\text{ortho}}$ должна быть равна 9,0 гц.

В качестве другого примера использования замещения дейтерием для упрощения сложного спектра можно привести анализ спектра пиридина с помощью спектров 2,6- D_2 -пиридина и 4- D -пиридина [100]. Тирс и сотр. в статье [98] обсудили использование замещения дейтерием для определения химических сдвигов.

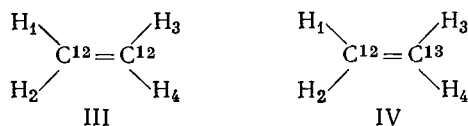
Изотопное замещение может быть использовано в противоположных целях; а именно спектр может быть при желании сделан более сложным

посредством замещения немагнитных ядер молекулы их магнитными изотопами. Это зачастую может привести к получению полезной информации, важной для дальнейших приложений результатов ЯМР. Например, введение ядер C^{13} ($I = 1/2$) в молекулу этилена приведет к тому, что четыре ядра водорода станут магнитно неэквивалентными (спиновая система $AA'BB'$) [101]. Таким



Р и с. 8.46. Спектр ЯМР- F^{19} 2,4,6- D_3 -фторбензола при частоте 30 Мгц [99].

образом, можно получить четыре константы спин-спинового взаимодействия протонов друг с другом в молекуле этилена. В молекуле (IV), содержащей C^{13}



ядра водорода не эквивалентны из-за того, что не все протоны одинаково взаимодействуют с ядром C^{13} , а именно:

$$J_{C^{13}-H_2} = J_{C^{13}-H_1} \neq J_{C^{13}-H_3} = J_{C^{13}-H_4}.$$

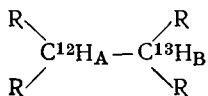
Шеппард и Линден-Белл [102] исследовали спектр образца этилена, обогащенного C^{13} , и из анализа спектра $AA'BB'$ молекулы IV нашли следующие значения констант спин-спинового взаимодействия:

$$\begin{aligned}
 J_{C^{13}H_3} &= 156,4 \text{ гц}, & J_{C^{13}H_1} &= -2,4 \text{ гц}, & J_{H_1H_4}^{trans} &= +19,1 \text{ гц}, \\
 J_{H_1H_3}^{cis} &= +11,7 \text{ гц}, & J_{H_1H_2}^{gem} &= +2,5 \text{ гц}.
 \end{aligned}$$

Подобным образом посредством введения одного ядра C^{13} могут быть сделаны неэквивалентными ядра водорода в этане и ацетилене:

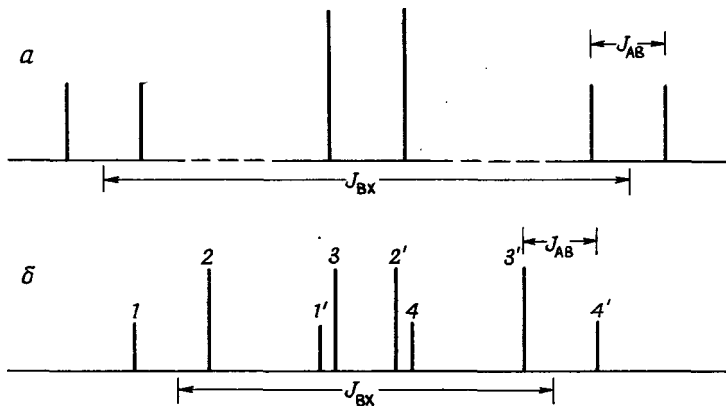


Шеппард и Тернер [103] определили пределы изменения константы $J_{C^{13}H}$, к которым может привести магнитная неэквивалентность ядер в замещенных этанах и циклических эфирах. Изученные ими образцы имели лишь природное содержание C^{13} (1,1%), так что требовалась высокочувствительная техника эксперимента. Представление о применяемом методе дает рассмотрение случая замещенных этанов общей формулы R_2CHCHR_2 , где R — немагнитная группа (например, $Cl_2CHCHCl_2$). В образце с природным содержанием ядер C^{13} молекулы, имеющие два ядра



будут встречаться очень редко и их наличием можно пренебречь. Молекулы, не содержащие C^{13} , будут иметь два магнитно эквивалентных протона и дадут в спектре ЯМР один сигнал поглощения. Молекулы, содержащие одно ядро C^{13} , имеют два неэквивалентных протона и дадут спектр типа AB как часть

спектра АВХ. На рис. 8.47 даны два типичных теоретических спектра АВ-части спектра АВХ с двумя различными отношениями J_{AB}/J_{BX} в предположении, что $J_{AX} = 0$ ($J_{AB} = J_{HH}$ и $J_{BX} = J_{CH}$). Теперь может быть измерена константа J_{AB} первоначально эквивалентных ядер. В целях иллюстрации в теоретических спектрах, показанных на рис. 8.47, разность химических сдвигов между ядрами А и В выбрана равной $\pm 1/2 J_{BX}$ (т. е. $\pm 1/2 J_{C^{13}H}$).



Р и с. 8.47. АВ-Часть теоретического спектра АВХ с $J_{AX} = 0$ [103].

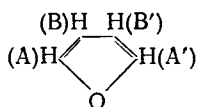
$a - J_{BX}/J_{AB} = 0$; $б - J_{BX}/J_{AB} = 5$.

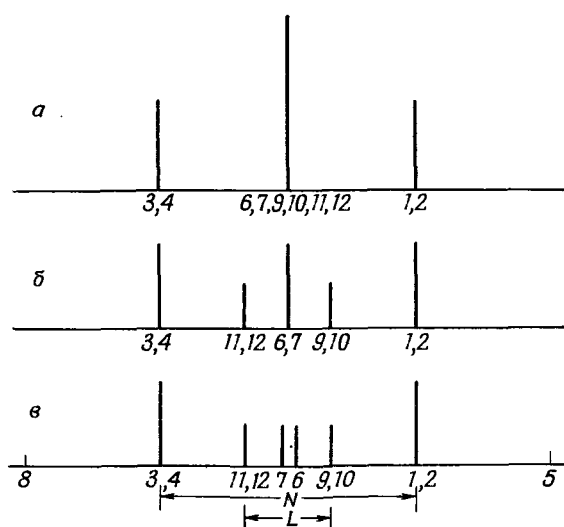
На самом деле между А и В нет химического сдвига, так как они химически эквивалентны. Необходимо заметить, что центральные линии на рис. 8.47 практически не наблюдаются в силу того, что они маскируются интенсивной линией поглощения, соответствующей водороду, связанному с C^{13} в молекулах, не содержащих C^{13} . Внешние четыре линии можно трактовать как простой спектр типа АВ.

Замещенные этаны общей формулы $RCH_2 - CH_2R$ также были исследованы методом ЯМР. Протонный спектр молекулы, не содержащей C^{13} , имеет единственный сигнал. Для молекулы, содержащей одно ядро C^{13} , наблюдается сложный спектр, соответствующий спиновым системам $AA'XX'$ или $AA'BB'$. Четыре ядра неэквивалентны, несмотря на усреднение, связанное с внутренним вращением вокруг простой связи $C - C$, и измеренные константы спин-спинового взаимодействия $H - H$ (J_{AB} и $J_{AB'}$) являются функциями констант J_{HH} для *гош*- и *транс*-поворотных изомеров (см. разд. 9.5.5).

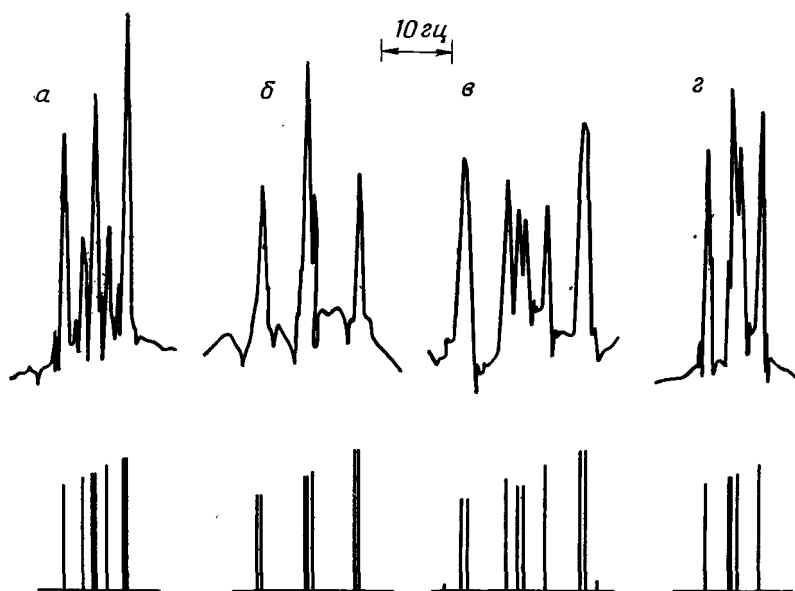
Если константы спин-спинового взаимодействия для $C^{13} - H$ велики по сравнению с константами спин-спинового взаимодействия $H - H$, то при интерпретации спектра систему можно рассматривать как $AA'XX'$. На рис. 8.48 приведены три типичных спектра AA' -части системы $AA'XX'$. Отнесение сигналов соответствует переходам, приведенным в табл. 8.48. Однако обычно следует проводить точный анализ спектра типа $AA'BB'$. На рис. 8.49 показаны сигналы-спутники от фрагмента $C^{13}H$ для теоретических и экспериментальных спектров типа $AA'BB'$ диоксана, окиси этилена, 1,2-дихлорэтана и 1,2-дибромэтана.

Мортимер [104] провел анализ сигналов-спутников от $C^{13}H$ для окиси этилена, этиленимина и этиленсульфида, рассматривая их как спиновые системы $AA'XX'$. Анализу были подвергнуты сигналы-спутники $C^{13} - H$ для α - и β -протонов фурана





Р и с. 8.48. AA'-Часть спиновой системы AA'XX' с $M = 0$ [103].
 $a - L = 0$; $б - L \neq 0$, $N = 3L$, $K \gg L$ или N ; $в - L \neq 0$, $N = 3L$, $K = 3L$.



Р и с. 8.49. Экспериментальный и теоретический протонные спектры сигналов-спутников $C^{13}H$ (спиновая система AA'BB') жидкостей при частоте 40 Мгц [103].

a — диоксан ($K \approx 20$; $L = 3,35$; $N = 8,79$; $\frac{1}{2} J_{C^{13}H} = 71,1$); $б$ — 1,2-дихлорэтан ($K \approx 20$; $L = 0,8$; $N = 13,6$; $\frac{1}{2} J_{C^{13}H} = 77,1$); $в$ — 1,2-дибромэтан ($K = 12 \pm 4$; $L = 5,4$; $N = 16,6$; $\frac{1}{2} J_{C^{13}H} = 78,5$); $г$ — окись этилена ($K = 20$; $L = 1,3$; $N = 7,6$; $\frac{1}{2} J_{C^{13}H} = 87,6$).

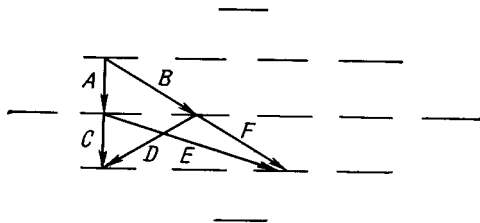
в растворе ацетона. Значения J_{AB} и $J_{AB'}$ найдены равными 1,75 и 0,85 гц соответственно.

Анализ сигналов-спутников, обусловленных магнитными ядрами свинца, ртути и олова, может быть использован для расшифровки протонных спектров металлоорганических соединений (см. разд. 10.3.2).

8.19.3. Расчет спектров с помощью электронных вычислительных машин

Проблема определения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия для сложных спектров ЯМР, в частности спектров молекул с низкой симметрией, наилучшим образом решается с помощью электронных вычислительных машин. В большинстве случаев этот метод фактически является единственно возможным. В основу вычислений положен метод проб и ошибок; машине задается программа для расчета теоретического спектра, исходя из пробных значений спектральных параметров. Повторные согласования параметров проводятся до тех пор, пока не получится согласия с экспериментальным спектром. Имеется много программ для расчета спектров ЯМР; и, хотя детали каждой программы зависят от типа вычислительной машины, можно дать общий метод расчета [69, 106]. Первый шаг расчета — отнесение спектра к определенному типу, т. е. разделение имеющих ядра на магнитно эквивалентные группы, такие, как, например, AB_n , A_pB_q , ABC и т. д. [152]. Далее необходимо отнести наблюдаемые линии к определенным переходам между энергетическими уровнями (в этом может помочь метод двойного резонанса, описанный в разд. 8.19.5). Следующий шаг состоит в таком систематическом согласовании спектральных параметров, чтобы наблюдаемые и вычисленные частоты и интенсивности точно совпадали. Вычислительная часть включает в себя вычисление матричных элементов подматриц гамильтониана и последующую диагонализацию подматриц для отыскания собственных значений и векторов.

Первоначальное отнесение спектра часто может быть сделано с использованием оценочных значений химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, найденных или сравнением со сходными молекулами или методом моментов (см. разд. 8.18.2). Приближенные значения спектральных параметров используются как начальные значения в итерационном процессе. Кастеллано и Уо [59] показали, что результаты получаются неоднозначными, если они получены посредством итерационного процесса, в котором в качестве критерия используется согласование наблюдаемых и вычисленных частот. В вычислительный процесс необходимо включать другие критерии, такие, как инвариантность следа матрицы гамильтониана, правила сумм для интенсивностей. Показано [2, 59, 107], что инвариантность следов подматриц гамильтониана приводит к простому правилу, что разность энергий между двумя переходами, имеющих общий энергетический уровень, определяется разностью энергий конечных энергетических состояний; так, например, два перехода A и B на диаграмме энергетических уровней четырехспиновой системы имеют между собой разность энергий, такую же, как C и D или E и F [69].



Это означает, что если переходы A и B отнесены в спектре, то можно отнести переходы C и D , отыскивая такую пару линий, чтобы $|\nu_A - \nu_B| = |\nu_C - \nu_D|$.

Два правила сумм интенсивностей полезны для облегчения однозначного отнесения спектральных линий. Они выводятся из принципа спектральной устойчивости [108], согласно которому сумма интенсивностей всех переходов между почти вырожденными состояниями не зависит от силы возмущения [108]. Одно из следствий принципа таково, что если на систему накладывается малое возмущение (такое, как спин-спиновое взаимодействие в системе ядерных спинов), которое расщепляет спектральную линию на несколько компонент, общая интенсивность этих компонент равна интенсивности нерасщепленной линии. Для системы ядер со спином $1/2$ это правило запишется в виде

$$\sum_{j, k} A_{jk} = \frac{N!}{\left[I_z + \frac{1}{2} (N-1) \right]! \left[-I_z + \frac{1}{2} (N-1) \right]!}, \quad (8.274)$$

где A_{jk} — интенсивность перехода, включающего изменение значения I_z от m_j до m_k . Применяя уравнение (8.274) для любого числа спинов, начиная от двух и кончая восьмью, получим суммы для разрешенных переходов ($\Delta I_z = \pm 1$) в виде

Число спинов	$\sum_{j, k} A_{jk}$
2	2, 2
3	3, 6, 3
4	4, 12, 12, 4
5	5, 20, 30, 20, 5
6	6, 30, 60, 60, 30, 6
7	7, 42, 105, 140, 105, 42, 7
8	8, 56, 168, 280, 280, 168, 56, 8

Второе правило сумм интенсивностей устанавливает, что сумма интенсивностей всех переходов из данного спинового состояния равна сумме интенсивностей переходов в это состояние плюс $2m$ (где m — значение I_z для данного спинового состояния) [109]

$$\sum_q A_{qp} = \sum_r A_{pr} + 2m. \quad (8.275)$$

При приложении уравнений (8.274) и (8.275) к реальным спектрам необходимо помнить, что даже правильное отнесение не даст точного совпадения между экспериментом и теорией в силу экспериментальной неопределенности интенсивностей, в частности в случае, когда линии перекрываются.

8.19.4. Двухквантовые переходы

Двухквантовые переходы впервые наблюдал Андерсон [110], теорию энергий перехода и интенсивностей обсуждали Каплан и Мейбум [111] и Яцив [112]. Кроме того что такие переходы интересны сами по себе, они являются средством определения относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия. Двухквантовые переходы легче наблюдать для спиновых систем с сильным взаимодействием, чем для спиновых систем со слабым взаимодействием [153]. Рассмотрим двухквантовые переходы в спиновой системе ABC. Для простоты будем трактовать все магнитные взаимодействия как взаимодействия первого порядка; тогда энергетические уровни определяются подстановкой надлежащих значений m_A , m_B и m_C в уравнение

$$E_{m_A, m_B, m_C} = m_A \nu_A + m_B \nu_B + m_C \nu_C + m_A m_B J_{AB} + m_A m_C J_{AC} + m_B m_C J_{BC}. \quad (8.276)$$

Каждый энергетический уровень описывается единственной спиновой функцией $A_{I_A, m_A} B_{I_B, m_B} C_{I_C, m_C}$. Двухквантовые переходы заключаются в изменении зна-

чения Δm_G на -1 одновременно для двух ядер системы, так что возможными переходами являются

$$A_{I_A, m_A} B_{I_B, m_B} C_{I_C, m_C} \rightarrow A_{I_A, m_A-1} B_{I_B, m_B-1} C_{I_C, m_C},$$

$$A_{I_A, m_A} B_{I_B, m_B} C_{I_C, m_C} \rightarrow A_{I_A, m_A-1} B_{I_B, m_B} C_{I_C, m_C-1},$$

$$A_{I_A, m_A} B_{I_B, m_B} C_{I_C, m_C} \rightarrow A_{I_A, m_A} B_{I_B, m_B-1} C_{I_C, m_C-1}.$$

Частоты переходов получаются делением на 2 разностей энергий двух состояний; при этом получается

$$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) + \frac{1}{2}[1 - (m_A + m_B)]J_{AB} + \frac{1}{2}m_C(J_{AC} + J_{BC}),$$

$$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_C) + \frac{1}{2}[1 - (m_A + m_C)]J_{AC} + \frac{1}{2}m_B(J_{AB} + J_{BC}),$$

$$\frac{1}{2}(\nu_B + \nu_C) + \frac{1}{2}[1 - (m_B + m_C)]J_{BC} + \frac{1}{2}m_A(J_{AB} + J_{AC}).$$

Если $I_A = I_B = I_C = 1/2$, тогда наблюдаются три пары линий с частотами:

$$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) \pm \frac{1}{4}|(J_{AC} + J_{BC})|,$$

$$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_C) \pm \frac{1}{4}|(J_{AB} + J_{BC})|,$$

$$\frac{1}{2}(\nu_B + \nu_C) \pm \frac{1}{4}|(J_{AB} + J_{AC})|.$$

Таким образом, по частоте двухквантового перехода можно легко найти $|J_{AC} + J_{BC}|$, $|J_{AB} + J_{BC}|$ и $|J_{AB} + J_{AC}|$. Обычный спектр дает $|J_{AB}|$, $|J_{AC}|$ и $|J_{BC}|$; следовательно, можно определить относительный знак трех констант. Если константы J_{AB} и J_{AC} имеют одинаковый знак, то

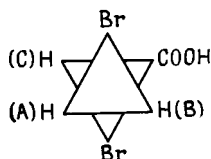
$$|J_{AB} + J_{AC}| = |J_{AB}| + |J_{AC}|,$$

а если разный знак, то

$$|J_{AB} + J_{AC}| = |J_{AB}| - |J_{AC}|,$$

и аналогично для знаков констант J_{AB} и J_{BC} .

Двухквантовые переходы не наблюдаются в обычных спектрах ядерного резонанса, но, если радиочастотное поле увеличить настолько, чтобы произошло насыщение одноквантовых переходов, тогда можно наблюдать двухквантовые переходы. С помощью такой методики были определены относительные знаки трех констант спин-спинового взаимодействия 1,2-дибромпропионовой кислоты. Обычный протонный спектр этого соединения при частоте 60 Мгц (рис. 8.50) относится к типу ABC [113].



Если спектр записан с радиочастотным полем $\gamma H_1/2\pi = 2,1$ гц, то обычный спектр насыщается, и на его месте наблюдаются двухквантовые переходы

13—20 (рис. 8.50). Сигналы 13, 14 и 19, 20 можно легко отнести, и измеренные разности частот оказываются следующими.

Сигнал	Частота	Разность частот
13, 14	$\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) \pm \frac{1}{4} (J_{AC} + J_{BC}) $	7,8 гц
19, 20	$\frac{1}{2}(\nu_B + \nu_C) \pm \frac{1}{4} (J_{AB} + J_{AC}) $	2,8 гц

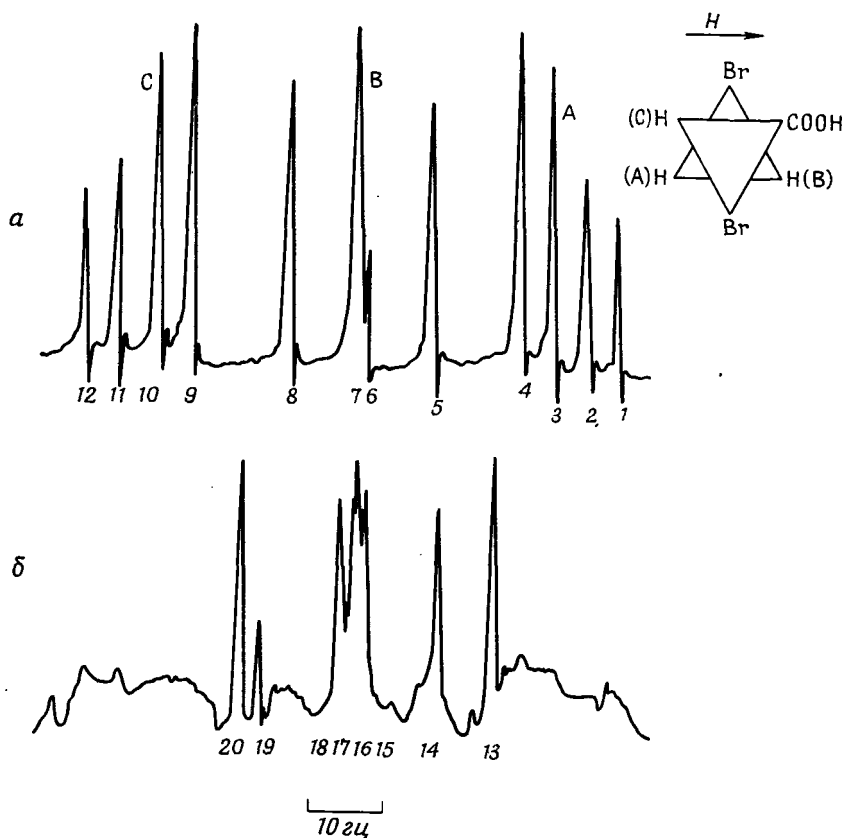
Константы спин-спинового взаимодействия легко найти из обычного спектра; они равны

$$|J_{AB}| = 9,9 \text{ гц},$$

$$|J_{AC}| = 4,6 \text{ гц},$$

$$|J_{BC}| = 10,9 \text{ гц}.$$

Очевидно, J_{AC} и J_{BC} имеют одинаковый знак, а J_{AC} и J_{AB} — противоположные знаки.



Р и с. 8.50. Спектр протонного резонанса 1,2-дибромпропионовой кислоты в бензоле при частоте 60 Мгц [113].

$a - \gamma H_1/2\pi = 0,4 \text{ гц}$; $b - \gamma H_1/2\pi = 2,1 \text{ гц}$.

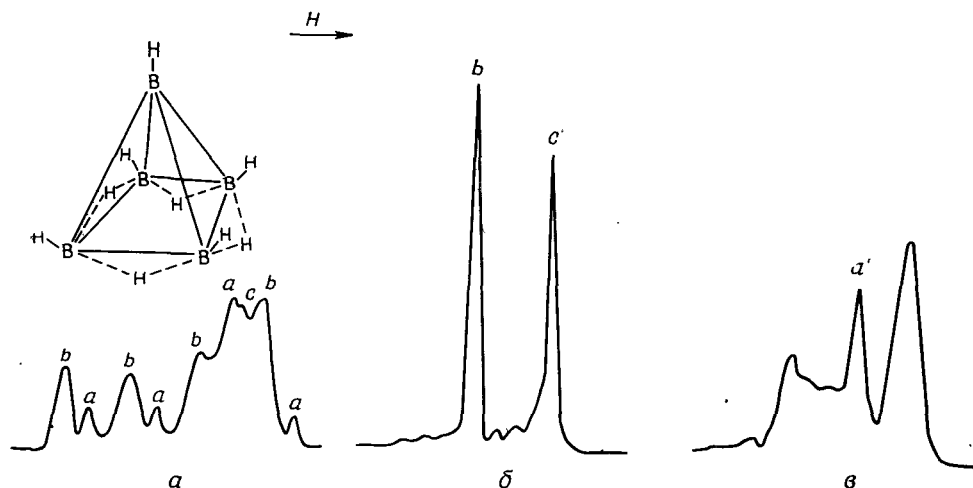
Линии уширены насыщением, но можно видеть острые линии двухквантовых переходов.

Двухквантовые переходы относительно просто наблюдать для спиновых систем с сильным взаимодействием; если же рассматривается система со сла-

бым взаимодействием, например типа АХ или АВХ, желательное применение какого-либо способа увеличения интенсивности сигнала [141]. Коэн и Уиффен [141] наблюдали увеличение интенсивности сигнала от двухквантовых переходов в восемь раз по сравнению с той, которая вытекает из предположения Яцива [112]. Экспериментальный метод прост, так как в дополнение к обычным, описанным выше условиям требуется только модуляция поля на звуковой частоте. Метод в принципе равносильно использованию двух радиочастотных полей, частоты которых близки к частотам простых квантовых переходов, отвечающим исследуемым двухквантовым переходам. Коэн и Уиффен показали, что теоретическое объяснение параметров наблюдаемого сигнала может быть основано на формальной теории двухквантовых переходов и двойного резонанса. Они выявили факторы, на основе которых можно сделать выбор звуковой частоты и ее амплитуды.

8.19.5. Двойной резонанс

Теория и методика двойного резонанса обсуждались в разд. 6.8; дальнейшие сведения можно найти в исчерпывающем обзоре по ядерному двойному резонансу, написанном Бальдешвилером и Рэнделлом [114]¹). В данном разделе



Р и с. 8.51. Спектр протонного резонанса пентаборана-9 [115].

a — при частоте 40 Мгц; *б* — то же, что и на *a*, но спин-спиновое взаимодействие с ядрами B^{11} подавлено облучением на частоте 9,6257 Мгц; *в* — то же, что и на *б*, но частота облучения уменьшена на 500 гц.

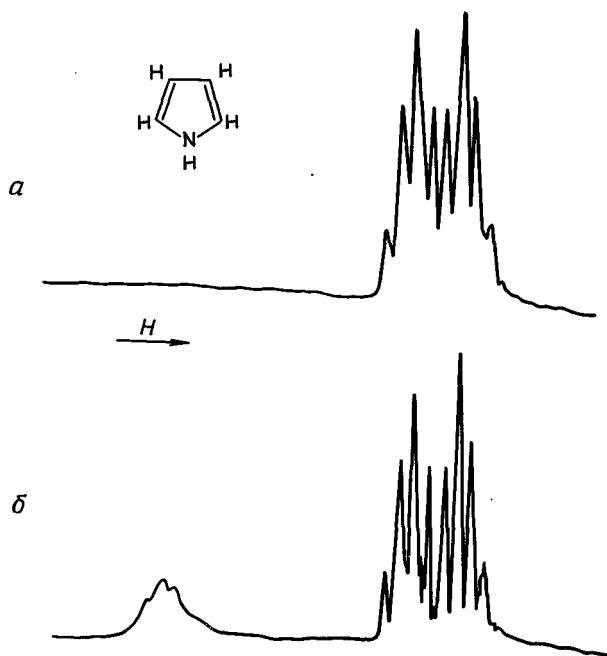
приведены примеры, показывающие, какую помощь может оказать двойной резонанс при анализе спектров. В конце раздела обсуждается метод определения относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия.

Подавление спин-спинового взаимодействия в молекулах, содержащих два или большее число типов магнитных ядер. Наиболее обычным применением двойного резонанса является подавление спин-спинового взаимодействия разных групп ядер для упрощения спектра группы, если мультиплетность ее сигнала обусловлена взаимодействием с другой группой. Взаимодействие подавляется облучением полем с напряженностью H_2 и с частотой, при которой наблюдается резонанс в этом поле для ядер другой группы. Классический пример этого метода был дан в разд. 8.19.2.

На рис. 8.51 показан протонный спектр пентаборана-9 при частоте 40 Мгц. Сигналы спектра можно отнести, предположив, что четыре протона, лежащие в основании пирамиды, эквивалентны, и что эти протоны взаимодействуют

¹) См. также более современные обзоры [181, 182]. — Прим. ред.

только со связанными с ними ядрами V^{11} (спин $3/2$). Таким образом, они дают четыре линии, обозначенные « b », с равной интенсивностью. Протон, находящийся в вершине пирамиды, также взаимодействует только со связанным с ним ядром V^{11} и дает четыре слабых сигнала « a ». Сигнал « c » обусловлен четырьмя мостиковыми протонами, взаимодействующими с ядрами V^{11} в основании пирамиды. Отнесение подтверждается [115] экспериментом с двойным резонансом, в котором взаимодействие с этими ядрами V^{11} подавляется путем наложения поля с частотой 9,6257 Мгц. Тогда протоны при частоте 40 Мгц дают



Р и с. 8.52. Спектр протонного резонанса пиррола [116].
 a — при частоте 40 Мгц; b — то же, что и на a , но с сильным облучением на частоте ядер N^{14} .

спектр, показанный на рис. 8.51, b . Взаимодействие с ядрами V^{11} полностью подавлено, и остаются две линии b' и c' , каждая из которых соответствует центру мультиплетов b и c . Уменьшая частоту второго поля на 500 гц для того, чтобы вступило в резонанс ядро V^{11} , находящееся в вершине пирамиды, получаем спектр, показанный на рис. 8.51, $в$, где взаимодействие с ядром V^{11} , находящимся в вершине, полностью подавлено, а взаимодействие с ядрами V^{11} , лежащими в основании, подавлено лишь частично.

В большинстве примеров применения двойного резонанса число линий в спектре уменьшается, однако в некоторых случаях оно может увеличиваться. На рис. 8.52, a показан резонансный спектр пиррола при частоте 40 Мгц, а на рис. 8.52, b показан спектр того же вещества, снятый в присутствии второго радиочастотного поля (H_2) при облучении на резонансной частоте ядра N^{14} . Дополнительные сигналы относятся к протону, связанному с атомом азота, триплетная структура возникает вследствие взаимодействия с двумя соседними эквивалентными протонами. Этот триплет, лежащий в области слабого поля, отсутствует в обычном спектре из-за быстрой квадрупольной релаксации ядра N^{14} , частично подавляющей взаимодействие ядра азота с протоном и делающей линию уширенной и почти незаметной. Однако сильное облуче-

ние на резонансной частоте ядра N^{14} полностью подавляет взаимодействие N^{14} — H и, таким образом, позволяет наблюдать тонкую структуру ¹).

В приведенных выше примерах использовались сильные поля H_2 ; однако Бальдешвилер [117] показал, что очень точные значения резонансных частот ядер могут быть получены методом двойного резонанса, в котором взаимодействие ядер частично подавляется с использованием полей H_2 средней напряженности. В этих экспериментах для создания полей H_1 и H_2 используются отдельные генераторы и спектр записывается при развертке основного поля. Вид спектра с частично подавленным спин-спиновым взаимодействием очень сильно зависит от значения частоты ν_2 . Если ν_2 точно соответствует резонансной частоте второго ядра, то наблюдается симметричный спектр; если соответствие неточное, то спектр имеет предсказываемую асимметрию. В качестве примера на рис. 8.53—8.55 приведены спектры иона $N^{14}H_4^+$ при частоте 40 Мгц, снятые методом двойного резонанса при условиях: а) $A_N = 0$ гц; $\nu_{2N} = 8,61$ гц; б) $A_N = +0,5$ гц; $\nu_{2N} = 8,61$ гц, в) $A_N = -0,5$ гц; $\nu_{2N} = 8,61$ гц соответственно. Величины A_N и ν_{2N} определяются соотношениями

$$A_N = \nu_{0N} + \nu_{2N},$$

$$\nu_{2N} = -\gamma_N H_2 / 2\pi,$$

$$\nu_{0N} = -\gamma_N H_0 / 2\pi.$$

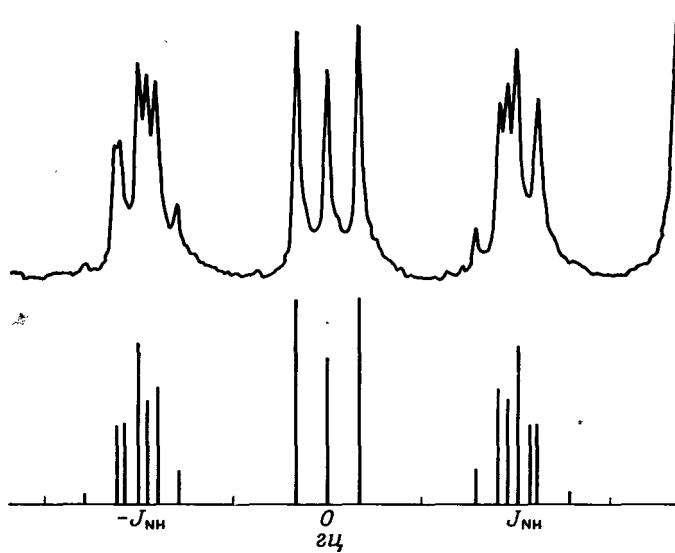
Таким образом, симметричный спектр на рис. 8.53 соответствует облучению сильным дополнительным полем на резонансной частоте ядра N^{14} . На рис. 8.54 и 8.55 показано влияние изменения этой частоты при постоянной амплитуде поля H_2 . Из спектров можно видеть, что частота ν_{0N} может быть определена с точностью $\pm 0,5$ гц.

Бальдешвилер [120] показал, что спектр с частично подавленным спин-спиновым взаимодействием очень чувствителен к малым изменениям симметрии молекулы. Он рассчитал ожидаемый спектр $N^{15}H_4^+$ с частично подавленным спин-спиновым взаимодействием, в котором ион имеет: а) симметрию тетраэдра, б) C_{3v} -симметрию с химическим сдвигом 2 гц в области более сильного поля для одного из протонов по отношению к другим трем протонам. В обоих случаях все константы J_{NH} приняты равными 73,7 гц; в случае (б) все константы J_{NH} равны значению 12,4 гц, т. е. такому, как для метана. Расчеты проводились при условиях $A_N = 0$ гц, $\nu_{2N} = 39,1$ гц. Различие рассчитанных спектров для случая (а) и (б) и сравнение с экспериментальным показано на рис. 8.56.

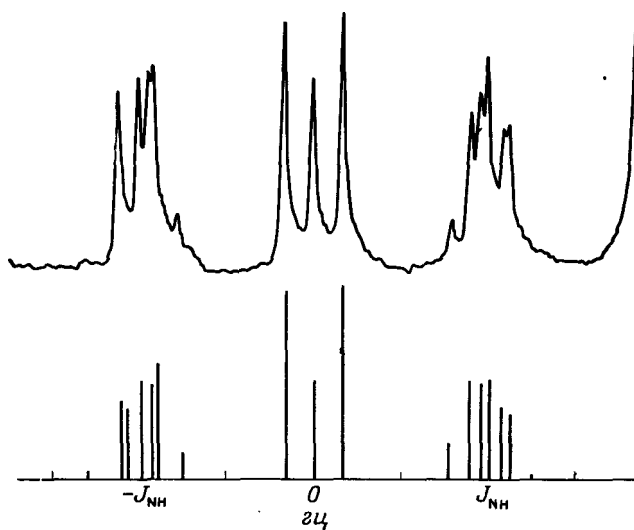
Если для подавления мультиплетного расщепления группы магнитных ядер накладывается сильное возмущающее радиочастотное поле, то во всех случаях, за исключением простейших, имеется остаточное спин-спиновое взаимодействие [121]. Остаточное расщепление может сделать спектр гораздо сложнее первоначального, в частности, в случае, когда имеется несколько взаимодействующих ядер. Андерсон и Нельсон [148] нашли, что остаточное расщепление может быть сильно уменьшено или полностью исключено посредством частотной модуляции сильного второго радиочастотного поля. Развивая трактовку Андерсона и Фримена [121], эти авторы нашли необходимые условия оптимального подавления спин-спинового взаимодействия для систем, в которых оно является слабым.

Подавление спин-спинового взаимодействия в системе одинаковых магнитных ядер. Рассмотренные примеры применения двойного резонанса касались подавления спин-спинового взаимодействия между двумя разными видами ядер; тот же самый метод может быть применен и для изотопно одинаковых ядер. Наиболее важным приложением этой методики является подавление

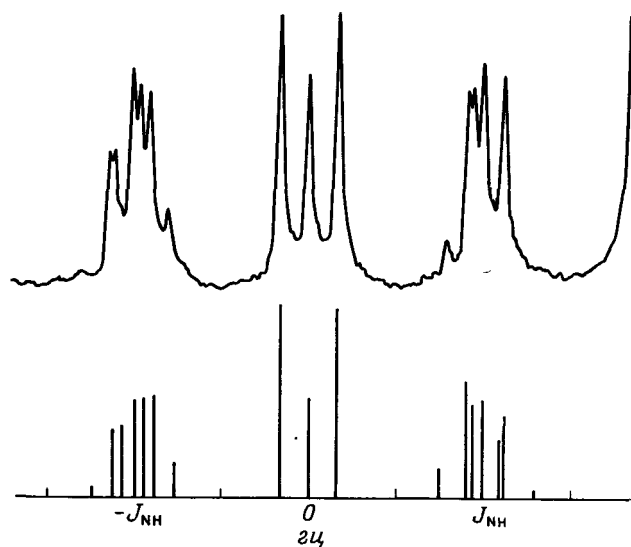
¹) Двойной резонанс с облучением на частоте ядер P^{31} применен для интерпретации протонных спектров ряда фосфорорганических соединений [161].— *Прим. ред.*



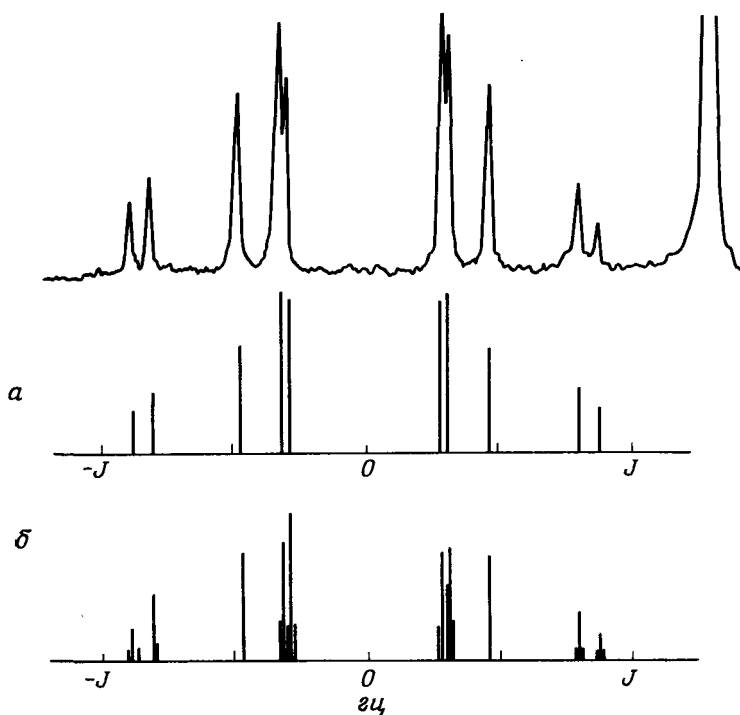
Р и с. 8.53. Протонный спектр двойного резонанса $\text{N}^{14}\text{H}_4^+$ при частоте 40 Мгц;
 $A_{\text{N}} = 0$ гц, $\nu_{2\text{N}} = 8,61$ гц [120].



Р и с. 8.54. Протонный спектр двойного резонанса $\text{N}^{14}\text{H}_4^+$ при частоте 40 Мгц;
 $A_{\text{N}} = 0,5$ гц; $\nu_{2\text{N}} = 8,61$ гц [120].



Р и с. 8.55. Протонный спектр двойного резонанса $N^{14}H_4^+$ при частоте 40 Мгц;
 $A_N = -0,5$ гц, $\nu_{2N} = 8,61$ гц [120].



Р и с. 3.56. Протонный спектр двойного резонанса иона $N^{15}H_4^+$ при частоте 40 Мгц [117].

$a - A_N = 0$ гц, $\nu_{2N} = 39,1$ гц; $b -$ спектр, рассчитанный для иона $N^{15}H_4^+$ с нарушенной симметрией, в котором сигнал одного из протонов отделен от сигналов остальных трех протонов на 2 гц; $J_{NH'} = 12,4$ гц, $J_{NH} = J_{NH'} = 73,7$ гц.

спин-спинового взаимодействия протонов; однако в гл. 11 изложены и другие примеры. Обычно используется метод боковой полосы (см. разд. 6.8), так как в протонном спектре две частоты ν_1 и ν_2 могут быть разделены таким малым расстоянием, как 50 *гц*. Ниже перечислены случаи, когда использование двойного протонного резонанса может оказаться весьма полезным [118].

1) Применение этого метода позволяет упростить часть спектра и тем самым облегчить его анализ.

2) Применение двойного резонанса необходимо для получения однозначных выводов при анализе спектров молекул, имеющих две близкие константы спин-спинового взаимодействия.

3) В случае больших молекул подавление спин-спинового взаимодействия можно использовать для определения химических сдвигов двух взаимодействующих групп, если сигналы одной из этих групп оказались скрытыми среди сигналов других частей молекулы [119].

4) С помощью метода двойного резонанса можно определить относительные знаки констант спин-спинового взаимодействия¹⁾.

Обычно для целей (1) и (2) необходимо, чтобы поле H_2 удовлетворяло условию

$$\gamma H_2/2\pi \gg |J|.$$

Тогда мультиплет приобретает простейшую форму. Заметим, что это условие немного отличается от условия насыщения, которое имеет вид

$$\gamma^2 H^2 T_1 T_2 \gg 1.$$

Можно показать, что насыщение является частным случаем подавления спин-спинового взаимодействия [114]. Для случая (3), используемого в целях точного определения химического сдвига, и почти всегда для случая (4) величина H_2 должна быть небольшой. Достаточно, чтобы выполнялось условие

$$\gamma H_2/2\pi \sim |J|.$$

Фримен и Уиффен [118] разработали теорию для системы AX (оба ядра протоны), согласно которой можно предсказать спектр при условиях, несколько отличающихся от требуемых для наилучшего подавления спин-спинового взаимодействия. Они выразили результаты в графической форме как для развертки по напряженности поля (магнитная развертка), так и для развертки по частоте (см. разд. 6.8) в методе двойного резонанса. Случай развертки по частоте менее распространен из-за экспериментальных трудностей, но он представляется более простым для применений при интерпретации спектров, так как основное магнитное поле H_0 поддерживается постоянным, а частота ν_2 близка к резонансной для облучаемого ядра, тогда как ν_1 изменяется внутри интервала, необходимого для приведения в резонанс других ядер. Рис. 8.57 дает два типа спектров, снятых с использованием обоих способов развертки. В большинстве случаев при частотной развертке имеется четыре перехода, а при магнитной развертке — три перехода. Фримен и Уиффен [118] пришли к выводу, что нет особых преимуществ при использовании частотной развертки, если подавление спин-спинового взаимодействия используется для определения относительного знака констант спин-спинового взаимодействия или точного определения химических сдвигов [120]. Однако метод имеет преимущества в случае применения для упрощения сложных спектров (см. однако, работу [154]).

Андерсон и Фримен [121] распространили расчеты, сделанные для системы AX, на систему $A_n X_m$ с $n, m \leq 3$, где X — ядро, подвергаемое действию сильного поля H_2 . Результат подавления спин-спинового взаимодействия

¹⁾ О применении двойного резонанса при исследовании спектров ЯМР см. в работе [168]. — *Прим. ред.*

также был представлен графически — на этот раз для случаев, когда А и Х могут быть одинаковыми или разными ядрами. Примеры для случая системы AX_2 показаны на рис. 8.58 и 8.59; эти диаграммы фактически описывают все молекулы A_nX_2 . Экспериментально варьируются параметры ω_1 , ω_2 и H_0 . При частотной развертке значения ω_2 и H_0 поддерживаются постоянными, а ω_1 последовательно меняется в области резонанса ядра А. Результирующий

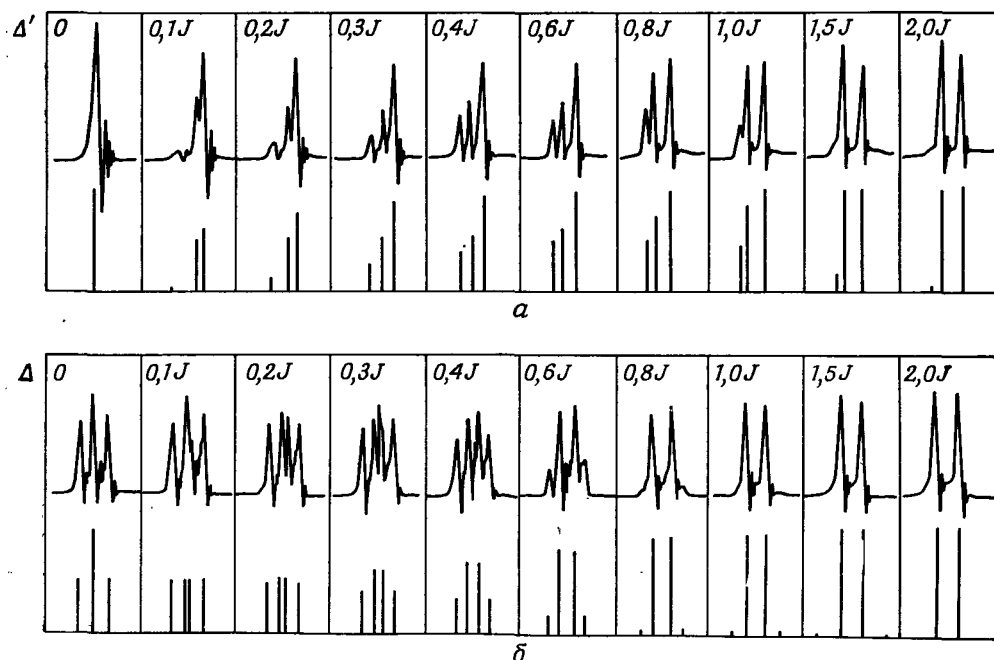


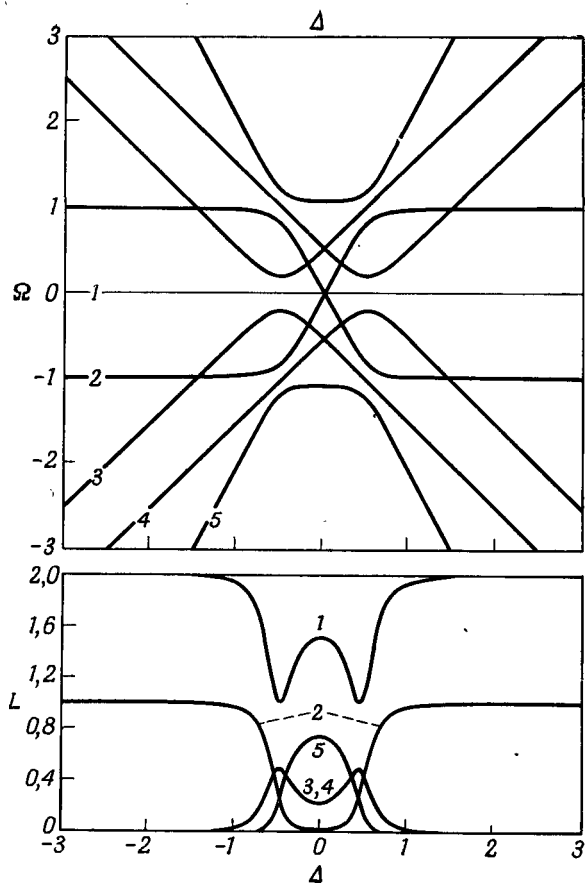
Рис. 8.57. А-Часть протонного спектра дихлорацетальдегида (спиновая система AX) [118]. Второе радиочастотное поле ($\gamma_X H_2 / 2\pi = J_{AX} / 2$) имеет частоту, близкую к резонансной частоте ядра Х. Частота поля H_2 намеренно сдвинута от частоты дублета Х на величину Δ или Δ' , выраженную в единицах J ($= J_{AX}$). а — метод развертки поля при различных значениях $\Delta' = \nu_1 - \nu_2 - \delta_{AX}$; б — частотная развертка при различных значениях $\Delta = (\gamma_X H_0 / 2\pi) - \nu_2$. Под каждой частью спектра дан рассчитанный спектр; $\nu_2 = 60$ МГц; $J_{AX} = 2,7 \pm 0,1$ гц, $\delta_{AX} = 3,27$ м. д.

спектр можно предсказать, проводя вертикальные прямые на рис. 8.58 и 8.59, соответствующие данным значениям Δ . При магнитной развертке фиксируются ω_1 и ω_2 , тогда как медленно изменяют H_0 , что одновременно соответствует изменению Ω и Δ . Прямая линия на рисунках должна иметь наклон γ_A / γ_X и пересекать ось Δ при значении Δ' , соответствующем отклонению ω_2 от резонансного значения, когда $\omega_1 = \omega_2$. В случае подавления спин-спинового взаимодействия двух протонов наклон прямой близок к 45° и

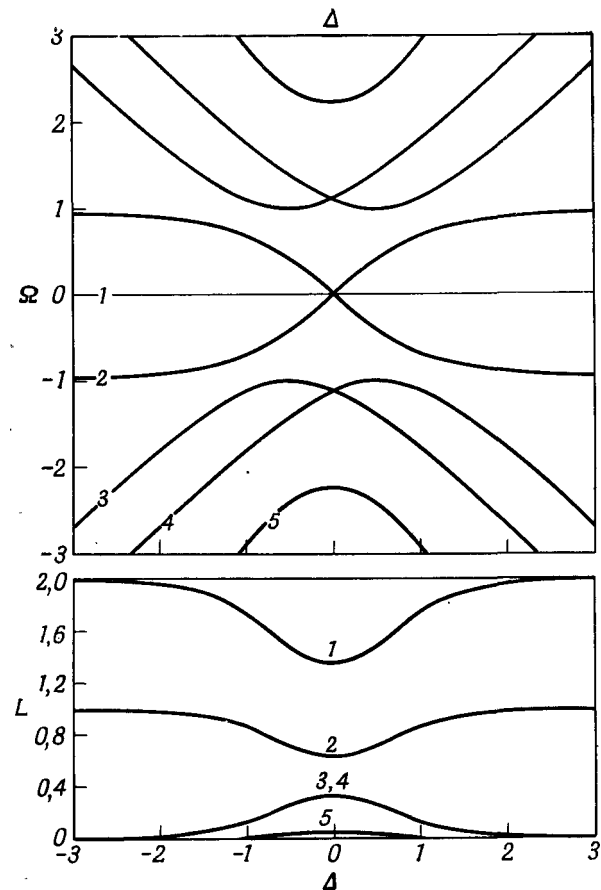
$$\Delta' = [2\pi\delta_{AX} - (\omega_1 - \omega_2)] / (2\pi |J|),$$

т. е. Δ' пропорционально разности между химическим сдвигом и разностью частот двух генераторов. Рис. 8.58 относится к случаю слабого возмущающего поля с частотой ω_2 ; здесь частотная развертка дает спектр, который легко интерпретировать, а магнитная развертка приводит к усложненным результатам.

Спектр двойного резонанса системы AX_m с полем H_2 промежуточной величины при $\Delta' = 0$ легко интерпретировать (при магнитной развертке здесь имеется, естественно, единственный пик); в случае системы A_nX_m имеется остаточное расщепление, которое делает определение точного резонансного условия значительно более трудным. Сильное поле H_2 , накладываемое при



Р и с. 8.58. Частоты Ω и интенсивности L переходов для резонанса ядра А системы AX_2 в зависимости от набора параметров сдвига Δ при $\gamma H_2/2\pi = 0,2J_{AX}$, где $\Delta = (\omega_2 - \omega_X)/(2\pi |J_{AX}|)$, $\Omega = (\omega_1 - \omega_A)/(2\pi |J_{AX}|)$ [121].

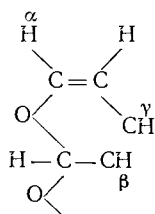


Р и с. 8.59. Частоты Ω и интенсивности L переходов для резонанса ядра А системы AX_2 в зависимости от набора параметров Δ при $\gamma H_2/2\pi = J_{AX}$ [121]. Обозначения Δ и Ω определены в подписи к рис. 8.58.

точном резонансе, превращает мультиплеты системы AX_m в один сигнал, в системе же A_nX_m при $n > 1$ имеется остаточное расщепление резонансной линии, которое остается и при увеличении H_2 . При $\gamma H_2 \gg 2\pi |J|$ расщепление равно $(2\pi J_{AX})^2 (m_A - \frac{1}{2}) / \gamma H_2$ (рад/сек). Когда поле H_2 недостаточно интенсивно для того, чтобы удовлетворялось условие $\gamma H_2 > \frac{1}{2} |\omega_A - \omega_X|$, это расщепление увеличивается с увеличением H_2 и в пределе достигает значения $2\pi J_{AX}$ (рад/сек). Этот результат показывает, что необходимо соблюдать осторожность при использовании простых моделей подавления спин-спинового взаимодействия — обычно сильное поле H_2 рассматривается как причина быстрых переходных процессов ядра X, «смазывающих» групповой мультиплет ядра A [122].

Многообещающим является применение возмущения или модуляции спектра ЯМР высокого разрешения электрическим полем [151]. Для систем АВ, АВ₂, АХ₃, где все ядра имеют спин $1/2$ и, следовательно, отсутствуют квадрупольные эффекты, спектры рассчитаны теоретически.

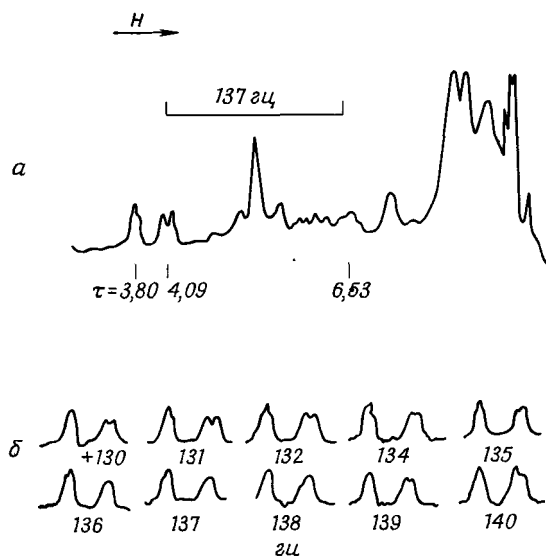
Дадим теперь пример использования двойного резонанса для вычисления разности химических сдвигов двух взаимодействующих групп в сложном спектре. Тернер [123] предложил метод однополосной модуляции (см. разд. 6.8), который дает спектр с подавленным спин-спиновым взаимодействием, не содержащий нежелательных боковых сигналов. Частота модуляции ν_m фиксирована, и спектр записывается при развертке приложенного магнитного поля; при таких условиях спин-спиновое взаимодействие подавляется только для тех ядер, резонансные частоты которых кратны ν_m . Тернер продемонстрировал возможности этого метода на клеродине, часть структуры которого имеет вид



Протонный спектр показан на рис. 8.60. Сигнал, лежащий в наиболее слабом поле, — триплет ($\tau = 3,80$), приписываемый α -водородному атому; следующая группа — дублет ($\tau = 4,09$), относящийся к протону, расположенному между двумя кислородами; этот протон взаимодействует с β -водородным атомом. Резонансную частоту β -водородного атома трудно определить из-за сложности спектра, но можно ожидать, что сигнал лежит или при $\tau \geq 8$, или около значения τ между шестью и семью в зависимости от того, являются β - и γ -протоны эквивалентными или нет. Сигнал β -протона можно найти, наблюдая на частоте ν_1 дублет, лежащий в слабом поле, при наложении сильного поля с частотой $\nu_1 + \nu_m$. Подавление спин-спинового взаимодействия оптимально тогда, когда ν_m равна разности химических сдвигов данного протона и β -протона. На рис. 8.60, б показан спектр в области слабого поля для различных значений ν_m . Из приведенных данных можно найти, что разность химических сдвигов равна 137 гц, что указывает для β -водорода $\tau = 6,53$.

Определение знаков констант спин-спинового взаимодействия. Рассмотрение констант спин-спинового взаимодействия в рамках метода валентных связей приводит к выводу, что эти константы могут быть либо положительными, либо отрицательными в зависимости от рассматриваемой молекулы. Обычный ядерный резонанс не позволяет определить абсолютные знаки констант спин-спинового взаимодействия. Это вытекает из того, что изменение знака гамильтониана не меняет теоретического спектра [124]. Однако в определенных случаях можно найти относительные знаки констант спин-спинового взаимо-

действия 1) в результате полного анализа спектра системы с сильным спин-спиновым взаимодействием; 2) путем подавления спин-спинового взаимодействия ядер в определенном спиновом состоянии [125]; 3) путем исследования двухквантовых переходов (см. разд. 8.19.4). Все три метода требуют, чтобы имелись по крайней мере три группы неэквивалентных ядер [18, 126].



Р и с. 8.60. Спектр протонного резонанса клеродина [123].

a — при частоте 56,4 Мгц; *б* — часть спектра в слабом поле вместе с обозначенными боковыми частотами.

I. *Определение знаков констант спин-спинового взаимодействия путем анализа спектров.* Детали анализа обычных систем были обсуждены достаточно полно. Информацию, получаемую об относительных знаках констант спин-спинового взаимодействия в определенных спиновых системах, можно найти в работах, рассмотренных в соответствующих разделах этой главы. Относительные знаки проявляются только в таких системах, в которых имеются по крайней мере две сильно взаимодействующие группы, так что простейшей системой такого типа является АВХ. Посредством сравнения интенсивности линий здесь можно определить относительные знаки J_{AX} и J_{BX} , но нельзя определить знак J_{AB} по отношению к J_{AX} или J_{BX} . В общем случае для систем $A_nB_pX_q$ и $A_nB_pC_q$ можно определить относительные знаки всех трех констант, но различие между вычисленными спектрами с различными комбинациями знаков может быть очень небольшими.

II. *Определение знаков констант спин-спинового взаимодействия из экспериментов с двойным резонансом.* Для исследований методом двойного резонанса подходят системы со слабым взаимодействием, так как с ними получаются однозначные результаты [130]. Между предельными случаями сильного и слабого взаимодействия лежит много спектров промежуточной сложности, в которых некоторые наблюдаемые переходы могут быть рассмотрены в рамках теории спектров первого порядка. Здесь, как и в случае сильно взаимодействующих систем, двойной резонанс не может быть использован в его простой форме. Необходимые дополнительные эксперименты рассмотрены далее в этом разделе.

Метод двойного резонанса, как показано выше, служит целям подавления спин-спинового взаимодействия только ядер, находящихся в определенном спиновом состоянии, скажем, α и β для ядер со спином $1/2$. Естественно, не

должно быть смешивания различных полных спиновых функций, т. е. взаимодействия должны быть первого порядка. Простейшей системой, следовательно, является АРХ, в которой имеются три слабо взаимодействующих ядра; системы типа АВХ приводят к дополнительным усложнениям. В разд. 8.19.1 описано, как спиновая система может быть превращена в систему со слабым взаимодействием.

Гамильтониан системы АРХ можно написать в виде

$$\mathcal{H} = \nu_A I_{Az} + \nu_P I_{Pz} + \nu_X I_{Xz} + J_{AP} I_{Az} I_{Pz} + J_{AX} I_{Az} I_{Xz} + J_{PX} I_{Pz} I_{Xz}, \quad (8.277)$$

и частота А-перехода равна

$$\nu_A + m_X J_{AX} + m_P J_{AP}. \quad (8.278)$$

Подобные выражения можно написать для переходов групп Х и Р. Если $I_A = I_P = I_X = \frac{1}{2}$, то m_A, m_P, m_X могут иметь значения $\pm \frac{1}{2}$ и, следовательно, состояния α или β . В каждой группе имеется четыре перехода. Если все константы спин-спинового взаимодействия имеют одинаковый знак (положительный) и $J_{AP} > J_{AX}$, то четыре перехода группы А в порядке уменьшения частоты таковы:

$$A_1 \quad \nu_A + \frac{1}{2} (J_{AX} + J_{AP}),$$

$$A_2 \quad \nu_A + \frac{1}{2} (J_{AP} - J_{AX}),$$

$$A_3 \quad \nu_A - \frac{1}{2} (J_{AP} - J_{AX}),$$

$$A_4 \quad \nu_A - \frac{1}{2} (J_{AP} + J_{AX}).$$

Для перехода A_1 значения m_X и m_P равны $+\frac{1}{2}$, что соответствует состоянию α обоих ядер Р и Х. В табл. 8.63 указаны спиновые состояния ядер Р и Х для

Таблица 8.63
СПИНОВЫЕ СОСТОЯНИЯ СОСЕДНИХ ЯДЕР В СИСТЕМЕ
АРХ

Соседнее ядро	$A_1 A_2 A_3 A_4$	$P_1 P_2 P_3 P_4$	$X_1 X_2 X_3 X_4$
А		$\alpha\alpha\beta\beta$	$\alpha\beta\alpha\beta$
Р	$\alpha\alpha\beta\beta$		$\alpha\alpha\beta\beta$
Х	$\alpha\beta\alpha\beta$	$\alpha\beta\alpha\beta$	

каждого из переходов А, а также состояния ядер А и Х для переходов Р и состояния ядер А и Р для переходов Х в предположении, что все константы спин-спинового взаимодействия положительны. Переходы в каждой группе пронумерованы так, что номер «1» соответствует наиболее высокому полю.

В табл. 8.63 предполагается, что

$$J_{AP} > J_{AX},$$

$$J_{AP} > J_{PX},$$

$$J_{PX} > J_{AX}.$$

Теперь рассмотрим влияние облучения на частоте, промежуточной между частотами переходов A_1 и A_2 , радиочастотным полем такой амплитуды, чтобы подавить взаимодействие ядра А, не затрагивая переходов A_3 и A_4 . Поле будет подавлять взаимодействие только ядер группы А, принадлежащих к тем

спиновым состояниям, в которых ядро Р находится в состоянии α ; так что если одновременно наблюдаются переходы ядра Х, то переходы X_1 и X_2 дадут один пик, тогда как линии, обусловленные переходами X_3 и X_4 , останутся без изменения. Если все константы спин-спинового взаимодействия имеют отрицательные знаки, то, если в табл. 8.63 все α поменять местами с β , спектр с подавленным спин-спиновым взаимодействием останется неизменным. Если, однако, J_{AP} и J_{PX} разных знаков, а J_{AP} положительна, тогда в табл. 8.63 можно поменять местами α и β в ряду Р столбца Х и в ряду Х столбца Р и можно видеть, что переходы A_1 и A_2 приводят к слиянию сигналов, обусловленных переходами X_3 и X_4 . Таким образом, становится возможным определение относительных знаков констант J_{AP} и J_{PX} . Подобным же образом облучение на частоте, промежуточной между частотами переходов P_1 и P_2 , и наблюдение переходов Х приводит к относительным знакам J_{AX} и J_{AP} . При этом если константы имеют одинаковые знаки, сигналы X_1 и X_3 сливаются в один, а если знаки разные, то сливаются в один сигналы X_2 и X_4 .

Легкость, с которой могут быть определены знаки констант спин-спинового взаимодействия для любой системы APX, зависит от того, насколько близко расположены пики A_1 , A_2 , A_3 , A_4 и насколько хорошо применим первый порядок приближения по взаимодействию. Рассмотрим протонный спектр 2-фуранкарбоновой кислоты при частоте 60 Мгц. Как можно видеть из рис. 8.61, это спектр первого порядка. Из спектра получены следующие значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия.

$$|J_{AP}| = 3,5 \text{ гц},$$

$$|J_{PX}| = 1,8 \text{ гц},$$

$$|J_{AX}| = 0,8 \text{ гц},$$

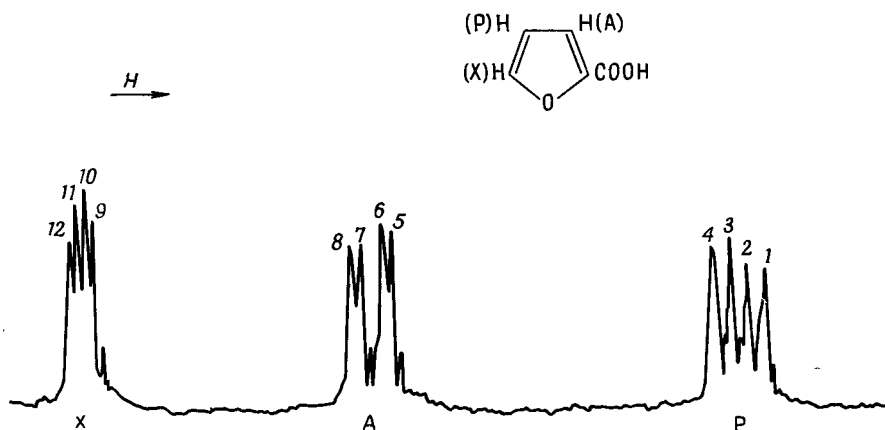
$$\nu_A - \nu_P = 39,4 \text{ гц},$$

$$\nu_X - \nu_A = 31,6 \text{ гц}.$$

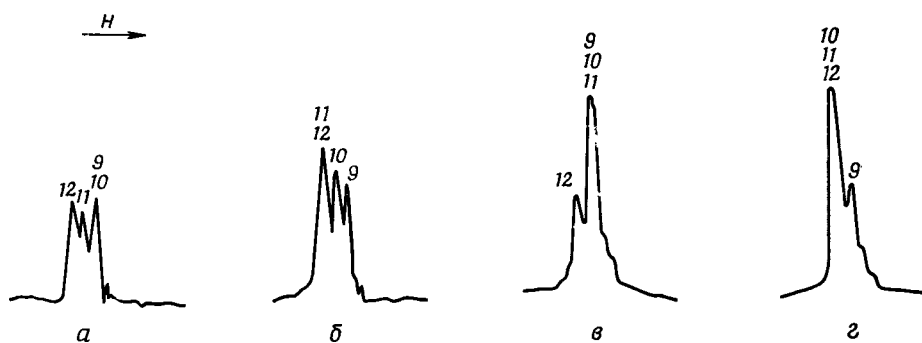
Если J_{AP} и J_{PX} имеют одинаковый знак, то облучение на частоте, промежуточной между частотами переходов 5 и 6, с величиной магнитного поля, удовлетворяющей соотношению $\gamma H_1 > \pi |J_{AX}|$, должно привести к слиянию пиков 9 и 10. Если J_{AP} и J_{PX} имеют разные знаки, то тот же самый эксперимент приведет к слиянию пиков 11 и 12. Было установлено (см. рис. 8.62), что сигналы 9 и 10 сливаются в один. Относительные знаки констант J_{AX} и J_{AP} могут быть получены посредством облучения на частоте, промежуточной между частотами переходов 1 и 2, если при этом наблюдать Х-часть спектра. При одинаковых знаках констант J пики 9 и 11 сливаются в один и располагаются на месте пика 10, так что спектр состоит из двух линий с линией 10, имеющей в три раза большую интенсивность по сравнению с нормальной. Если J_{AP} и J_{AX} имеют разные знаки, то интенсивность, в три раза большую по сравнению с нормальной, имеет линия 11. На рис. 8.62 показана Х-часть спектра при различных условиях наблюдения, и очевидно, что J_{AX} и J_{AP} имеют одинаковые знаки ¹⁾.

Когда в молекуле не все спин-спиновые взаимодействия первого порядка, например как в системе ABX, то интерпретация спектра с двойным резонансом будет более трудной. Здесь невозможно разделить взаимодействие на чистые типы А, В и Х; попытка подавить взаимодействие А и Х с помощью облучения на частоте перехода ядра А ведет к подавлению взаимодействия и В с Х. Пример предельного случая и иллюстрацию чувствительности метода двойного резонанса дает спектр *транс*-кртонового альдегида [128]. Протонный спектр этого альдегида на частоте 60 Мгц относится к типу АВР₃Х (рис. 8.63). Погл

¹⁾ Методика определения относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия для системы APX различными методами двойного резонанса (селективный, локальный и INDOR) изложена в работе [162].— Прим. ред.

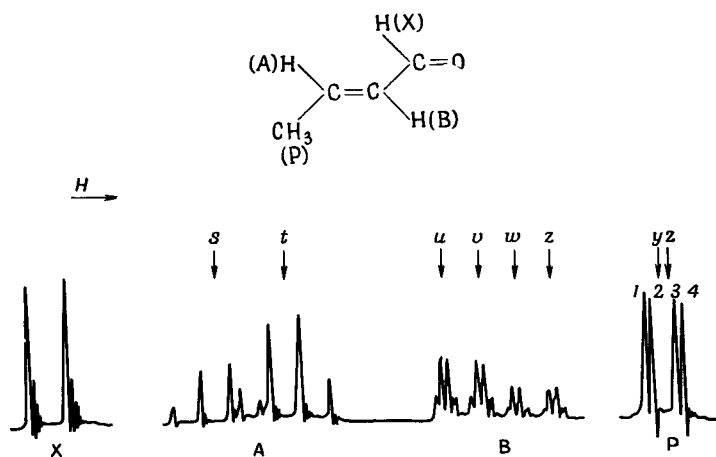


Р и с. 8.61. Спектр протонного резонанса 2-фуранкарбоновой кислоты при частоте 60 Мгц [127].



Р и с. 8.62. X-Часть спектра, представленного на рис. 8.61, но с одновременным облучением полем [127].

a — с частотой переходов 5 и 6; *б* — с частотой переходов 7 и 8; *в* — с частотой переходов 1 и 2; *г* — с частотой переходов 3 и 4.



Р и с. 8.63. Спектр протонного резонанса жидкого *транс*-кротонового альдегида при частоте 60 Мгц. Вертикальные стрелки показывают частоту сильного поля H_2 , использованного в методе двойного резонанса [128].

и Шефер [51] провели анализ этого спектра и получили следующие значения констант спин-спинового взаимодействия:

$$|J_{AB}| = 15,6 \text{ гц},$$

$$|J_{AP}| = 6,8 \text{ гц},$$

$$|J_{BP}| = 1,6 \text{ гц},$$

$$|J_{BX}| = 7,8 \text{ гц},$$

$$|J_{AX}| = 0 \text{ гц}.$$

Было установлено, что J_{BP} и J_{AP} имеют разные знаки.

Частоты, измеренные относительно центра дублета X, имеют следующие значения:

$$s = 144,0 \text{ гц},$$

$$t = 159,6 \text{ гц},$$

$$u = 193,7 \text{ гц},$$

$$v = 201,4 \text{ гц},$$

$$w = 209,1 \text{ гц},$$

$$x = 216,9 \text{ гц},$$

$$y = 450,3 \text{ гц},$$

$$z = 451,7 \text{ гц}.$$

Все частоты определены с точностью $\pm 0,2 \text{ гц}$.

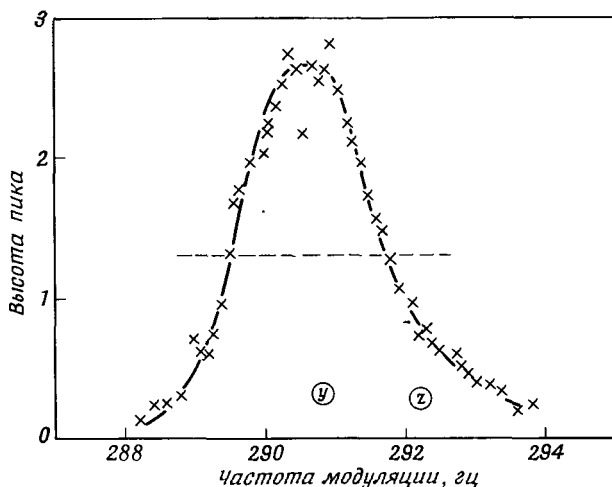
Применяя такой же метод, как и в случае 2-фуранкарбоновой кислоты, казалось бы более удобным локализовать сильное поле H_2 на частоте s или t и наблюдать при этом Р-часть спектра, так как частоты s и t , разделенные значением в 15,6 гц, легко разрешаются. Если J_{AB} и J_{BP} имеют одинаковые знаки, то поле H_2 на частоте s должно вызывать слияние пиков 1 и 3; эти же пики должны сливаться, когда поле H_2 имеет частоту t , если знаки констант спин-спинового взаимодействия противоположные. Однако облучение на частотах s или t не дает простой картины для ядра Р, так как наряду с подавлением взаимодействия J_{AP} также подавляется взаимодействие групп В и Р. Проблему можно решить, налагая поле H_2 на частоте ядра Р и затем наблюдая А-часть спектра. Квартет А-части спектра, лежащий в сильном поле, сливается в один пик, если H_2 локализуется на частоте z при одинаковых знаках констант J_{AB} и J_{BP} или на частоте y при разных знаках этих констант. Частоты y и z разделены лишь интервалом в 1,4 гц, и если поле H_2 достаточно сильное, чтобы подавить взаимодействие всех ядер Р, то условием наблюдения будет

$$\gamma H_2 \sim \pi |J_{AP}|,$$

при этом важно, чтобы поле H_2 было точно откалибровано [18]. В эксперименте сильное поле H_2 имело значение $3/2 |J_{AP}|$ и спектр записывали следующим образом. Частоту модуляции поддерживали постоянной и поле H_1 получили как боковую полосу от поля H_2 , подавляющего спин-спиновое взаимодействие. Развертку спектра осуществляли изменением постоянного магнитного поля. Подавление взаимодействия для квартета А, лежащего в сильном поле, будет оптимальным, когда частота модуляции имеет значение $(t - z)$ или $(t - y)$ соответственно при одинаковых или противоположных знаках констант J_{AB} и J_{BP} . По мере того как подавление взаимодействия становится более действенным, два центральных сигнала квартета сближаются и постепенно сливаются. Хорошим показателем степени подавления взаимодействия является высота пика, получившегося в результате слияния, или высота минимума между двумя пиками до их слияния. Фримен [128] записал спектр при различ-

ных значениях частоты модуляции и измерил высоту сигнала сливающихся пиков квартета для каждой из частот. На рис. 8.64 показан график зависимости высоты пика от частоты модуляции; можно видеть, что максимум находится при $\nu_m = (t - y)$, и его положение легко отличить от положения $\nu_m = (t - z)$. Это подтверждает, что J_{AB} и J_{BR} имеют разные знаки ¹⁾.

Важно отметить, что разность частот между боковой полосой и центральной линией не равна в точности частоте модуляции [18]. Если ω_m — частота



Р и с. 8.64. Зависимость высоты линии сливающегося квартета А, представленного на рис. 8.63 в области слабого поля, от частоты модуляции [128]. Точка y соответствует частоте, вычисленной для констант J_{AB} и J_{BR} с разными знаками; точка z — частоте, вычисленной для этих констант с одинаковыми знаками. Ниже указанной горизонтальной линии резонансный сигнал представляет собой дублет.

модуляции (рад/сек), γ — гиромагнитное отношение для протона, H_2 — напряженность радиочастотного поля (эрсед) на центральной полосе, тогда ω , расстояние между боковым и центральным сигналом, определяется соотношением

$$\omega^2 = \omega_m^2 - \gamma^2 H_2^2.$$

При больших значениях H_2 частота ω заметно ($0,2$ гц) отличается от ω_m . Поэтому при проведении эксперимента необходимо соответствующим образом подбирать частоту модуляции.

Применение слабого второго радиочастотного поля H_2 ²⁾.

Посредством довольно сложных экспериментов Фримен и Андерсон [129] показали, что применение слабого второго радиочастотного поля дает информацию о порядке расположения уровней энергии и об относительных знаках констант спин-спинового взаимодействия ³⁾. Так как второе поле представляет собой лишь возмущение, подавления спин-спинового взаимодействия не происходит и явление лучше описывается как двойной резонанс. В связи с малым значением H_2 наиболее целесообразно использовать метод развертки частоты, так как желательно наблюдать действие возмущения на каждую линию спектра. Таким образом, если при записи спектра изменяется частота ω_1 , то ω_2 соот-

¹⁾ Применение метода двойного резонанса для определения знаков констант дальнего взаимодействия см. в работах [162—164]. — *Прим. ред.*

²⁾ В литературе этот вид двойного резонанса называют «тиклинг-резонансом» (tickling), или локальным двойным резонансом. — *Прим. ред.*

³⁾ Применение двойного ядерного магнитного резонанса со слабым возмущающим полем для установления взаимного расположения уровней энергии спиновой системы см. также в работах [162—164, 169]. — *Прим. ред.*

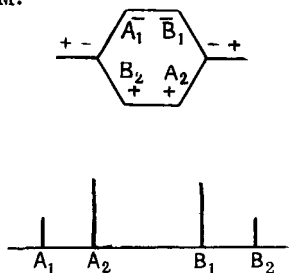
ветствует резонансу определенной линии или группы линий, которые подвергнуты возмущению. Основное значение эксперимента состоит в том, что он дает информацию о спиновых системах с сильным взаимодействием. Фримен и Андерсон [129] для интерпретации своих результатов развили специальную теорию. Информация о порядке расположения уровней энергии спиновой системы может быть получена на основании трех правил:

1) Любой переход будет расщеплен в дублет, если он имеет уровень энергии, общий с невырожденным переходом, вызываемым полем H_2 .

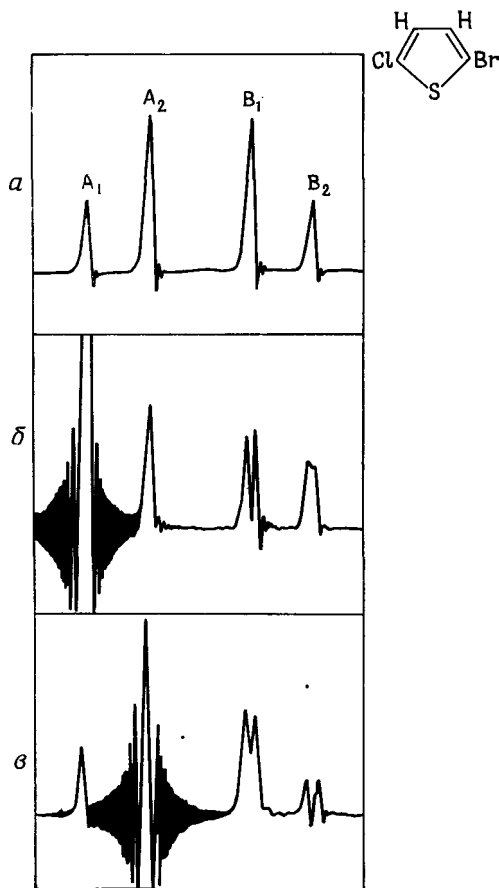
2) Если неоднородность магнитного поля превышает естественную ширину линии, дублеты могут быть разрешены хорошо или плохо в зависимости от порядка расположения энергетических уровней. Если один уровень энергии связан с двумя переходами, то два других уровня, соответствующие этому переходу, могут иметь или то же самое магнитное квантовое число — и тогда получается острый дублет, или магнитное квантовое число, отличающееся на две единицы, — и тогда получается дублет с уширенными компонентами.

3) Величина расщепления в хорошо разрешенных дублетах зависит не только от H_2 , но и от квадратного корня из интенсивности облучаемой линии.

Простейшей системой с сильным спин-спиновым взаимодействием является система АВ (см. разд. 8.13.1). Диаграмма уровней энергии и частот переходов выглядит следующим образом:

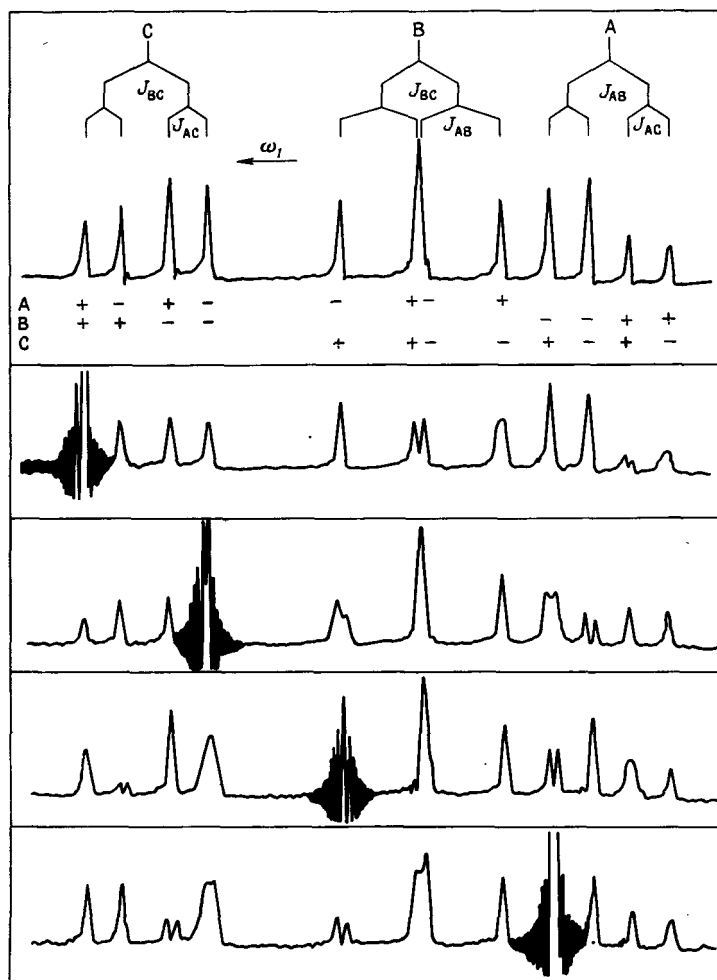


Действие слабого второго радиочастотного поля (ω_2) на линию A_2 и исследование оставшегося спектра при развертке по частоте (ω_1) показано на рис. 8.65. Биение частот в спектре обусловлено прохождением ω_2 через ω_1 во время развертки. Если ω_2 — частота линии A_1 , то A_2 не изменяется, так как она не имеет общего уровня энергии с A_1 ; линия B_1 расщепляется в хорошо разрешенный дублет, а линия B_2 расщепляется в дублет с уширенными компонентами, как и предсказывается теорией. Если ω_2 устанавливается на линию A_2 , то линия A_1 не изменяется, B_1 расщепляется в плохо разрешенный дублет, а B_2 — в острый дублет. Эти результаты подтверждают предсказание, что матричные элементы, которые определяют относительные интенсивности спек-



Р и с. 8.65. Спектр протонного резонанса 2-бром-5-хлортиофена (спиновая система АВ) при частотной развертке [129].

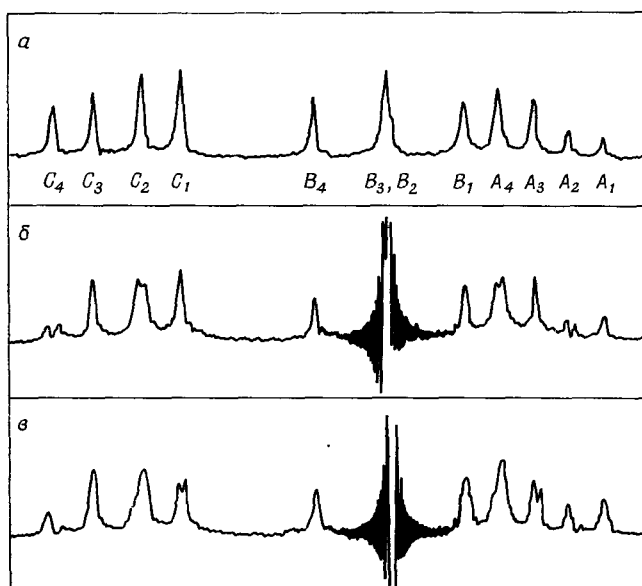
a — невозмущенный спектр; b — спектр со второй радиочастотой ω_2 , равной частоте линии A_1 ; v — спектр с ω_2 , равной частоте линии A_2 .



Р и с. 8.66. ABC-часть протонного спектра 2,3-дибромпропионовой кислоты $\text{CH}_2\text{BrCHBrCOOH}$ [129]. Спектры получены методом развертки по частоте ω_1 ; показано отнесение кватертов А, В и С и спиновые состояния двух соседних протонов для данных переходов. Четыре нижних спектра сняты методом двойного резонанса при облучении переходов C_4 , C_1 , B_4 и B_1 второй радиочастотой ω_2 .

ра типа АВ, также влияют на расщепление. Квадрат отношения расщеплений хорошо разрешенных дублетов на рис. 8.65, б и 8.65, в приблизительно равен отношению интенсивностей линий A_1 и A_2 (0,43 и 0,46 соответственно). Аналогичное заключение получается из сравнения облучений на частоте ω_2 , соответствующей линиям B_1 и B_2 .

Фримен и Андерсон распространили эту серию экспериментов на несимметричную трехспиновую систему АВС. Для исследования была выбрана система с относительно слабым спин-спиновым взаимодействием, а именно система трех протонов 2,3-дибромпропионовой кислоты. На рис. 8.66 показаны некоторые результаты, полученные методом двойного резонанса. Из одного эксперимента такого типа можно получить относительные знаки констант спин-спинового взаимодействия, так как наблюдаемый спектр соответствует только одному из четырех возможных вариантов спиновых состояний, показанных в верхней части рис. 8.66. Преимущество метода двойного резонанса со слабым полем H_2 в применении к определению относительных знаков кон-



Р и с. 8.67. Спектр протонного резонанса 2,3-дибромпропионовой кислоты [129].

a — спектр при частотной развертке; b — спектр, снятый методом двойного резонанса с частотой ω_2 , равной частоте линии B_3 ; c — спектр двойного резонанса с частотой ω_2 , равной частоте линии B_2 .

стант состоит в том, что здесь отпадает требование, чтобы химические сдвиги были больше констант спин-спинового взаимодействия. Недостаток метода подавления спин-спинового взаимодействия, который описан в этом разделе, заключается в том, что в этом методе возмущение спиновых систем с сильным взаимодействием невозможно без воздействия на слабые спиновые взаимодействия. Великолепный пример, иллюстрирующий чувствительность метода двойного резонанса, дан на рис. 8.67. Здесь можно различить оптимальное значение ω_2 для линии B_2 в сравнении с линией B_3 , несмотря на тот факт, что эти две линии не разрешены в обычном спектре. Два значения ω_2 на рис. 8.67 различаются лишь на 0,4 гц.

Методика использования слабого радиочастотного поля может быть применена для обнаружения скрытых или слабых сигналов [144]. Здесь можно предположить, что это поле возмущает в одно и то же время только один из скрытых переходов, и любой переход, имеющий общий уровень энергии с переходом, подвергнутому облучению, расщепляется в дублет [129]. Положение вырожденных переходов, возникающих вследствие облучения, может быть предсказано теорией Андерсона и Фримена [121].

Приспособление, осуществляющее стабилизацию условий резонанса (т. е. отношения поля к частоте), можно вмонтировать в спектрометр. В данном методе двойного резонанса используются два типа развертки. Один из них сохраняет постоянной возмущающую частоту ω_2 , установленную по соответствующему переходу; другие переходы исследуются при развертке основной частоты ω_1 . Любая линия, связанная с тем же энергетическим уровнем, с которым связан переход, возмущаемый частотой ω_2 , будет расщепляться в подмультиплет. Дополнительно можно наблюдать эффект Оверхаузера: интенсивности некоторых линий могут изменяться, так как под действием возмущающего поля H_2 происходит насыщение переходов, которое ведет к перераспределению заселенностей. Во втором методе развертки ω_1 устанавливается на пике данного перехода, фиксируя таким образом данный сигнал, тогда как возмущающая частота развертывается через другую часть спектра.

Всякий раз, когда возмущающее радиочастотное поле проходит через частоту перехода, который имеет энергетический уровень, общий с переходом, фиксированным при ω_1 , интенсивность фиксированного сигнала уменьшается, так как линия расщепляется и часть ее может уйти из области фиксированной частоты ¹⁾).

Метод перспективен для определения констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов ядер C^{13} . Фримен и Андерсон [144] применили его для изучения 1,1,2,2-тетрабромэтана. Были изучены боковые сигналы, возникающие в протонном спектре вследствие взаимодействия C^{13} — H; при этом ядро C^{13} подвергалось возмущению слабым полем. Были определены значения химического сдвига и констант спин-спинового взаимодействия $C^{13}C^{12}H$. Эксперимент дает также информацию об относительных знаках констант спин-спинового взаимодействия, при этом $J_{C^{13}C^{12}H}$ имеет такой же знак, как $J_{C^{13}H}$ и $J_{HH'}$. Так как второе радиочастотное поле получалось с помощью модуляции амплитуды субгармоники частоты ω_1 , то можно связать химический сдвиг C^{13} с любым сигналом от H^i , взятым в качестве эталона, с точностью до 10^{-8} . Проводя облучение каждого ядра C^{13} , можно изучить более сложные спектры молекул, содержащих более одного ядра C^{13} [155] ²⁾).

Кайзер [145] для решения проблемы о порядке расположения уровней энергии применил метод межъядерного двойного резонанса (INDOR — inter-nuclear double resonance), при котором изменения интенсивности могут быть получены и использованы без необходимости сравнения с обычным спектром ³⁾. Для определения уровней энергии также можно использовать метод нестационарного облучения [156, 157] ⁴⁾.

Андерсон, Фримен и Рейлли [146] указали на тесную связь между двойным резонансом со слабым возмущающим радиочастотным полем и двухквантовыми переходами, возбуждаемыми только одним сильным радиочастотным полем. Последний метод можно рассматривать в некотором смысле как специальный случай двойного резонанса. Оба метода можно применять к решению проблемы отнесения переходов в спектре ЯМР по диаграмме энергетических уровней. Для спиновых систем с сильным взаимодействием — это важный этап при анализе спектра, для систем со слабым взаимодействием из спектра можно найти относительные знаки констант спин-спинового взаимодействия. Выбор метода зависит от применяемого прибора.

Бальдешвилер развил теорию двойного резонанса с применением матрицы плотности [158, 159] ⁵⁾.

Спектры средней степени сложности. Для определения относительных знаков констант в системах с промежуточной степенью спин-спинового взаимодействия может быть использован аналитический метод; однако при этом для подтверждения результатов необходимо усилить спин-спиновое взаимодействие посредством исследования спектра в поле меньшей напряженности (см. разд. 8.19.1).

Другим способом является подавление спин-спинового взаимодействия. Влияние второго радиочастотного поля на спектр может быть интерпретировано при решении гамильтониана двойного резонанса в приложении к данной молекуле для данной интенсивности облучения и частоты. Этот метод описан выше в настоящем разделе и в разд. 6.8. Бальдешвилер и сотр. [131, 132, 136,

¹⁾ Этот вид двойного резонанса известен под названием INDOR. — Прим. ред.

²⁾ Аналогичные опыты проведены для спектров формамида и NH_4NO_3 с насыщением по частоте N^{14} [171]. — Прим. ред.

³⁾ Применение метода INDOR для определения знаков констант спин-спинового взаимодействия см. в статьях [163, 170]. — Прим. ред.

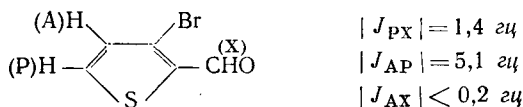
⁴⁾ Ферретти [172] и Андерсон предложили метод переходных нутаций для отнесения энергетических переходов с помощью двойного резонанса — Прим. ред.

⁵⁾ Общая теория двойного резонанса, включая эффект Оверхаузера, разработана В. Синивеэ и Э. Липпмаа [165—167]. — Прим. ред.

[137] развили расчетные методы спектров двойного ядерного магнитного резонанса для трехспиновых систем.

Третий метод состоит в применении очень слабого возмущающего поля в эксперименте с двойным резонансом [133]. Теория этого метода изложена выше [129]. Метод отличается от метода подавления спин-спинового взаимодействия ($\gamma H_2/2\pi \sim J$) тем, что спектр аппроксимируется к случаю слабого спин-спинового взаимодействия и отнесение проводится так же, как для спектра первого порядка. Фримен и Бхакка [133] применили этот метод для анализа системы $ABCH_3$ (протонный спектр 1,2-дибромпропана при частоте 60 Мгц). Значение и знаки найденных констант спин-спинового взаимодействия находятся в согласии с найденными Файнгольдом [134], который снимал спектры на двух спектрометрах с разной частотой и для анализа спектра применял электронную вычислительную машину.

Тройной резонанс. Относительные знаки констант J_{AP} и J_{PX} спектра ядерного резонанса спиновой системы APX не могут быть определены методом двойного резонанса, если J_{AX} пренебрежимо мала или равна нулю [135]. Такая ситуация возникает, когда есть константы дальнего спин-спинового взаимодействия, как, например, в протонном спектре 3-бромтиофен-2-альдегида при частоте 60 Мгц.



Здесь наложение слабого радиочастотного поля H_2 не снимает вырождения [135]. Проблема может быть решена применением трех радиочастотных полей [160]. Интерпретация спектра тройного резонанса проста только тогда, когда H_3 можно рассматривать как малое возмущение по сравнению с H_2 , и H_2 должно быть столь мало, чтобы вызвать возмущение ядра P, не затрагивая других ядер. Эти условия требуют чрезвычайно высокого разрешения и скорости изменения поля порядка 3 гц/мин. Столь небольшая скорость изменения поля может быть достигнута только в том случае, если применяется система стабилизации условий резонанса (т. е. отношения поля к частоте).

С помощью метода тройного резонанса было установлено [135], что J_{PX} и J_{AP} в 3-бромтиофен-2-альдегиде имеют одинаковый знак (вероятно, положительный). Определение знаков констант дальнего спин-спинового взаимодействия — важный шаг в понимании этого типа спин-спинового взаимодействия.

Если константа J_{AX} в системе APX мала, то можно использовать метод нестационарного селективного облучения [156, 157].

ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen A. D., McLaughlan K. A., Discuss. Faraday Soc., **34**, 132 (1962).
2. Reilly C. A., Swalen J. D., J. Chem. Phys., **32**, 1378 (1960).
3. Wiberger K. B., Nist B. J., The Interpretation of NMR Spectra, W. A. Benjamin, New York, 1962.
4. Робертс Дж. Д., Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения (спин-спиновое взаимодействие), ИЛ, М., 1963.
5. Полл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектр ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
6. Richards R. E., Schaeffer T., Mol. Phys., **1**, 331 (1958).
7. Corio P. L., Chem. Rev., **60**, 363 (1960).
8. Tiers G. V. D., Proc. Chem. Soc., 389 (1960).
9. Cohen A. D., Sheppard N., Turner J. J., Proc. Chem. Soc., 118 (1958).
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, ГТТИ, М., 1948.
11. Rojansky V., Introductory Quantum Mechanics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1938.
12. Margenau H., Murphy G. M., The Mathematics of Physics and Chemistry, Van Nostrand, New York, 1956.

13. Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P., J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
14. McConnell H. M., McLean A. D., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **23**, 1152 (1955).
15. Wilson E. B., J. Chem. Phys., **27**, 60 (1957).
16. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбал Дж., Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
17. Corio P. L., J. Chem. Phys., **29**, 682 (1958).
18. Anderson W. A., Phys. Rev., **102**, 151 (1956).
19. Bannerjee M. K., Das T. P., Saha A. K., Proc. Roy. Soc., **A226**, 490 (1954).
20. Bernstein H. J., Pople J. A., Schneider W. G., Can. J. Chem., **35**, 65 (1957).
21. Hahn E. L., Maxwell D. E., Phys. Rev., **88**, 1070 (1952).
22. Hoffman R. A., Gronowitz S., Arkiv. Kemi, **16**, 563 (1960).
23. Swalen J. D., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **34**, 2122 (1961).
24. Whipple E. B., Goldstein J. H., Stewart W. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4761 (1959).
25. Shoolery J. N., Johnson L. F., Anderson W. A., J. Mol. Spect., **5**, 110 (1960).
26. Abraham R. J., Pople J. A., Bernstein H. J., Can. J. Chem., **36**, 1302 (1958).
27. Corio P. L., Rutledge R. L., Zimmerman J. R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3163 (1958).
28. Kivelson D., Kivelson W. G., J. Mol. Spect., **2**, 518 (1958).
29. Jackman L. M., Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, London, 1959.
30. Vaughan W. R., Taylor R. C., J. Chem. Phys., **31**, 1425 (1959).
31. Muller N., Lauterbur P. C., Svatos G. F., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1043 (1957).
32. Harris R. K., Packer K. J., J. Chem. Soc., **1961**, 4736.
33. Waugh J. S., Dobbs F. W., J. Chem. Phys., **31**, 1235 (1959).
34. Anderson W. A., Arnold J. T., Discuss. Faraday Soc., **19**, 226 (1955).
35. Whitman D. R., Onsager L., Saunders M., Dubb H. E., J. Chem. Phys., **32**, 67 (1960).
36. Bacon J., Gillespie R. J., Quail J. W., Can. J. Chem., **41**, 1016 (1963).
37. Shreeve J. M., Cady G. H., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4521 (1961).
38. Whipple E. B., Goldstein J. H., Stewart W. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 4761 (1959).
39. См. [29] стр. 84.
40. Grant D. M., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **34**, 699 (1961).
41. Anderson W. A., NMR and EPR Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 162.
42. McGarvey B. R., Slomp G., J. Chem. Phys., **30**, 1586 (1959).
43. Narasimhan P. T., Rogers M. T., J. Am. Chem. Soc., **82**, 34 (1960).
44. Gutowsky H. S., Holm C. H., Saika A., Williams G. A., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4596 (1957).
45. Banwell C. N., Sheppard N., Mol. Phys., **3**, 351 (1960).
46. Feeney J., Ledwith A., Sutcliffe L. H., J. Chem. Soc., **1962**, 2021.
47. Hoffman R. A., Gronowitz S., Arkiv. Kemi, **16**, 515 (1960).
48. Abraham R. J., Bernstein H. J., Can. J. Chem., **39**, 216 (1961).
49. Corio P. L., J. Mol. Spect., **8**, 193 (1962).
50. Schaefer T., Can. J. Chem., **40**, 1678 (1962).
51. Pople J. A., Schaefer T., Mol. Phys., **3**, 547 (1960).
52. Diehl P., Pople J. A., Mol. Phys., **3**, 557 (1960).
53. Narasimhan P. T., Rogers M. T., J. Chem. Phys., **31**, 1430 (1959).
54. Narasimhan P. T., Rogers M. T., J. Chem. Phys., **34**, 1049 (1961).
55. Stafford S. L., Baldeschwieler J. D., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4473 (1961).
56. Fessenden R. W., Waugh J. S., J. Chem. Phys., **31**, 996 (1959).
57. Hoffman R. A., Gronowitz S., Arkiv. Kemi, **15**, 45 (1959).
58. Hoffman R. A., J. Chem. Phys., **33**, 1256 (1960).
59. Castellano S., Waugh J. S., J. Chem. Phys., **34**, 295 (1961).
60. Castellano S., Waugh J. S., J. Chem. Phys., **35**, 1900 (1961).
61. Brügel W., Ankel Th., Krückeberg F., Z. Elektrochem., **64**, 1121 (1960).
62. Sudhanshu S., Proc. Indian Acad. Sci., **54A**, 13 (1961).
63. Saltzer H. E., Table of Cubic Equations, McGraw-Hill, New York, 1958.
64. Cohen A. D., Sheppard N., Proc. Roy. Sci., **A252**, 488 (1959).
65. Mortimer F. S., J. Mol. Spect., **3**, 335 (1959).

66. Narasimhan P. T., Rogers M. T., J. Chem. Phys., **33**, 727 (1960).
67. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J., Can. J. Chem., **35**, 1060 (1957).
68. Grant D. M., Hirst R. C., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **38**, 470 (1963).
69. Whitman D. R., J. Chem. Phys., **36**, 2085 (1962).
70. Dischler V. B., Englert G., Zeit. für Natur., **16a**, 1180 (1961).
71. Dischler V. B., Maier W., Zeit. für Natur., **16a**, 318 (1961).
72. Rao B. D. N., Venkateswarlu P., Proc. Indian Acad. Sci., **54A**, 1 (1961).
73. Richards R. E., Schaefer T., Trans. Faraday Soc., **54**, 1280 (1958).
74. Martin J., Dailey B. P., J. Chem. Phys., **37**, 2594 (1962).
75. Schaefer T., Schneider W. G., Can. J. Chem., **37**, 2078 (1959).
76. Abraham R. J., частное сообщение.
77. Schaefer T., Can. J. Chem., **37**, 882 (1959).
78. Richards R. E., Schaefer T., Proc. Roy. Soc., **A246**, 429 (1958).
79. Matsuo S., Hattori S., Sci. Reports Kanazawa Univ., **6**, 33 (1958).
80. Banwell C. N., Sheppard N., Proc. Roy. Soc., **A263**, 136 (1961).
81. Clough S., Mol. Phys., **2**, 349 (1959).
82. Anderson W. A., McConnell H. M., J. Chem. Phys., **26**, 1496 (1957).
83. Reilly C. A., Swalen J. D., J. Chem. Phys., **34**, 980 (1961).
84. Govil G., Kaneker C. R., Khetrapal C. L., Virmani Y. P., Current Science (India), **30**, 331 (1961).
85. Shimizu H., Fujiwara S., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 920 (1960).
86. Primas H., Gunthard H. H., Helv. Phys. Acta, **31**, 413 (1958).
87. Primas H., Spect. Acta, **14**, 19 (1958).
88. Van Vleck J. H., Phys. Rev., **74**, 1168 (1948).
89. Banwell C. N., Primas H., Mol. Phys., **6**, 225 (1963).
90. Schaefer T., Can. J. Chem., **40**, 431 (1962).
91. Schaefer T., Schneider W. G., Can. J. Chem., **38**, 2066 (1960).
92. Buckingham A. D., Schaefer T., Schneider W. G., J. Chem. Phys., **32**, 1227 (1960).
93. Schaefer T., Schneider W. G., J. Chem. Phys., **32**, 1218 (1960).
94. Tiers G. V. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5585 (1957).
95. Tiers G. V. D., J. Chem. Phys., **29**, 963 (1958).
96. Wimet T. F., Phys. Rev., **91**, 476A (1953).
97. Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **31**, 1683 (1959).
98. Garnett J. L., Henderson L. J., Sollich W. A., Tiers G. V. D., Tetrahedron Letters, 516 (1961).
99. Bak B., Shoolery J. N., Williams G. A., J. Mol. Spect., **2**, 525 (1958).
100. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., Can. J. Chem., **35**, 1487 (1957).
101. Sheppard N., Cohen A. D., Turner J. J., Proc. Chem. Soc., 118 (1958).
102. Sheppard N., Lynden-Bell R. M., Proc. Roy. Soc., **A269**, 385 (1962).
103. Sheppard N., Turner J. J., Proc. Roy. Soc., **A252**, 506 (1959).
104. Mortimer F. S., J. Mol. Spect., **5**, 199 (1960).
105. Reddy G. S., Goldstein J. H., J. Am. Chem. Soc., **84**, 583 (1962).
106. Swalen J. D., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **37**, 21 (1962).
107. Alexander S., J. Chem. Phys., **32**, 1700 (1960).
108. Кондон Е., Шортли Г., Теория атомных спектров, ИЛ, М., 1949.
109. Gioumonsis G., Swalen J. D., J. Chem. Phys., **36**, 2077 (1962).
110. Anderson W. A., Phys. Rev., **104**, 850 (1956).
111. Kaplan J. I., Meiboom S., Phys. Rev., **106**, 499 (1957).
112. Yatsiv S., Phys. Rev., **113**, 1522 (1959).
113. McLauchlan K. A., Whiffen D. H., Proc. Chem. Soc., 144 (1962).
114. Baldeschwieler J. D., Randall E. W., Chem. Rev., **63**, 81 (1963).
115. Schaeffer R., Shoolery J. N., Jones R., J. Am. Chem. Soc., **79**, 4606 (1957).
116. Varian Associates, NMR at Work, No. 50.
117. Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **34**, 718 (1961).
118. Freeman R., Whiffen D. H., Proc. Phys. Soc., **79**, 794 (1962).
119. Elvidge J. A., Jackman L. M., J. Chem. Soc., **1961**, 859.
120. Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **36**, 152 (1962).
121. Anderson W. A., Freeman R., J. Chem. Phys., **37**, 85 (1962).
122. Freeman R., Mol. Phys., **5**, 499 (1962).
123. Turner D. W., J. Chem. Soc., **1962**, 847.
124. Alexander S., J. Chem. Phys., **28**, 358 (1958).
125. Evans D. F., Maher J. P., Proc. Chem. Soc., 208 (1961).
126. Williams G. A., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **25**, 1288 (1956).
127. Freeman R., Whiffen D. H., Mol. Phys., **4**, 321 (1961).
128. Freeman R., Mol. Phys., **4**, 385 (1961).

129. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962).
130. Freeman R., Bhacca N. S., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **38**, 293 (1963).
131. Nageswara Rao B. D., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **37**, 2473 (1962).
132. Nageswara Rao B. D., Baldeschwieler J. D., Musher J. I., J. Chem. Phys., **37**, 2480 (1962).
133. Freeman R., Bhacca N. S., J. Chem. Phys., **38**, 1088 (1963).
134. Finegold H., Proc. Chem. Soc., 213 (1962).
135. Cohen A. D., Freeman R., McLaughlin K. A., Whiffen D. H., Mol. Phys., **7**, 45 (1964).
136. Anderson J. M., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **38**, 570 (1963).
137. Kuhlmann K., Baldeschwieler J. D., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1010 (1963).
138. Whitman D. R., J. Mol. Spect., **10**, 250 (1963).
139. Cox P. F., J. Am. Chem. Soc., **85**, 380 (1963).
140. Flynn G. W., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **38**, 226 (1963).
141. Cohen A. D., Whiffen D. H., Mol. Phys., **7**, 449 (1964).
142. Hoggood R. T., Mayo R. E., Goldstein J. H., J. Chem. Phys., **39**, 2501 (1963).
143. Cavanaugh J. R., J. Chem. Phys., **39**, 2378 (1963).
144. Freeman R., Anderson W. A., J. Chem. Phys., **39**, 806 (1963).
145. Kaiser R., J. Chem. Phys., **39**, 2435 (1963).
146. Anderson W. A., Freeman R., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **39**, 1518 (1963).
147. Lynden-Bell R. M., Mol. Phys., **6**, 601 (1963).
148. Anderson W. A., Nelson F. A., J. Chem. Phys., **39**, 183 (1963).
149. Hutton H. M., Schaefer T., Can. J. Chem., **41**, 2429 (1963).
150. Flynn G. W., Matsushima M., Baldeschwieler J. D., Craig N. C., J. Chem. Phys., **38**, 2295 (1963).
151. Buckingham A. D., Pople J. A., Trans. Faraday Soc., **59**, 2421 (1963).
152. Ferguson R. C., Marquardt D. W., J. Chem. Phys., **41**, 2087 (1964).
153. Musher J. I., J. Chem. Phys., **40**, 983 (1964).
154. Whipple E. B., Chiang Y., J. Chem. Phys., **40**, 713 (1964).
155. Freeman R., J. Chem. Phys., **40**, 3571 (1964).
156. Hoffman R. A., Gestblom B., Forsén S., J. Chem. Phys., **40**, 3734 (1964).
157. Hoffman R. A., Gestblom B., Forsén S., J. Mol. Spect., **13**, 221 (1964).
158. Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **40**, 459 (1964).
159. Anderson J. M., Baldeschwieler J. D., J. Chem. Phys., **40**, 3241 (1964).
160. Shimizu M., Shimizu H., J. Chem. Phys., **41**, 2329 (1964).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

161. Самитов Ю. Ю., Зыкова Т. В., Труды КХТИ им. С. М. Кирова, вып. 33, стр. 9 (1964).
162. Быстров В. Ф., Степанянц А. У., в сб. «Радиоспектроскопические и квантовохимические методы структурного анализа», изд. «Наука», М., 1967, стр. 147.
163. Быстров В. Ф., Степанянц А. У., в сб. «Радиоспектроскопические и квантовохимические методы структурного анализа», изд. «Наука», М., 1967, стр. 161; J. Mol. Spectr., **21**, 241 (1966).
164. Быстров В. Ф., Яблонский О. П., Степанянц А. У., в сб. «Радиоспектроскопические и квантовохимические методы структурного анализа», изд. «Наука», М., 1967, стр. 177.
165. Синивеэ В., Липпмаа Э. Т., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, **14**, 258, 564 (1965); **15**, 64 (1966).
166. Синивеэ В., Изд. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, **15**, 182 (1966).
167. Синивеэ В., Диссертация, Таллин, 1966.
168. Липпмаа Э. Т., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, **14**, 125 (1965).
169. Липпмаа Э. Т., Пускар Ю., Алла М., Сюгис А., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, **14**, 306 (1965).
170. Липпмаа Э. Т., Пускар Ю., Алла М., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, **14**, 487 (1965).
171. Липпмаа Э. Т., Алла М., Изв. АН Эст. ССР, сер. физ.-мат. и техн. наук, **15**, № 4 (1966).
172. Ferretti J. A., Freeman R., J. Chem. Phys., **44**, 2054 (1966).

Расчетам сложных спектров ЯМР посвящены следующие работы советских авторов:

173. Брайер Л., Петровский П. В., Федин Э. И., О размерности блоков спин-гамильтониана ЯМР высокого разрешения, ЖСХ, 6, 456 (1965).
174. Брайер Л., Петровский П. В., Федин Э. И., Число переходов в спектре ЯМР высокого разрешения, ЖСХ, 6, 454 (1965).
175. Брайер Л., Петровский П. В., Федин Э. И., К вопросу о размерности блоков спин-гамильтониана ЯМР высокого разрешения, ЖСХ (в печати).
176. Шмырев Н. К., Доннер А. Д., Барская А. Б., Хмелинина Л. М., Брайер Л., Петровский П. В., Федин Э. И. Программа расчета сложных спектров ЯМР высокого разрешения, ЖСХ, 6, 625 (1965).
177. Петровский П. В., Федин Э. И., Шмырев И. К., Спектр ПМР диметилхлорметилвинилоксиана, ЖСХ, 7, 457 (1966).
178. Брайер Л., Петровский П. В., Голдрес З. В., Федин Э. И., Исследование в области ароматических гетероциклов. VII. Расчет спектров ПМР 2,1,3-селен и триазазолов, ХГЦС (в печати).
179. Несмеянов А. Н., Федин Э. И., Ногина О. В., Кочеткова Н. С., Дубовицкий В. А., Петровский П. В., The Effects of Substituents on PMR spectra of cyclopentadienyl Sandwich compounds. Tetrahedron, Suppl. 8, part II, 389 (1966).
180. Лагодзинская Л. Г., Фомичев А. А., Расчет сложных спектров ЯМР с учетом магнитной эквивалентности, ЖСХ (в печати).
181. Липпмаа Э. Т., Ж. структ. хим., 8, № 4 (1967).
182. Hoffman R. A., Forsén S., Progress in NMR Spectroscopy, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1967.

Влияние химического равновесия и конформационных переходов молекул на спектры ЯМР

В гл. 2 было рассмотрено поведение совокупности магнитных ядер независимо от природы молекул, в состав которых они входят. Были отмечены два следующих важных момента. Если времена тепловой релаксации слишком велики, то спектр трудно наблюдать из-за быстрого насыщения. Если же времена релаксации слишком малы, то вследствие уширения уровней при записи получают широкие спектральные линии. Для наблюдения спектра высокого разрешения время спин-решеточной релаксации T_1 должно быть больше 0,1 сек. Благодаря сравнительно большим временам релаксации, характерным для ядерного резонанса, многие явления, протекающие за более короткие промежутки времени, оказывают влияние на резонансный сигнал. Следовательно, для полного понимания спектра ЯМР необходимо не только уметь проводить его анализ так, как это описано в гл. 8, но и иметь представление об изменениях в спектре, вызываемых химическими кинетическими эффектами.

В этой главе рассматривается применение ЯМР-спектроскопии для изучения молекулярных и электронных переходов в жидкостях — переходов, обусловленных электронным переносом, перестройкой связей (таких, как водородная связь), молекулярной ассоциацией, ассоциацией и сольватацией ионов, внутренним вращением и конформационными переходами в циклических органических соединениях. Сначала будут изложены основы теории, а затем приведены примеры перечисленных выше физикохимических процессов ¹⁾.

9.1. Теоретическое рассмотрение

9.1.1. Введение

Медленно протекающие химические реакции можно легко изучать с помощью ядерного магнитного резонанса, применяя обычную аналитическую методику для измерения концентраций реагентов и продуктов реакции по площади линий поглощения (см., например, работу [1]). При этом для проведения измерения требуется время минимум ~ 1 мин. Такое положение исключает возможность изучения быстро превращающихся частиц, помимо того, что такому изучению препятствуют недостаточная чувствительность метода и короткие времена жизни переходных состояний, обуславливающие в соответствии с принципом неопределенности уширение сигнала. Возможности метода ЯМР наиболее широко раскрываются при изучении равновесий, в которых прямая и обратная реакции протекают очень быстро. Допустим, что магнитное ядро претерпевает обмен между двумя структурными положениями в молекуле, причем его химические сдвиги в каждом из двух окружений раз-

¹⁾ Современное состояние вопроса о влиянии химического обмена и конформационных равновесных переходов на спектры ЯМР см. также в обзорах [380, 381]. — *Прим. ред.*

личны. Тогда, если процесс протекает медленно, для резонанса этого ядра будут наблюдаться два отдельных сигнала. Если теперь ускорить обмен, например повышая температуру системы, то скорость обмена может стать достаточно большой для образования одной резонансной линии, отвечающей среднему состоянию системы и занимающей в спектре промежуточное положение. Скорость, необходимая для усреднения различных электронных окружений, определяется величиной разности химических сдвигов δ ; время обмена должно быть порядка δ^{-1} . Это рассуждение справедливо и для спиновых мультиплетов. Запишем уравнение Аррениуса в обычном виде

$$\delta = \delta_0 \exp(-\Delta H/RT), \quad (9.1)$$

где δ_0 можно отождествить с известным фактором частоты (kT/h) и оценить как $6.25 \cdot 10^{12}$ для приближенного вычисления теплоты активации ΔH при комнатной температуре. Если доступны измерения при нескольких температурах, то δ_0 можно определить экспериментально. Практически δ может изменяться от нескольких герц до нескольких килогерц. Величина δ зависит от напряженности постоянного магнитного поля; поэтому для системы, в которой протекает обмен, можно получить подходящее значение δ как путем регулирования поля, так и температуры.

Теорию спектров при средних скоростях обмена впервые разработали Готовский, Мак-Колл и Сликтер [2]. Готовский и сотр. [3, 4], а также Мейбум и сотр. [5—7] развили эту теорию. Мак-Коннел [8] использовал более прямую трактовку, которая позволила ему обобщить уравнения Блоха (см. разд. 2.9) на системы, включающие эффекты химического обмена. Далее мы рассмотрим ход рассуждений Мак-Коннела.

Предположим, что реакция состоит в быстром обратимом обмене магнитного ядра X между двумя молекулярными окружениями A и B. Допустим, что переходное состояние имеет настолько малое время жизни, что можно пренебречь изменениями намагниченности в процессе перехода ядра X. Это допущение исключает эффекты, которые могут возникнуть при обмене между эквивалентными положениями. Обозначим в первом приближении через τ_A и τ_B время жизни ядра X в окружениях A и B, так что вероятность перемещения X от A к B равна τ_A^{-1} и т. д.; u и v — компоненты ядерной намагниченности ядра X, соответственно совпадающая и не совпадающая по фазе с вращающимся радиочастотным магнитным полем; M_z — компонента намагниченности ядра X в направлении постоянного магнитного поля. Можно рассматривать реакции любого порядка, но при этом временам жизни τ_A и τ_B должны соответствовать константы скорости псевдопервого порядка. Намагниченность как сумму вкладов систем A и B можно представить в следующем виде:

$$u = u_A + u_B, \quad (9.2)$$

$$v = v_A + v_B, \quad (9.3)$$

$$M_z = M_z^A + M_z^B. \quad (9.4)$$

Тогда уравнения Блоха в модификации Мак-Коннела принимают вид:

$$\frac{du_A}{dt} - \Delta\omega_A u_A = -\frac{u_A}{\tau_{2A}} + \frac{u_B}{\tau_B}, \quad (9.5)$$

$$\frac{du_B}{dt} - \Delta\omega_B u_B = -\frac{u_B}{\tau_{2B}} + \frac{u_A}{\tau_A}, \quad (9.6)$$

$$\frac{dv_A}{dt} - \Delta\omega_A v_A = -\frac{v_A}{\tau_{2A}} + \frac{v_B}{\tau_B} - \omega_1 M_z^A, \quad (9.7)$$

$$\frac{dv_B}{dt} - \Delta\omega_B v_B = -\frac{v_B}{\tau_{2B}} + \frac{v_A}{\tau_A} - \omega_1 M_z^B, \quad (9.8)$$

$$\frac{dM_z^A}{dt} - \omega_1 v_A = \frac{M_0^A}{T_{1A}} - \frac{M_z^A}{\tau_{1A}} + \frac{M_z^B}{\tau_B}, \quad (9.9)$$

$$\frac{dM_z^B}{dt} - \omega_1 v_B = \frac{M_0^B}{T_{1B}} - \frac{M_z^B}{\tau_{1B}} + \frac{M_z^A}{\tau_A}, \quad (9.10)$$

где M_0^A и M_0^B — равновесные z -намагниченности ядер X в положениях A и B ; $(\Delta\omega_A - \Delta\omega_B)$ — разность химических сдвигов (рад/сек) X в двух окружениях ($\Delta\omega_A = \omega_A - \omega$ и $\Delta\omega_B = \omega_B - \omega$); $\omega_1 = \gamma H_1$ и

$$\tau_{1A}^{-1} = T_{1A}^{-1} + \tau_A^{-1}; \quad (9.11)$$

$$\tau_{2A}^{-1} = T_{2A}^{-1} + \tau_A^{-1}. \quad (9.12)$$

Этими уравнениями определяются времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации T_{2A} и T_{1A} для ядра X в окружении A . Для ядра X , связанного с окружением B , существуют два аналогичных соотношения. Предполагается, что T_{1A} , T_{2A} , T_{1B} и T_{2B} независимы от τ_A и τ_B и только действие химического обмена приводит к релаксации между системами A и B . Уравнение (9.5) отличается от соответствующего уравнения Блоха только двумя дополнительными членами: $-u_A/\tau_A$ и u_B/τ_B , учитывающими процесс обмена. Выражение $-u_A/\tau_A$ определяет скорость, с которой понижается u_A вследствие переноса намагниченности u из системы A . Выражение u_B/τ_B определяет скорость, с которой u_A возрастает вследствие переноса намагниченности u из системы B в систему A . Те же члены введены в уравнения (9.6) — (9.10).

В простейшем случае эти уравнения применяются при медленном прохождении, которое обычно встречается в спектроскопии ЯМР высокого разрешения, когда

$$\frac{du_A}{dt} = \frac{du_B}{dt} = \frac{dv_A}{dt} = \frac{dv_B}{dt} = \frac{dM_z^A}{dt} = \frac{dM_z^B}{dt} = 0.$$

Мак-Коннел применил уравнения (9.5) — (9.10) к системе, которая была впервые рассмотрена Гутовским, Мак-Коллом и Сликтером [2], для объяснения отсутствия ожидаемых спиновых мультиплетов в спектрах, в частности для объяснения уширения спинового дублета. Если два ядра A и B взаимодействуют друг с другом, то быстрые беспорядочные переходы могут смазать мультиплетную структуру в резонансном спектре как ядра A , так и B . Такое положение обсуждалось в разд. 6.8 в связи с квадрупольной релаксацией и экспериментами по двойному резонансу. Последующие упрощения дают

$$T_{2A} = T_{2B} = T_2,$$

$$\tau_A = \tau_B = \tau,$$

$$\tau_2^{-1} = T_2^{-1} + \tau^{-1},$$

$$M_0^A = M_0^B = M_0/2.$$

При условии, что насыщение исключено, можно заменить M_z^A и M_z^B на $1/2 M_0$. Комбинация уравнений (9.5) и (9.7) дает

$$(\tau_2^{-1} - i\Delta\omega_A) G_A = G_B \tau_B^{-1} - \frac{1}{2} i\omega_1 M_0, \quad (9.13)$$

где

$$G_A = u_A + iv_A$$

и

$$G_B = u_B + iv_B.$$

Аналогично из уравнений (9.6) и (9.8) получаем

$$(\tau_2^{-1} - i\Delta\omega_B) G_B = G_A \tau_A^{-1} - \frac{1}{2} i\omega_1 M_0. \quad (9.14)$$

Введем полный комплексный момент

$$\left. \begin{aligned} G &= G_A + G_B = \\ &= u + iv \end{aligned} \right\}. \quad (9.15)$$

Уравнения (9.13) и (9.14) можно решить относительно G ; тогда

$$G = - \frac{i\omega_I M_0 \tau \left\{ 2 + \left[T_2^{-1} - \frac{1}{2} i (\Delta\omega_A + \Delta\omega_B) \right] \tau \right\}}{\tau^2 (\tau_2^{-1} - i\Delta\omega_A) (\tau_2^{-1} - i\Delta\omega_B) - 1}. \quad (9.16)$$

Результат Мак-Коннела аналогичен полученному ранее Гutowским, Мак-Коллом и Слехтером [2]. Теперь необходимо рассмотреть влияние скорости обмена на положение линий, разделенных химическим сдвигом, и на спиновые мультиплеты.

9.1.2. Обмен между двумя различными химическими окружениями

Медленный обмен. В начале этой главы было отмечено, что при отсутствии обмена должны наблюдаться два отдельных сигнала. Если разность химических сдвигов между положениями $(\Delta\omega_A - \Delta\omega_B)$ достаточно велика, то два раздельных сигнала должны также наблюдаться, когда скорость обмена мала ($\tau_A \gg (\Delta\omega_A - \Delta\omega_B)^{-1} \ll \tau_B$), и расстояние между сигналами будет приблизительно равно $\Delta\omega_A - \Delta\omega_B$. Если резонансная частота ω близка к ω_A , то можно пренебречь комплексным моментом G_B , и поэтому учитывается только G_A . В выражении для интенсивности сигнала используется только не совпадающая по фазе компонента v_A момента G_A . Ее можно найти из уравнений (9.5) и (9.7), приняв значение v_B равным нулю;

$$v \approx v_A = - \frac{\omega_I M_z^A \tau_{2A}}{\tau_{2A}^2 \Delta\omega_A^2 + 1}. \quad (9.17)$$

С учетом парциальных заселенностей p_A и p_B положений А и В получим

$$M_z^A = p_A M_0 \quad \text{и} \quad M_z^B = p_B M_0, \quad (9.18)$$

где

$$p_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} \quad \text{и} \quad p_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B}. \quad (9.19)$$

Уравнение (9.17) тогда сводится к виду

$$v = - \frac{\omega_I p_A M_0 \tau_{2A}}{\tau_{2A}^2 \Delta\omega_A^2 + 1}. \quad (9.20)$$

При точном резонансном положении $\Delta\omega_A$ равно нулю; следовательно, сигнал А должен уширяться в соответствии с параметром τ_{2A} , а ширина линии будет составлять τ_{2A}^{-1} . Из уравнения (9.12) видно, что уширение линии сверх того, которое вызвано нормальным механизмом спин-спиновой релаксации, увеличивается при химическом обмене. Резонанс в положении В обладает теми же свойствами. Уширение сигналов А и В можно использовать для определения τ_A и τ_B путем измерения ширины линии при условии, что они не перекрываются.

Очень быстрый обмен. Полученное Гutowским и Сайка [3] выражение, соответствующее уравнению (9.16), имеет вид

$$G = - \frac{i\omega_I M_0 [(\tau_A + \tau_B) + \tau_A \tau_B (\alpha_A p_B + \alpha_B p_A)]}{(1 + \alpha_A \tau_A) (1 + \alpha_B \tau_B) - 1}, \quad (9.21)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \alpha_A &= T_{2A}^{-1} - i(\omega_A - \omega) \\ \alpha_B &= T_{2B}^{-1} - i(\omega_B - \omega) \end{aligned} \right\}. \quad (9.22)$$

В условиях быстрого обмена τ_A и τ_B очень малы; следовательно, выражениями, содержащими $\tau_A \tau_B$, можно пренебречь. Уравнение (9.21) в этом случае примет следующий вид:

$$G = - \frac{i\omega_1 M_0 (\tau_A + \tau_B)}{\alpha_A \tau_A + \alpha_B \tau_B}. \quad (9.23)$$

Мнимая часть v определяется выражением

$$v = - \frac{\omega_1 M_0 \tau_2}{1 + \tau_2^2 (\rho_A \omega_A + \rho_B \omega_B - \omega)^2}. \quad (9.24)$$

Таким образом, резонансное поглощение должно наблюдаться, когда радиочастота ω имеет значение

$$\omega = \rho_A \omega_A + \rho_B \omega_B. \quad (9.25)$$

Положение одиночной линии зависит от заселенности обоих положений. Если обмен происходит достаточно быстро, то уравнение (9.12) сводится к $\tau_{2A}^{-1} = T_{2A}^{-1}$, т. е. ширина линии не зависит от процесса обмена и определяется только механизмом спин-спиновой релаксации. Для этих условий ширина линии выражается как

$$\tau_2^{-1} = T_2^{-1} = \rho_A T_{2A}^{-1} + \rho_B T_{2B}^{-1}. \quad (9.26)$$

Когда скорость обмена все же вносит вклад в ширину линии, уравнение (9.26) нужно заменить на следующее выражение [9]:

$$\tau_2^{-1} = \rho_A T_{2A}^{-1} + \rho_B T_{2B}^{-1} + \rho_A^2 \rho_B^2 (\Delta \omega_A - \Delta \omega_B) (\tau_A + \tau_B). \quad (9.27)$$

Ширина линии в опытах высокого разрешения определяется неомогенностью постоянного магнитного поля; это ограничивает вклад обмена, который можно измерить. Однако высокие скорости все же определимы, так как собственную ширину линии $(\pi T_2)^{-1}$ можно измерить такими методами, как спиновое эхо или быстрое адиабатическое прохождение.

Промежуточные скорости обмена. Описанные предельные случаи позволяют сделать значительные упрощения, но для промежуточных скоростей обмена нужно использовать полное уравнение (9.21). Гутовский и Холм [4], рассматривая это уравнение, выделили мнимую часть в виде

$$v = \frac{\omega_1 M_0 [(1 + \tau T_2^{-1}) P + QR]}{P^2 + R^2}, \quad (9.28)$$

где

$$P = \tau \left\{ T_2^{-2} - \left[\frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega \right]^2 + \frac{1}{4} (\omega_A - \omega_B)^2 \right\} + T_2^{-1}, \quad (9.29)$$

$$Q = \tau \left[\frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega - \frac{1}{2} (\rho_A - \rho_B) (\omega_A - \omega_B) \right], \quad (9.30)$$

$$R = \left[\frac{1}{2} (\omega_A + \omega_B) - \omega \right] (1 + 2\tau T_2^{-1}) + \frac{1}{2} (\rho_A - \rho_B) (\omega_A - \omega_B) \quad (9.31)$$

и τ определяется выражением

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B}. \quad (9.32)$$

На практике обычно измеряют расстояние между линиями поглощения и из него рассчитывают τ . Положение двух компонент в зависимости от τ дается максимумами уравнения (9.28). Гутовский и Холм [4] использовали упрощения

$$\rho_A = \rho_B = \frac{1}{2}, \quad (9.33)$$

$$\tau_A = \tau_B = 2\tau, \quad (9.34)$$

$$T_{2A}^{-1} = T_{2B}^{-1} = 0. \quad (9.35)$$

Дифференцируя выражение для ν по $\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega$, получают

$$\tau^4 T_2^{-4} \left[\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega \right]^5 + 2\tau^2 s (1 + \tau T_2^{-1}) \left[\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega \right]^3 + \\ + [(1 + \tau T_2^{-1})(1 + 2\tau T_2^{-1})^2 - \tau s (2 + 3\tau T_2^{-1})] s \left[\frac{1}{2}(\omega_A - \omega_B) - \omega \right] = 0, \quad (9.36)$$

где

$$s = \left[T_2^{-1} + \tau T_2^{-2} + \frac{1}{4} \tau (\omega_A - \omega_B)^2 \right]. \quad (9.37)$$

Уравнение (9.36) имеет решение при $\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) = \omega$, т. е. когда радиочастота имеет значение, промежуточное между линиями поглощения А и В. Это решение соответствует минимуму (две отдельные линии), если τ велико, и максимуму (одна линия), если τ мало. Применяя упрощение (9.35), которое справедливо, если ширина линий мала по сравнению с расстоянием между ними, получаем для наблюдаемого расстояния

$$\delta_{\text{набл}} \equiv (\omega_A + \omega_B) - 2\omega = \left[1 - \frac{1}{2} \tau^2 (\omega_A - \omega_B)^2 \right]^{1/2} \frac{1}{2} (\omega_A - \omega_B), \quad (9.38)$$

если

$$\frac{1}{2} \tau (\omega_A - \omega_B) > \sqrt{2},$$

и

$$\delta_{\text{набл}} = 0, \text{ если } \frac{1}{2} \tau (\omega_A - \omega_B) \leq \sqrt{2}. \quad (9.39)$$

Для критического значения τ необходимо ввести поправку [10], тем не менее это значение сравнимо с $\sqrt{2}/(\omega_A - \omega_B)$.

Гутовский и Холм нашли также общее ненулевое решение уравнения (9.36), которое справедливо и для перекрытия линий:

$$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega = \pm \left\{ -s(\tau^{-1} + T_2 \tau^{-2}) \pm s^{1/2} \left[\frac{1}{2}(\omega_A - \omega_B) \right] (T_2^2 \tau^{-3} + \right. \\ \left. + 4T_2 \tau^{-2} + 4\tau^{-1})^{1/2} \right\}^{1/2}. \quad (9.40)$$

Была рассчитана зависимость $\delta_{\text{набл}}$ от τ и T_2 . На рис. 9.1 приведены графики, по которым можно получить значения $[\tau(\omega_A - \omega_B)]^{-1}$ интерполяцией экспериментальных измерений $\delta_{\text{набл}}(\omega_A - \omega_B)$. Анализ основывается на допущении, что скорость обмена не оказывает влияния на T_2 . При изучении температурной зависимости скорости для точных работ необходимо вводить поправки [4], учитывающие влияние температуры на T_2 (см. разд. 2.7 и работу [11]).

Подход Гутовского и Холма, в основе которого лежит уравнение (9.21), не является вполне общим, так как он не применим для асимметричной пары линий. Роджерс и Вудбрей [12] развили общую трактовку и составили расчетные программы для следующих трех целей:

1) для получения вида функций дублета при различных скоростях обмена;
2) для расчета частот и относительных интенсивностей максимумов и центрального минимума при различных скоростях обмена (от соответствующих спектров с раздельными линиями до таких, при которых линии в спектре слились).

3) для расчета перекрытия при кажущемся разделении двух любых лоренцевых линий в отсутствие обмена.

Роджерс и Вудбрей получили также полезное упрощенное выражение для средних времен жизни в положениях А и В:

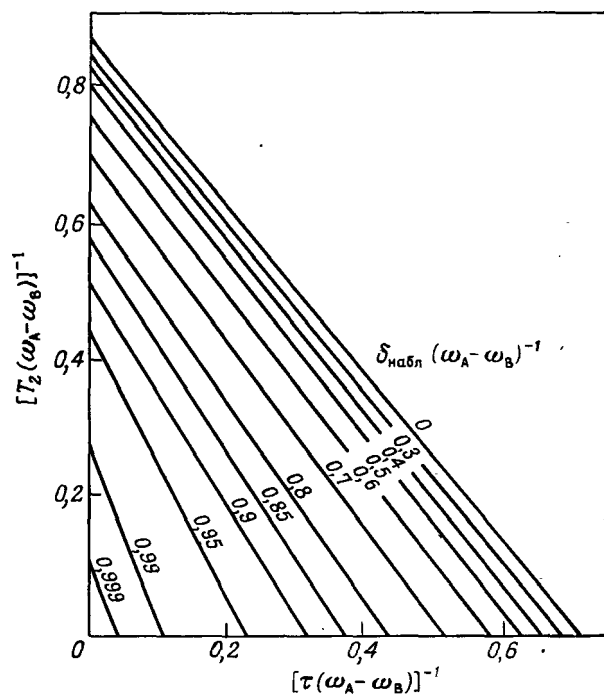
$$\tau(\omega_A - \omega_B) = \pm \frac{1}{\pi \sqrt{2}} - [r \pm (r^2 - r)^{1/2}]^{1/2}$$

для

$$\pi \sqrt{2} (\omega_A - \omega_B) > 1,$$

где r — отношение интенсивностей максимума и центрального минимума пары перекрывающихся линий. Предполагалось, что влияние перекрывания двух линий пренебрежимо мало.

Несколько химических состояний. Гутовский и Сайка [3] в общих чертах рассмотрели систему, включающую обмен между тремя химически различными состояниями. Как и прежде, при быстром обмене будет наблюдаться одна



Р и с. 9.1. Диаграмма для интерполяции $[T_2(\omega_A - \omega_B)]^{-1}$ по экспериментально полученным значениям $\delta_{\text{набл}}(\omega_A - \omega_B)^{-1}$ [4].

линия, а при медленном обмене появятся три линии, интенсивности которых определяются заселенностью состояний. Критическая частота обмена имеет тот же порядок, что и разность химических сдвигов компонентов в отсутствие обмена.

Были даны [13—15] также другие общие трактовки обмена между несколькими состояниями ¹⁾.

9.1.3. Влияние обмена на спиновые мультиплеты

В предыдущем разделе мы не учитывали спин-спиновое расщепление. Рассмотрим теперь линии поглощения, которые состоят из спиновых мультиплетов. В условиях медленного обмена компоненты спинового мультиплета четко разделены. По мере того как скорость обмена возрастает, они уширяются и начинают перекрываться, пока в конечном итоге не получится одна линия при высокой скорости обмена. Для существования спиновых мультиплетов

¹⁾ Анализ влияния экспериментальных факторов на точность измерений времени жизни проведен в работах [378, 379]. — *Прим. ред.*

необходимо, чтобы взаимодействующие ядра сохраняли постоянную ориентацию векторов магнитных моментов в течение времени, большего $1/J$. Любой процесс обмена, который непрерывно перемешивает взаимодействующие ядра с ядрами произвольной ориентации, будет приводить к смешению спиновых состояний и исчезновению мультиплета. Приведенная ниже трактовка справедлива только в том случае, если химический сдвиг велик по сравнению со спин-спиновым взаимодействием. Эта теория неприменима, если скорость обмена сравнима с химическим сдвигом или больше его. При условии $\nu_0 \delta \gg J$ Соломон и Бломберген [16] решили задачу об уширении линии при быстром обмене. Полученное значение оказалось в два раза больше предсказанного Гutowским, Мак-Коллом и Слихтером [2] для медленного обмена. Каплан [17] предложил общую теорию, которая включает быстрый и медленный обмен как предельные случаи. Кроме того, эта теория применима для рассмотрения влияния насыщения, быстрого прохождения, двойного и тройного резонанса, а также заторможенного вращения на обменивающиеся системы. Метод Каплана был использован Александром [334] в приложении к случаям, когда имеет место обмен между различными несвязанными молекулами.

Дублет. Ход рассуждений, приведенный в разд. 9.1.1 для симметричной пары линий, равным образом применим и здесь. Первоначальная количественная теория Гutowского, Мак-Колла и Слихтера [2] в приложении к дублету уже была обсуждена вместе с более поздней теорией Мак-Коннелла [8]. Позднее Такеда и Стейскал [7] систематически рассмотрели влияние химического обмена на спиновый дублет. Они исходили из выражения полного комплексного момента, данного Гutowским, Мак-Коллом и Слихтером [2]

$$G = \frac{-\omega_1 M_0 \tau [2 + (T_2^{-1} - i\Delta\omega) \tau]}{\left\{ 1 + \tau \left[T_2^{-1} - i \left(\Delta\omega + \frac{1}{2} J \right) \right] \right\} \left\{ 1 + \tau \left[T_2^{-1} - i \left(\Delta\omega - \frac{1}{2} J \right) \right] \right\} - 1}, \quad (9.41)$$

где $\Delta\omega$ — угловая частота приложенного переменного магнитного поля, измеренная относительно центра дублета; J — константа спин-спинового взаимодействия (в единицах угловой частоты); τ — среднее время жизни магнитного ядра, дающего дублет. Были введены следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} Q &= T_2 J, \\ t &= \tau J, \\ Z &= \Delta\omega/J. \end{aligned} \right\} \quad (9.42)$$

После подстановки выражений (9.42) в уравнение (9.41) получаем для части той компоненты момента G , которая пропорциональна наблюдаемому сигналу, выражение в виде

$$-\omega_1 M_0 J^{-1} \frac{Q \left\{ Z^2 + (2t^{-1} + Q^{-1}) \left[(2t^{-1} + Q^{-1}) + \frac{1}{4} Q \right] \right\}}{Q^2 Z^4 + Q^2 Z^2 \left[(2/t + Q^{-1})^2 + Q^{-2} - \frac{1}{2} \right] + \left[(2/t + Q^{-1}) + \frac{1}{4} Q \right]^2}. \quad (9.43)$$

При больших значениях τ и T_2 будут существовать две линии равной интенсивности, разделенные J (рад/сек). Если T_2 велико и τ бесконечно велико, то выражение (9.43) предсказывает две отдельные линии с расстоянием между ними, меньшим J . Как мы уже видели ранее, если T_2 остается конечным, в то время как τ стремится к нулю, то образуется одна линия. Дублет будет разрешаться при условии, что

$$[2t^{-1} + Q^{-1} + (2Q)^{-1} - 2(2t^{-1} + Q^{-1})^3] > 0. \quad (9.44)$$

Расстояние $\delta_{\text{набл}}$ между максимумами линий поглощения определяется выражением

$$\frac{\delta_{\text{набл}}}{J} = \{ [4Q(2t^{-1} + Q^{-1})^3 + (Q^2 + 8)(2t^{-1} + Q^{-1})^2 + (Q^2 + 2) \times \\ \times (2t^{-1} + Q^{-1}) + 1]^{1/2} - 4(2t^{-1} + Q^{-1})^2 - (2t^{-1} + Q^{-1})Q \}^{1/2}. \quad (9.45)$$

Это соотношение получают, дифференцируя выражение (9.43) по Z и приравнявая производную к нулю. Уравнение (9.45) становится неопределенным, когда Q стремится к бесконечности; при этом $\delta_{\text{набл}}/J$ приближается к $(1 - 8t^{-2})^{1/2}$. В области умеренно быстрого обмена $\delta_{\text{набл}}$ приближается к нулю и в качестве меры скорости обмена можно использовать уширение линии. Ширину линии на половине высоты $\delta_{1/2}$ можно получить из уравнения

$$\frac{\delta_{1/2}}{J} = \{[(t^{-1} + Q^{-1})^2 (2[2t^{-1} + Q^{-1}] - 8t^{-1})^2 + (4Q^{-1}[2t^{-1} + Q^{-1}] + 1)^2]^{1/2} + (t^{-1} + Q^{-1})(2[2t^{-1} + Q^{-1}] - 8t^{-1})\}^{1/2}. \quad (9.46)$$

При t , приближающемся к нулю, уравнение (9.46) становится неопределенным, но

$$\frac{\delta_{1/2}}{J} = \frac{2}{Q}. \quad (9.47)$$

Уравнение (9.46) не ограничивается синглетом, его можно использовать для слабо разрешенного дублета. Аналогичный метод был развит Мейбумом и сотр. [5, 18].

Интенсивность сигнала также можно использовать для анализа при быстром обмене в отсутствие насыщения

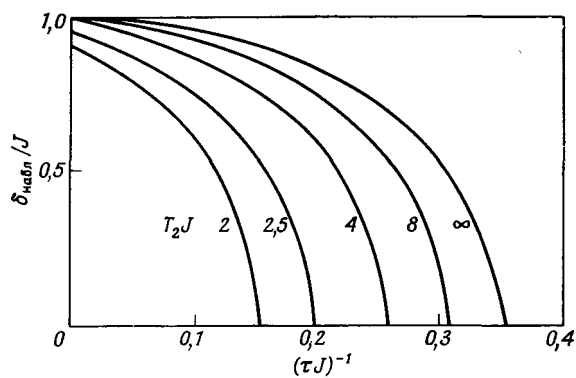
$$\frac{I}{I_0} = \frac{(2t^{-1} + Q^{-1})}{(2t^{-1} + Q^{-1}) + \frac{1}{4}Q}, \quad (9.48)$$

где I — интенсивность синглета; I_0 — интенсивность, ожидаемая при $\tau = 0$. В отсутствие насыщения можно убедиться, установив, что I/I_0 не зависит от H_1 и скорости прохождения.

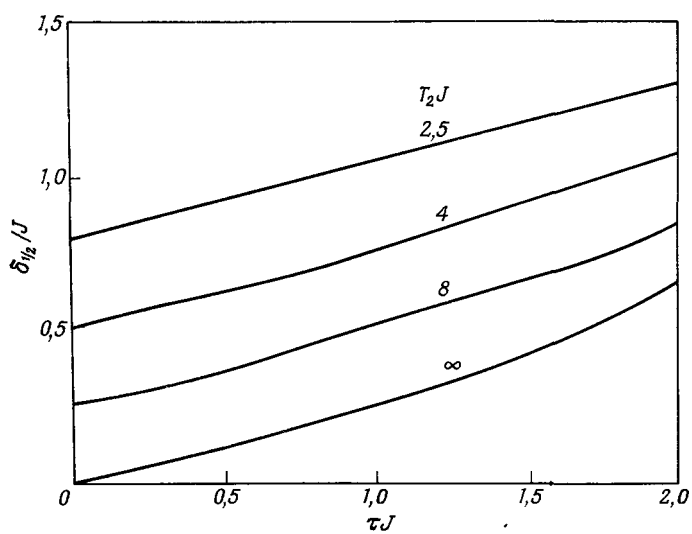
Различные выражения, приведенные выше, слишком громоздки для практического использования. Поэтому Такеда и Стейскал [7] использовали графические методы, подобные применявшимся предшествующими исследователями. Рис. 9.2, на котором показана зависимость $\delta_{\text{набл}}/J$ от $(\tau J)^{-1}$ при различных значениях $T_2 J$ (см. работу [3]), дает возможность оценить величину $\delta_{\text{набл}}/J$, рассчитанную по уравнению (9.45). Уравнение (9.46) иллюстрируется рис. 9.3, на котором дан график $\delta_{1/2}/J$ в зависимости от τJ при различных значениях $T_2 J$ (см. работу [18]). На рис. 9.4 представлена зависимость I/I_0 от τJ при различных $T_2 J$. Нельзя оценить τ без знания времени спин-спиновой релаксации T_2 и константы J . Время T_2 можно определить из спектров в отсутствие химического обмена или проводя измерения T_2 при условии, что $\tau = 0$. Константу J можно определить из спектров, даже если τ стремится к бесконечности, путем приближенного расчета по рис. 9.2. Интенсивность I_0 можно найти, выбрав условия эксперимента, когда $\tau = 0$, или из той части спектров, где отсутствует обмен. Тогда наблюдаемые интенсивности легко отнести к I_0 .

Другой метод, применимый при медленном обмене, был развит Ловенштейном и Мейбумом [18], которые рассчитали теоретическую форму дублета в зависимости от параметров T_2 и τ . Характеристической величиной, используемой при расчете по экспериментальным данным, в этом случае является отношение интенсивности максимума линии поглощения к интенсивности минимума между компонентами дублета. На рис. 9.5 приведен график этого отношения в зависимости от τJ для различных значений $2/T_2 J$. Для дублетов, уширенных обменом, были составлены таблицы [19].

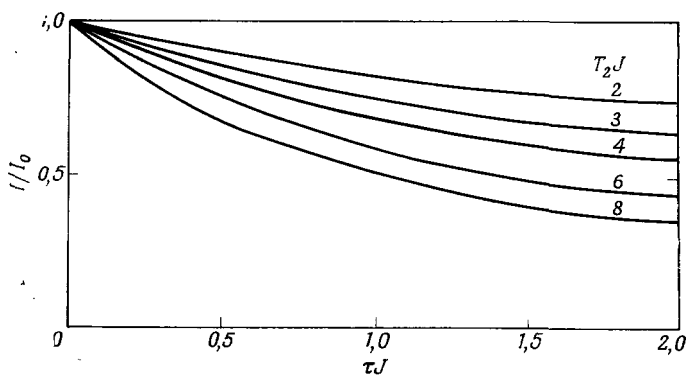
Триплет. Простейшим примером триплета, который превращается в одиночную линию при процессах обмена, служит резонанс атома водорода



Р и с. 9.2. Расчет значений $\delta_{\text{набл.}}/J$ [7].



Р и с. 9.3. Расчет значений $\delta_{1/2}/J$ [7].

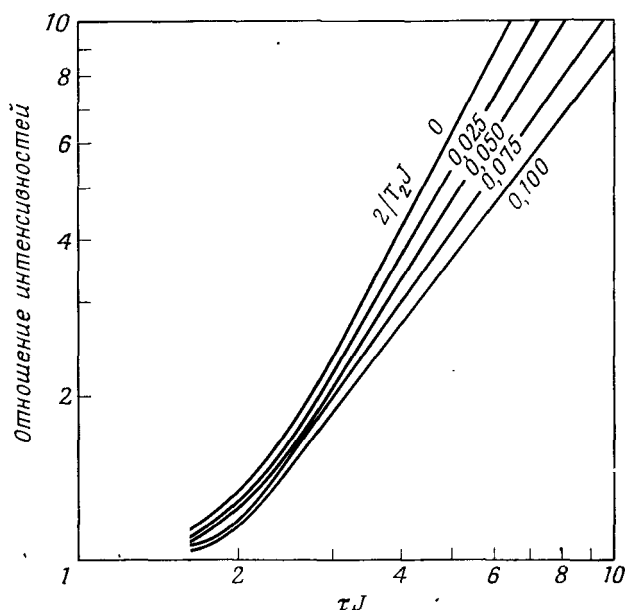


Р и с. 9.4. Расчет значений I/I_0 [7].

в гидроксильной группе этилового спирта. Арнольд [20] в его классической работе по ЯМР-спектру этилового спирта добавлял малые количества едкого натра и соляной кислоты для ускорения протонного обмена: очень чистый этиловый спирт дает триплетный сигнал протона гидроксильной группы. Арнольд вывел следующее общее выражение для комплексного момента:

$$v + iu = -\gamma M_0 H_1 T_2 \left\{ \frac{\sum_s \left[\frac{p_s}{1 + \tau T_2^{-1} + i(\omega - \omega_s) \tau} \right]}{\sum_s \left[\frac{p_s [1 + i(\omega - \omega_s) T_2]}{1 + \tau T_2^{-1} + i(\omega - \omega_s) \tau} \right]} \right\}, \quad (9.49)$$

где s — одно из нескольких возможных значений, которые может принимать резонансная частота в пределах одной группы. Вероятность p_s соответствует



Р и с. 9.5. Теоретические кривые для отношения интенсивности максимума сигнала поглощения к интенсивности минимума для уширенного дублета при различных значениях τJ и $2/T_2 J$ [18].

ω_s и имеет только одно значение $1/4$, так как для метиленовой группы имеется четыре возможных спиновых состояния и можно принять, что, отрываясь от одной молекулы, гидроксильный протон с равной вероятностью может присоединиться к другой молекуле с любой из этих четырех ориентаций. Здесь τ — среднее время жизни между событиями обмена. По уравнению (9.49) были рассчитаны формы линий для трех значений времени обмена в предположении, что $T_2 = 2$ сек (см. рис. 9.6). По форме линий можно определить τ в интервале от 1 до 100 сек для различных концентраций кислого или щелочного катализатора. В чистом этаноле характеристическое время обмена составляет примерно 1 сек.

Ловенштейн и Мейбум [18] рассмотрели триплет также в условиях медленного обмена. Проведение этого анализа было вызвано необходимостью интерпретировать результаты, полученные при протолизе диметиламмониевого иона; сигнал от метильной группы в спектре протонного резонанса при малых скоростях обмена представляет собой триплет. Метод, использованный ими для определения формы линии, приведен в качестве примера в следующем разделе, посвященном квартету линий. Теоретические кривые, полученные

для триплета, после того как он слился в широкую одиночную линию, показаны на рис. 9.7. Время спин-спиновой релаксации T_2 в отсутствие обмена было измерено по затуханию выглей после быстрого прохождения через острую резонансную линию воды (см. разд. 2.12). Составлены также таблицы [19] для триплетов, уширенных вследствие обмена.

Квартет. При изучении быстрого протолиза метиламмония в воде Грюнвальд, Ловенштейн и Мейбум [5] использовали сигнал групп CH_3 , NH_3^+ и сигнал H_2O в протонном спектре для измерения характеристического времени обмена в интервале 0,002—0,2 сек. Эти сигналы представляют собой квартет, триплет и синглет соответственно. Сигнал метильной группы представляет собой квартет, возникающий вследствие спин-спинового взаимодействия с протонами группы NH_3^+ в ионе CH_3NH_3^+ ; расщепление на ядре N^{14} не наблюдается, так как скорость квадрупольной релаксации этого ядра велика по сравнению со спин-спиновым взаимодействием с группой CH_3 . Триплет группы NH_3^+ возникает при спин-спиновом взаимодействии с ядром N^{14} , расщепление от взаимодействия с группой CH_3 маскируется квадрупольным уширением.

Грюнвальд, Ловенштейн и Мейбум [5] использовали приведенную в начале этой главы теорию уширения под влиянием обмена для расчета формы линии квартета при различных скоростях обмена.

Было сделано заключение, что протоны группы NH_3^+ обмениваются по одному. Полный комплексный момент можно записать в виде

$$G = \frac{2i\omega_1 M_0 \tau [1 + s - 9(s^2 + 3r^2) - 9s(s^2 + 7r^2)]}{[s^2 - (1 - 9r^2)][9s^2 - (1 - 9r^2)]}, \quad (9.50)$$

где

$$\begin{cases} s = 1 + 2\tau [T_2^{-1} - i(\omega_0 - \omega)] \\ r = \tau J. \end{cases} \quad (9.51)$$

Здесь опять T_2 — время поперечной релаксации в отсутствие обмена, τ — средний интервал времени между событиями обмена протона в группе NH_3^+ . Мнимая часть момента G представляет собой компоненту поглощения и поэтому используется для расчета формы линий, показанных на диаграмме рис. 9.8. Из этой диаграммы видно, что при малых скоростях обмена квартет по-прежнему разрешен, поэтому можно использовать в качестве характеристического параметра отношение интенсивностей максимума и центрального минимума. Это отношение можно также получить из теоретических кривых, подобных приведенным в верхней части рис. 9.8, и представить на графике в виде зависимости от τJ для ряда значений $2/T_2 J$, как показано на рис. 9.9. Высокие скорости обмена нельзя измерять этим методом, так как центральный минимум исчезает. Тогда можно использовать ширину линии на половине высоты $(\delta_{1/2})$ и определить τ по графикам, по-

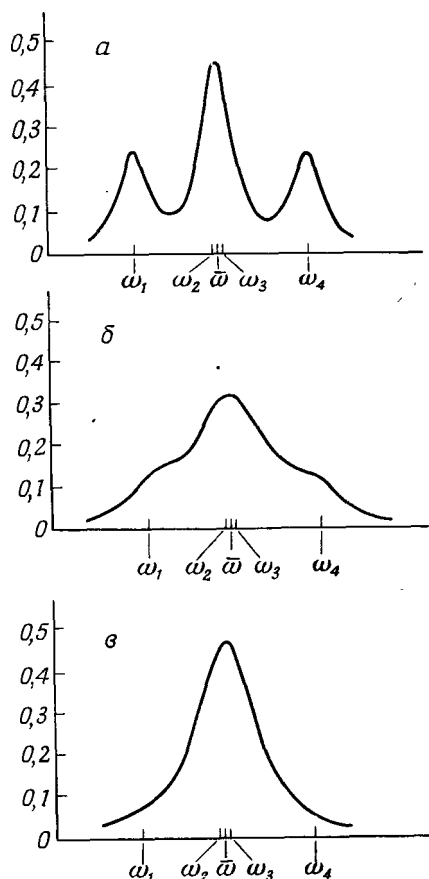
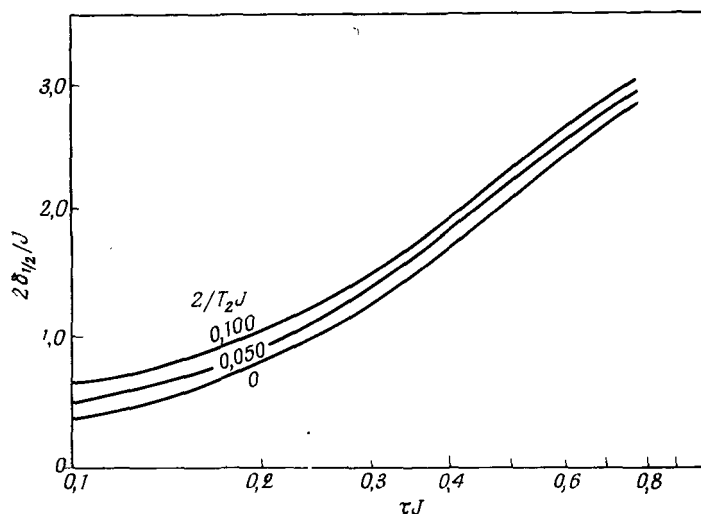


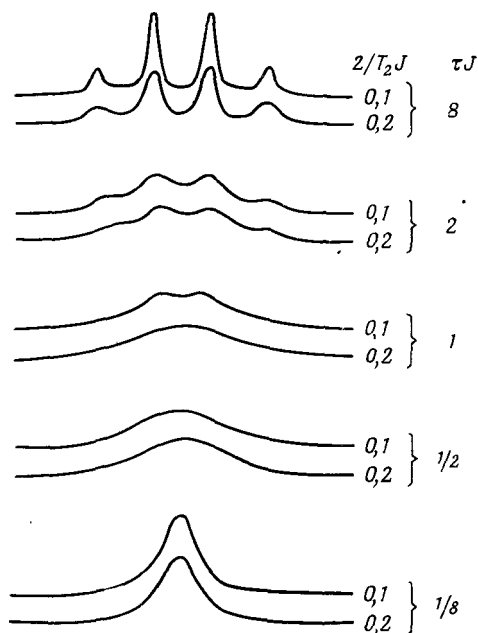
Рис. 9.6. Форма сигнала протона гидроксильной группы этанола при различных значениях времени обмена [20].

а) $\tau = 0,21$ сек; б) $\tau = 0,052$ сек;
в) $\tau = 0,013$ сек.



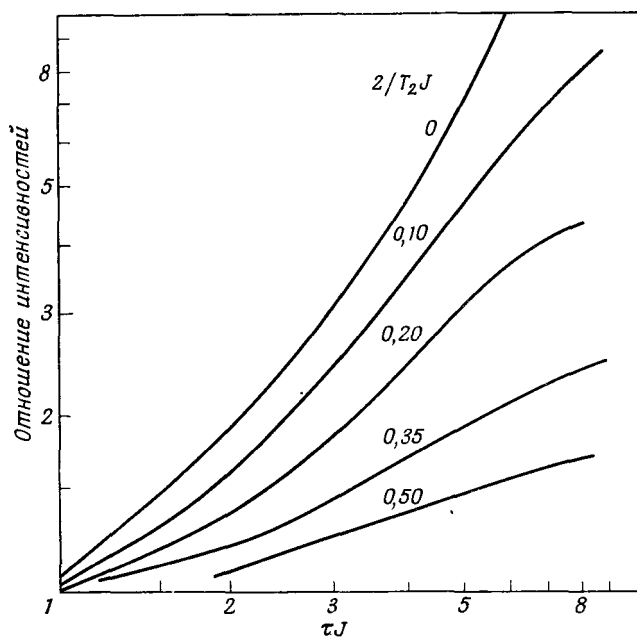
Р и с. 9.7. Кривые для определения скорости обмена в случае триплета, который слился в одну линию [18].

казанным на рис. 9.10, на котором $2\delta_{1/2}$ представлена в зависимости от τJ для различных значений $2/T_2J$. Грюнвальд, Ловенштейн и Мейбум [5] измеряли T_2 по затуханию вигглей при быстром прохождении через резонансную линию воды.

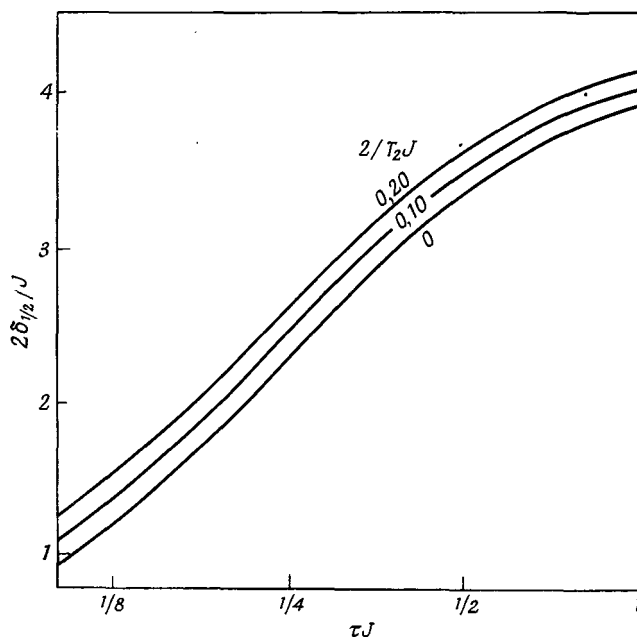


Р и с. 9.8. Вычисленные формы линий квартета CH_3 -группы в ионе CH_3NH_3^+ для различных скоростей обмена [5].

Опубликованы таблицы для квартетов, уширенных вследствие обмена [19].
Квадрупольное взаимодействие. В предыдущих разделах рассматривалось подавление спиновых мультиплетов при химическом обмене. Однако известно (см. разд. 6.7), что к этому результату может привести также двойной резонанс



Р и с. 9.9. Отношение интенсивности максимума к интенсивности центрального минимума квартета группы CH_3 в ионе CH_3NH_3^+ в зависимости от скорости обмена [5].



Р и с. 9.10. Полуширина линии $\delta_{1/2}$ квартета CH_3 -группы в ионе CH_3NH_3^+ в зависимости от скорости обмена [5].

или квадрупольная релаксация. В качестве примера влияния квадрупольной релаксации можно указать на атом хлора, каждый из двух преобладающих изотопов которого (Cl^{35} и Cl^{37}) имеет спин $3/2$. Почти во всех молекулах эти ядра не дают спин-спинового расщепления из-за быстрой квадрупольной релаксации, вызываемой градиентом флуктуирующего электрического поля (см. разд. 2.5.2). Для ядра N^{14} , ядерный спин которого равен 1, имеет место промежуточный случай, при котором спин-спиновое расщепление в спектрах подавлено не полностью. Теорию влияния квадрупольной релаксации на мультиплеты ЯМР развил Поппл [24]. В отсутствие этого типа релаксации спин-спиновое взаимодействие, например между одним ядром со спином $1/2$ и одним ядром со спином 1, приведет к появлению трех и двух линий соответственно в резонансном спектре каждого из этих ядер. Если скорость квадрупольной релаксации мала, то индивидуальные линии двух групп мультиплетов будут уширяться. Более высокая скорость релаксации приведет к превращению мультиплетов в широкие линии. При еще более быстрой релаксации спектр ядра с $I = 1$ будет продолжать уширяться, в то время как спектр ядра с $I = \frac{1}{2}$ будет представлять собой одну острую линию. Поппл установил, что функция формы каждой линии триплета имеет вид

$$g_m(\nu) = \frac{2\tau_m}{1 + 4\pi^2\tau_m^2(\nu_m - \nu)}; \quad m = 0, \pm 1, \quad (9.52)$$

где τ_m — время жизни ядра со спином $I = 1$ в состоянии m . Вероятность перехода для $\Delta m = \pm 1$ составляет

$$\frac{3}{40} e^4 q^2 Q^2 \hbar \tau_c,$$

а для $\Delta m = \pm 2$ она равна

$$\frac{3}{20} e^4 q^2 Q^2 \hbar \tau_c.$$

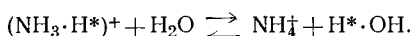
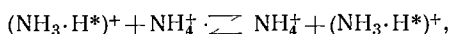
Здесь Q — квадрупольный момент, q — градиент электрического поля и τ_c — время корреляции молекулярного вращения. Из-за величин вероятностей переходов время жизни для состояний с $m = \pm 1$ в 1,5 раза короче, чем время состояния с $m = 0$. Вследствие этого внешние линии триплета уширяются в 1,5 раза больше, чем центральная. Эта теория была проверена на примере спектров ЯМР- H^1 и ЯМР- N^{14} безводного N^{14}H_3 ; эти спектры были получены Оггом и Реем [25]. Отношение высот внутренних и внешних компонент триплета в протонном спектре составляло 70 : 47,5. Линии квартета с отношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1 при резонансе на N^{14} были уширены больше, чем линии протонного спектра.

Поппл распространил эту теорию на более высокие скорости квадрупольной релаксации, используя приближение, данное Гутовским, Мак-Коллом и Сликхтером [2]. Ему удалось показать подавление триплета в резонансном спектре ядра, имеющего $I = \frac{1}{2}$, если оно связано спин-спиновым взаимодействием с ядрами, у которых $I = 1$. Для $I = 1, 3/2, 2, 5/2$ и 3 была рассчитана форма линий [363].

9.1.4. Эксперименты с быстрым прохождением

Все эксперименты, описанные до сих пор в этой главе, проводились при медленном прохождении. Мак-Коннел и Томпсон [26] развили резонансный метод с быстрым прохождением для измерения скоростей быстрых молекулярных процессов. Допустим, имеется данный вид ядер, который может распределяться между двумя различными окружениями А и В в результате некоторого

динамического молекулярного процесса, например химического обмена или внутреннего вращения. В эксперименте с быстрым адиабатическим прохождением создается неравновесная спиновая ядерная намагниченность, скажем в системе А. Тогда система В будет также приобретать неравновесную намагниченность при условии, что время спин-решеточной релаксации T_1 больше времени перехода. Промежуток времени, необходимый для того, чтобы система В получила неравновесную спиновую намагниченность, зависит от скорости процесса перехода и времен релаксации ядер в системах А и В. (Эти системы могут соответствовать различным химическим окружениям в молекуле или положениям, которые различаются вследствие передаваемого электронами спин-спинового взаимодействия.) Мак-Коннел и Томпсон применили этот новый метод для определения скорости протонного обмена между аммониевыми ионами в подкисленном водном растворе. Возможны два процесса протонного обмена



Вторым процессом можно пренебречь для растворов с $\text{pH} < 2,5$. Для определения констант скорости переноса протона между различными аммониевыми ионами был использован обычный метод медленного прохождения. Форма линии была рассчитана так, как это описано в общих чертах в разд. 9.1, с учетом трех равновероятных магнитных окружений, соответствующих трем равновероятным ориентациям ядерного спина ^{14}N . Общее теоретическое уравнение для формы линии имеет вид

$$G = - \left(\frac{1}{3} \gamma H_1 M_0 \right) \frac{A + iB}{C + iD}, \quad (9.53)$$

где

$$A = 36\tau(\omega_0 - \omega) + 24\tau^2(\omega_0 - \omega)/T_2, \quad (9.54)$$

$$B = 27 + \frac{36\tau}{T_2} + \frac{12\tau^2}{T_2^2} - 12\tau^2(\omega_0 - \omega)^2 + \tau^2 J^2, \quad (9.55)$$

$$C = \frac{9}{T_2} + \frac{12\tau}{T_2^2} - 12\tau(\omega_0 - \omega)^2 + \tau J^2 + \frac{4\tau^2}{T_2^3} - \frac{12\tau^2}{T_2}(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{4\tau^2 J^2}{(4T_2)}, \quad (9.56)$$

$$D = -9(\omega_0 - \omega) - \frac{24\tau}{T_2}(\omega_0 - \omega) - \frac{12\tau^2}{T_2^2}(\omega_0 - \omega) + 4\tau^2(\omega_0 - \omega)^3 - \tau^2(\omega_0 - \omega)J^2. \quad (9.57)$$

Форма линии, найденная из мнимой части момента G , соответствовала константе скорости второго порядка $2,3 (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ или константе скорости псевдопервого порядка $16,6 \text{ сек}^{-1}$ (это соответствует времени жизни протона $0,06 \text{ сек}$). Для T_2 было принято значение $0,21 \text{ сек}$. Это время жизни и константа скорости (k) относятся к переходам протона между аммониевыми ионами с различной ориентацией N^{14} ; время жизни и константа скорости между любыми аммониевыми ионами составляют соответственно $\frac{2}{3}\tau$ и $\frac{3}{2}k$.

Эксперименты с быстрым прохождением подтвердили, что можно пренебречь протонным обменом с молекулами воды. Имеются три различных магнитных окружения, в которых может быть расположен протон в соответствии с тремя возможными внешними полями, действующими на него вследствие спин-спинового взаимодействия с N^{14} . Обозначим эти три окружения А, В и С. Пусть N_A^+ — число протонов в состоянии А с ориентацией спина по полю, а N_+^0 — число спинов той же ориентации в состояниях А, В или С при равновесных условиях. Аналогичным образом введем обозначения N_A^- , N_B^+ и т. д. Различные возможные «состояния» для протона и соответствующее

мгновенное число спинов в этом состоянии можно представить следующим образом

$$\begin{array}{ccc} N_+^A & \text{-----} & N_+^B & \text{-----} & N_+^C & \text{-----} \\ N_-^A & \text{-----} & N_-^B & \text{-----} & N_-^C & \text{-----} \\ & A & & B & & C \end{array}$$

Два типичных дифференциальных уравнения, дающие скорость изменения числа спинов в различных состояниях, имеют вид

$$\frac{dN_+^A}{dt} = -T_1^{-1}(N_+^A - N_+^0) - k(N_+^A - N_+^B) - k(N_+^A - N_+^C), \quad (9.58)$$

$$\frac{dN_-^A}{dt} = -T_1^{-1}(N_-^A - N_-^0) - k(N_-^A - N_-^B) - k(N_-^A - N_-^C), \quad (9.59)$$

где k определяет характеристическую скорость перехода протона между окружениями А и В. Было принято, что протон не релаксирует в процессе перехода, поскольку промежуточная молекула NH_3 имеет очень короткое время жизни и не парамагнитна. Вводя обозначения

$$\delta^A = N_+^A - N_-^0 \quad (9.60)$$

и

$$\delta^0 = N_+^0 - N_-^0, \quad (9.61)$$

получаем

$$\frac{d\delta^A}{dt} = -T_1^{-1}(\delta^A - \delta^0) - k(\delta^A - \delta^B) - k(\delta^A - \delta^C), \quad (9.62)$$

или

$$\frac{d\delta^A}{dt} = -(T_1^{-1} + 2k)\delta^A + T_1^{-1}\delta^0 + k(\delta^B + \delta^C), \quad (9.63)$$

$$\frac{d\delta^B}{dt} = -(T_1^{-1} + 2k)\delta^B + T_1^{-1}\delta^0 + k(\delta^A + \delta^C), \quad (9.64)$$

$$\frac{d\delta^C}{dt} = -(T_1^{-1} + 2k)\delta^C + T_1^{-1}\delta^0 + k(\delta^A + \delta^B). \quad (9.65)$$

Обозначив $\Delta = \delta^A + \delta^B + \delta^C$ и $\Delta^0 = 3\delta^0$, получим из уравнений (9.63)–(9.65)

$$\frac{d\Delta}{dt} = -T_1^{-1}(\Delta - \Delta^0), \quad (9.66)$$

$$\frac{d\delta^A}{dt} - \frac{d\delta^B}{dt} = -(T_1^{-1} + 3k)(\delta^A - \delta^B), \quad (9.67)$$

$$\frac{d\delta^B}{dt} - \frac{d\delta^C}{dt} = -(T_1^{-1} + 3k)(\delta^B - \delta^C). \quad (9.68)$$

Мак-Коннел и Томпсон [26] решили эти однородные линейные дифференциальные уравнения первого порядка и нашли, что

$$\Delta - \Delta^0 = (\Delta - \Delta^0)_0 \exp(-t/T_1), \quad (9.69)$$

$$\delta^A - \delta^B = (\delta^A - \delta^B)_0 \exp[-(T_1^{-1} + 3k)t], \quad (9.70)$$

$$\delta^B - \delta^C = (\delta^B - \delta^C)_0 \exp[-(T_1^{-1} + 3k)t], \quad (9.71)$$

где 0 в нижнем индексе указывает на значения, которые принимают эти величины при $t = 0$. Решая уравнения (9.69)–(9.71) для δ^A , δ^B и δ^C , получаем

$$\delta^A = \delta^0 + \frac{1}{3} [2\delta^A - \delta^B - \delta^C]_0 \exp [-(T_1^{-1} + 3k)t] + \frac{1}{3} [\delta^A + \delta^B + \delta^C - 3\delta^0]_0 \exp (-t/T_1), \quad (9.72)$$

$$\delta^B = \delta^0 + \frac{1}{3} [2\delta^B - \delta^A - \delta^C]_0 \exp [-(T_1^{-1} + 3k)t] + \frac{1}{3} [\delta^A + \delta^B + \delta^C - 3\delta^0]_0 \exp (-t/T_1), \quad (9.73)$$

$$\delta^C = \delta^0 + \frac{1}{3} [2\delta^C - \delta^A - \delta^B]_0 \exp [-(T_1^{-1} + 3k)t] + \frac{1}{3} [\delta^A + \delta^B + \delta^C - 3\delta^0]_0 \exp (-t/T_1). \quad (9.74)$$

Была принята следующая шкала времени: при $t = -\varepsilon$ начинается запись сигнала А; $t = 0$ соответствует центру сигнала, при $t = \varepsilon$ сигнал А уже пройден; при $t = \lambda - \varepsilon$ начинается прохождение сигнала В, центру которого соответствует $t = \lambda$; аналогично центр сигнала С проходится при $t = 2\lambda$. При расчетах было принято, что $\lambda \gg \varepsilon$. Из уравнений (9.72)–(9.74) можно определить спиновую намагниченность для любого момента времени:

при $t = -\varepsilon$

$$\delta^A = \delta^0; \delta^B = \delta^0; \delta^C = \delta^0 \quad (9.75)$$

и при $t = \varepsilon$

$$\delta^A = \delta^0 \cos \theta, \delta^B = \delta^0, \delta^C = \delta^0. \quad (9.76)$$

Если для расчета членов с нулевым индексом внизу в уравнениях (9.72)–(9.74) использовать значения δ из уравнения (9.76) и принять $\lambda - \varepsilon \approx \lambda$, то для $t = \lambda - \varepsilon$ получим

$$\delta^A = \delta^0 + \frac{1}{3} [2\delta^0 (\cos \theta - 1)] \exp [-(T_1^{-1} + 3k)\lambda] + \frac{1}{3} \delta^0 (\cos \theta - 1) \exp (-\lambda T_1^{-1}), \quad (9.77)$$

$$\delta^B = \delta^0 + \frac{1}{3} [\delta^0 (1 - \cos \theta)] \exp [-(T_1^{-1} + 3k)\lambda] + \frac{1}{3} \delta^0 (\cos \theta - 1) \exp (-\lambda T_1^{-1}), \quad (9.78)$$

$$\delta^C = \delta^0 + \frac{1}{3} [\delta^0 (1 - \cos \theta)] \exp [-(T_1^{-1} + 3k)\lambda] + \frac{1}{3} \delta^0 (\cos \theta - 1) \exp (-\lambda T_1^{-1}). \quad (9.79)$$

При $t = \lambda$ наблюдается резонансный сигнал, пропорциональный величине δ^B , выражаемой уравнением (9.78). При $t = \lambda + \varepsilon$ δ^A и δ^B имеют значения, которые выражаются уравнениями (9.77) и (9.79), в то время как вектор намагниченности ядра в окружении В изменяет направление на угол θ , откуда

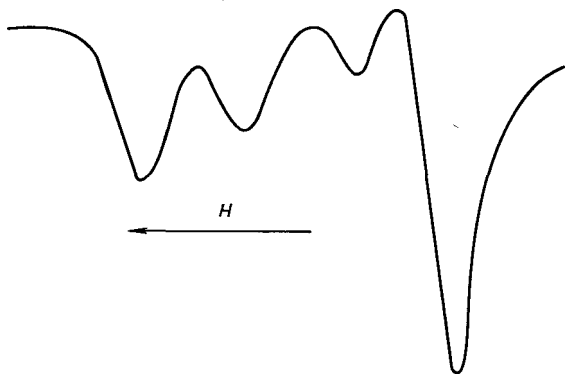
$$\delta^B = \delta^0 \cos \theta + \frac{1}{3} \cos \theta [\delta^0 (1 - \cos \theta) \exp [-(T_1^{-1} + 3k)\lambda] + \frac{1}{3} \delta^0 \cos \theta (\cos \theta - 1) \exp (-\lambda T_1^{-1})]. \quad (9.80)$$

Далее Мак-Коннел и Томпсон рассчитали δ^C при $t = 2\lambda$, приняв δ^A , δ^B и δ^C в уравнениях (9.72), (9.80) и (9.74) равными начальным значениям в уравне-

ниях (9.72) — (9.74), а затем приняв в последнем из этих уравнений $t = \lambda$.

$$\delta^C = \delta^0 + \frac{1}{3} \delta^0 (\cos \theta - 1) \exp(-\lambda T_1^{-1}) [1 - \exp(-3k\lambda)] \times \\ \times \left\{ \frac{1}{3} \exp(-\lambda T_1^{-1}) [1 - \exp(3k\lambda)] \cos \theta + 1 + \right. \\ \left. + \frac{2}{3} \exp(-\lambda T_1^{-1}) [1 + 2 \exp(-3k\lambda)] \right\} \quad (9.81)$$

Осциллографическая запись спектра при быстром прохождении, представленная на рис. 9.11, показана при $\theta = 180^\circ$, так как спектр, записанный от низкого поля в сторону высокого, является обращенным по отношению к спектру на рис. 9.11. Скорость развертки соответствовала $\lambda = 0,41 \text{ сек}$. В теоретических зависимостях типа (9.78) и (9.81) отношение интегральных интенсивностей трех сигналов зависит от θ (равного здесь 180°), значения $\exp(-\lambda k)$ (которое



Р и с. 9.11. Осциллографическая запись дисперсионной формы спектра, полученного в условиях быстрого прохождения [26].

пренебрежимо мало для этих уравнений) и $\exp(-\lambda T_1^{-1}) (\approx 0,37)$, что дает рассчитанное отношение $1 : 0,75 : 0,70$. Наблюдаемое соотношение интенсивностей $1,0 : 0,8 : 0,6$ находится в хорошем согласии с теоретически вычисленным.

После того как работа Мак-Коннела и Томпсона была опубликована, перенос намагниченности был обнаружен и в других химических системах, а именно на примере резонанса C^{13} в системе $CO_2 - HCO_3^-$ [27].

9.1.5. Двойной резонанс

Методы ЯМР, обычно применяемые для измерения скоростей реакций, основаны на определении ширины линии и, таким образом, ограничены временами жизни, меньшими чем 1 сек . Было показано [341], что новый метод, включающий двойной резонанс, пригоден для определения времен жизни порядка нескольких секунд. Этот метод применим для систем, в которых ядерный спин обратимо распределяется между двумя неэквивалентными положениями А и В. Время жизни и время спиновой релаксации для состояния А получают из одного опыта, наблюдая поведение системы при переходе к новому равновесному значению сигнала А при очень быстром насыщении сигнала В. Этот метод может быть применен при обмене между несколькими состояниями ¹).

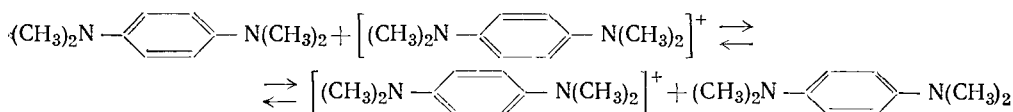
¹) Метод спинового эха имеет существенные преимущества в отношении точности результатов по сравнению со стационарной методикой измерения времени жизни [379, 382, 383]. — Прим. ред.

9.2. Реакции электронного обмена

Реакциями электронного обмена называют реакции, протекающие между сходными видами атомов, ионов или молекул и «чистый эффект» которых состоит только в переносе электронов. Заранее невозможно сделать вывод о том, что механизм обязательно заключается в непосредственном переносе электронов, так как к тому же результату может привести перенос атома или группы атомов. Изучение кинетики этих реакций ведет к лучшему пониманию детального механизма процессов переноса электронов [28]. Простейший способ изучения медленных окислительно-восстановительных реакций, протекающих между металлическими ионами, например



состоит в применении метода радиоактивной метки. Реакции этого типа часто протекают быстро, и тогда методы, основанные на разделении продуктов, неприменимы. Из предыдущего раздела очевидно, что в таком случае ядерный магнитный резонанс может быть полезным, так как измерение ширины линии поглощения позволяет исследовать скорости быстрых процессов (для очень быстрых реакций можно использовать электронный парамагнитный резонанс). Первым примером такого использования ЯМР было измерение [29] ширины линий в протонном спектре смеси N,N'-тетраметил-*n*-фенилендиамин и его положительного иона («голубой Вурстера») в воде



Брюс, Норберг и Вейсман [29] установили, что константа скорости второго порядка для этого процесса равна $2,5 \cdot 10^4 \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ при комнатной температуре. Наблюдалось уширение сигналов кольцевых и метильных протонов, в то время как ширина линий воды оставалась постоянной. Это показывает, что уширение является следствием химического обмена, а не тепловой парамагнитной релаксации. Было установлено, что ширина линии линейно зависит от концентрации положительного иона. По приблизительной оценке этот метод применим для изучения реакций обмена с константами скорости, большими $3 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Спектры протонного резонанса были использованы для измерения скоростей электронного обмена в ароматических комплексах двух- и трехвалентного осмия, а также двух- и трехвалентного железа [335].

Метод ЯМР был также использован Мак-Коннелом и сотр. [30, 31] для изучения равновесий между неорганическими соединениями Cu^+ и Cu^{2+} и между соединениями четырех- и пятивалентного ванадия. Этим реакциям было дано название «парамагнитных импульсных реакций» по следующим соображениям. Допустим, что исследуется резонанс на ядре Cu^{63} и это ядро принадлежит одновалентному иону, который через время t_{Cu^+} отдает электрон двухвалентному иону меди и сам переходит в двухвалентное состояние. Неспаренный электрон парамагнитного иона двухвалентной меди будет создавать вокруг ядра сильное магнитное поле. Через последующий интервал времени $t_{Cu^{2+}}$, равный времени жизни состояния Cu^{2+} , ядро Cu^{63} вернется в одновалентное состояние и действие этого магнитного поля прекратится. Если магнитное поле неспаренного электрона и время жизни двухвалентного состояния достаточно велики, то «парамагнитный импульс» будет выводить ядро меди из фазы с другими прецессирующими ядрами. Мак-Коннел и Вивер [30] нашли, что ядро Cu^{63} теряет свою фазовую память за $t_{Cu^{2+}} \geq 10^{-9} \text{ сек}$. Поскольку t_{Cu^+} значительно больше $t_{Cu^{2+}}$ и значительно больше, чем время фазовой памяти, то время релаксации, связанное с процессом электронного обмена,

выражается в виде

$$T_2(b) = t_{\text{Cu}^+}. \quad (9.82)$$

Так как наряду с этим механизмом релаксации независимо действуют и обычные механизмы спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, то

$$T_2^{-1} = [T_2(a)]^{-1} + [T_2(b)]^{-1}, \quad (9.83)$$

где T_2 — общее время спин-спиновой релаксации, а $T_2(a)$ — соответствующее T_2 для раствора, содержащего только ионы одновалентной меди. Было установлено, что $T_2(a)$ равно $2 \cdot 10^{-5}$ сек для 1M раствора хлористой меди в 12 M соляной кислоте. Значения T_2 были найдены по следующему соотношению:

$$T_2^{-1} = \gamma \Delta H \sqrt{\frac{3}{2}}, \quad (9.84)$$

где γ — гиромагнитное отношение ядра Cu^{63} , ΔH (эрстед) ширина линии между максимумами производной экспериментальной лоренцевой кривой, записанной с помощью спектрометра широких линий. Аналогичным образом было определено T_2 для смеси хлорной меди с 1 M раствором хлористой меди в 12 M соляной кислоте. Если N — число актов электронного обмена между ионами одновалентной и двухвалентной меди, происходящих в 1 сек в 1 л раствора, содержащего ионы обоих типов, то

$$N = k [\text{Cu}^{2+}] [\text{Cu}^+], \quad (9.85)$$

$$t_{\text{Cu}^+} = \{k [\text{Cu}^{2+}]\}^{-1}, \quad (9.86)$$

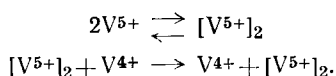
$$t_{\text{Cu}^{2+}} = \{k [\text{Cu}^+]\}^{-1}. \quad (9.87)$$

Из этих уравнений были получены следующие числовые значения:

$$k = 5 \cdot 10^7 \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad t_{\text{Cu}^+} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ сек} \text{ и } t_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ сек}.$$

Приведенные выше рассуждения справедливы только при условии, что и $t_{\text{Cu}^{2+}}$, и время электронной релаксации больше или равны 10^{-9} сек. Методом ЭПР было подтверждено, что это условие выдерживается.

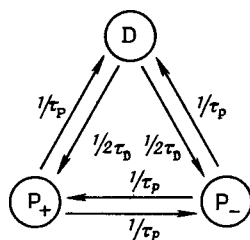
Быстрая реакция электронного обмена между четырехвалентным и пятивалентным ванадием также была исследована в присутствии хлорид-ионов [31], поэтому любой детальный механизм этого процесса должен учитывать возможность образования хлоридных комплексов. Поскольку предполагается участие димеров пятивалентного ванадия, общий механизм реакции более сложен, чем механизм реакции $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$



Вывод о таком механизме был сделан на том основании, что процесс электронного обмена имел первый порядок по четырехвалентному ванадию и второй порядок по пятивалентному. Константа скорости при комнатной температуре имела значение $1,5 \cdot 10^6 \text{ (моль/л)}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при использовании в качестве растворителя 6,5 M смеси соляной и хлорной кислот. В этом растворе промежуток времени между событиями электронного обмена находится в интервале $0,81 \cdot 10^{-4} - 14,7 \cdot 10^{-4}$ сек для пятивалентного ванадия и в интервале $1,0 \cdot 10^{-5} - 6,7 \cdot 10^{-5}$ сек для четырехвалентного ванадия.

Мак-Коннел и Бергер [32] развили основанную на уравнениях Блоха (см. разд. 2.9) теорию для реакций, включающих как парамагнитные, так и диамагнитные состояния. Рассмотрим эту теорию. Можно сказать, что магнитное ядро X проводит одну часть своего времени в парамагнитном состоянии Р и другую — в диамагнитном состоянии D. Примем для простоты, что электронное состояние Р будет в спектре дублетом (один неспаренный электрон), тогда для X в состоянии Р спин электрона может быть направлен по

полю или против поля. Шесть возможных путей изменения состояния ядра X можно представить следующей диаграммой:



Вероятности переходов (в сек^{-1}) указаны над стрелками. Если X находится в состоянии D, то на него действует магнитное поле, равное по напряженности приложенному внешнему магнитному полю. Если X находится в окружении P_+ , то будет действовать дополнительное поле с напряженностью $\delta\omega (2\gamma)^{-1}$, где $\delta\omega$ (рад/сек) — сверхтонкое расщепление для X в состоянии P, обусловленное электронным парамагнитным резонансом. Введем такое время τ , что характеристическая вероятность перехода X из состояния P_+ в состояние D или P_- равна τ^{-1} , тогда

$$\tau^{-1} = \tau_p^{-1} + \tau_p^{-1}. \quad (9.88)$$

Метод, используемый для решения уравнений Блоха, подобен методу Гутковского, Мак-Колла и Слихтера [2], приведенному ранее. Для данной задачи уравнения Блоха имеют вид

$$\frac{dG_D}{dt} + \alpha_D G_D = -i\omega_1 M_0, \quad (9.89)$$

$$\frac{dG_+}{dt} + \alpha_+ G_+ = -i\omega_1 M_0, \quad (9.90)$$

$$\frac{dG_-}{dt} + \alpha_- G_- = -i\omega_1 M_0, \quad (9.91)$$

$$\alpha_D = (T_2^{-1})_D - i\Delta\omega, \quad (9.92)$$

$$\alpha_+ = (T_2^{-1})_D - i\left(\Delta\omega + \frac{1}{2}\delta\omega\right), \quad (9.93)$$

$$\alpha_- = (T_2^{-1})_D - i\left(\Delta\omega - \frac{1}{2}\delta\omega\right). \quad (9.94)$$

Если X находится в окружении D, то центр резонансного сигнала расположен при ω_0 и в уравнениях (9.92)—(9.94) $\Delta\omega$ равно $\omega_0 - \omega$, где ω — угловая частота. Индекс D в этих уравнениях означает, что T_2 — время релаксации, определяющее ширину линии для X в окружении D, когда окружение P отсутствует. В отсутствие насыщения можно принять $M_z \approx M_0$. Решение уравнений (9.89)—(9.91) дает выражение для средней ядерной намагниченности ядра X

$$\langle \bar{G} \rangle = -i\omega_1 M_0 \frac{\tau_D^2 (1 - \tau_p^{-1}) [\tau^2 \tau_p^{-2} - (1 + \alpha_+ \tau)(1 + \alpha_- \tau)] - 2(1 - \tau_p^{-1}) \times}{(\tau + \tau_D - \tau_D \tau_p^{-1}) \{ (1 + \alpha_D \tau_D) [\tau^2 \tau_p^{-2} - (1 + \alpha_+ \tau) \times} \cdot \quad (9.95)$$

$$\times (1 + \alpha_- \tau)] + (1 - \tau_p^{-1}) (\tau \tau_p^{-1} + 1 + \alpha_D \tau) \}$$

Это общее решение задачи можно упростить, если ввести уже обсуждавшиеся условия, а именно:

$$\tau_D \gg \tau, \quad (9.96)$$

$$(\delta\omega \tau_p / 2)^2 \gg 1, \quad (9.97)$$

$$\tau_p \gg \tau_p. \quad (9.98)$$

Тогда для простой лоренцевой формы линии получим

$$G = \frac{-i\omega_1 M_0}{\tau_D^{-1} + (T_2^{-1})_D - i\Delta\omega}. \quad (9.99)$$

Это выражение приводит к времени поперечной релаксации $(T_2)_{DP}$ для смеси диамагнитного и парамагнитного состояния, выражаемого как

$$(T_2^{-1})_{DP} = \tau_D^{-1} + (T_2^{-1})_D. \quad (9.100)$$

Из этого уравнения и соотношения

$$\tau_D = (k[P])^{-1} \quad (9.101)$$

получаем выражение

$$k = [P]^{-1} [(T_2^{-1})_{DP} - (T_2^{-1})_D], \quad (9.102)$$

т. е. тот же результат, который был выведен на основании физических доводов для примера обмена $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$, рассмотренного выше. Более общее, но менее строгое, чем отвечающее соотношениям (9.96—9.98), условие дается выражением

$$\left(\frac{1}{2} \tau \delta\omega\right)^2 \gg 1, \quad (9.103)$$

если только τ значительно меньше τ_p . Условие (9.103) можно экспериментально проверить для большинства систем, так как оно должно выполняться, если ядерное сверхтонкое расщепление сигналов ядра X разрешимо в спектре ЭПР смеси D и P.

Случай $\tau_D \leq \tau_p$ трудно анализировать, поскольку в соответствии с больцмановским распределением заселенностей между состояниями P_+ и P_- форма линии будет определяться как эффектом уширения вследствие обмена, так и парамагнитным сдвигом резонансного сигнала.

Метод ЯМР нашел применение также при изучении электронного обмена в системе $\text{Tl}^+ \rightleftharpoons \text{Tl}^{3+}$ [33] в расплавленном Tl_2Br_4 . Роулэнд и Бомберг обнаружили две линии поглощения для ядерного резонанса на Tl^{205} и приписали их валентным состояниям Tl^+ и Tl^{3+} в более высоком и низком полях соответственно. Оба состояния диамагнитны, но уширение линий с увеличением температуры позволяет определить время жизни химических состояний (10^{-5} сек при 500°K). В этом случае форма линии была рассчитана для системы, в которой происходит химический обмен двух состояний, находящихся в равных концентрациях.

Возможности метода были еще раз проверены на примере изучения кинетики обменной реакции $\text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ (в растворе едкого кали или едкого натра), с одной стороны, методом меченых атомов [21], а с другой, измерениями с помощью ЯМР [22]. Было показано, что обе серии результатов согласуются друг с другом. ЯМР-эксперименты были основаны на изучении резонанса Mn^{55} , который, будучи в парамагнитном марганат-ионе, не дает сигнала. Еще одна серия результатов, находящаяся в согласии с двумя первыми, была получена при измерении времени релаксации T_1 и T_2 с помощью метода спинового эха [23].

Джонсон [340] предположил, что для полного решения проблемы, изученной Мак-Коннелом и Вивером [30], следует учитывать как протон-электронное диполь-дипольное взаимодействие, так и изотропное обменное взаимодействие. Первое не играет значительной роли для свободных радикалов, так как время корреляции τ_c для взаимодействия имеет порядок 10^{-11} сек. Однако время корреляции τ_p для изотропного обменного взаимодействия либо равно τ_A (времени жизни парамагнитного состояния), либо короче, чем τ_A , в зависимости от τ_i^e (времени спин-решеточной релаксации неспаренного электрона). В этом случае τ_p может иметь порядок 10^{-4} сек. Джонсон использовал теорию обмен-

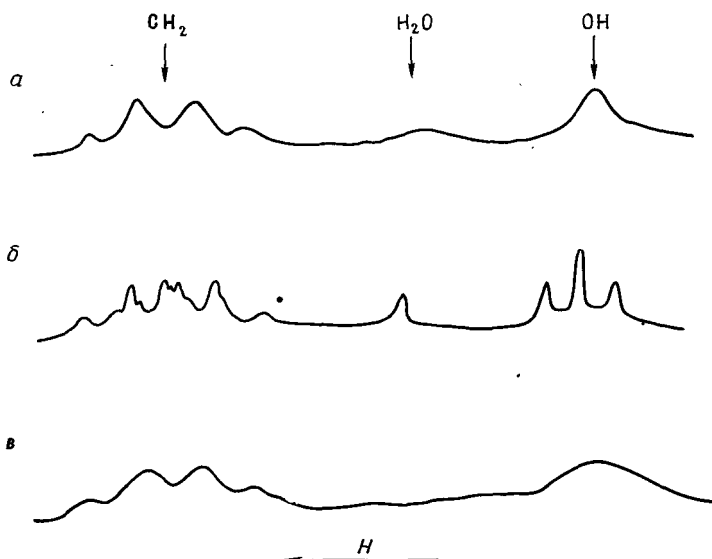
ного уширения, развитую Капланом и Александером [334], для вывода уравнения поперечной релаксации ядер. Он показал, что при некоторых условиях, когда наблюдается более чем один сигнал ЯМР, по ширине линии можно определить константу скорости и концентрацию парамагнитных молекул, если концентрация диамагнитных молекул известна.

9.3. Реакции обмена ионов и групп

В начале предыдущего раздела отмечалось, что механизм реакций электронного обмена может включать перенос атома или группы. В этом разделе будут рассмотрены такие реакции, в которых не происходит изменения валентности и нет сомнения в том, что ионы или группы принимают участие в процессе химического обмена. К этой категории относится большое число разнообразных равновесий, и мы поочередно рассмотрим их. Водородные связи будут рассмотрены особо в разд. 9.4.

9.3.1. Реакции протолиза

Одним из главных применений основной теории, изложенной в начале этой главы, является изучение реакций протолиза. Обсуждение протонных кислот включено в разд. 9.3.2.



Р и с. 9.12. Протонные спектры этанола, содержащего 4,3 вес.% воды [35].

a — щелочной раствор; *b* — нейтральный раствор; *v* — кислый раствор.

Большинство реакций протолиза, изученных методом ЯМР, связано с аминами или амидами. Интересное исключение составляет протолиз метанола [34] и этанола [35].

Методом ЯМР можно изучать быстрый обмен гидроксильного протона в спиртах. Реакция катализируется как кислотой, так и щелочью, и скорость ее при добавлении кислоты или щелочи в интервале концентраций 10^{-6} — 10^{-5} моль/л может возрастать до значений, которые отвечают времени жизни молекулы спирта порядка 10^{-2} сек. На рис. 9.12 представлены типичные спектры, используемые для определения скорости. Сигнал от метильной группы не показан на рисунке, так как протонный обмен не оказывает на него влияния. Ширина метиленовой линии служит мерой общей скорости обмена, во-первых, между спиртовыми гидроксильными группами и, во-вторых, между водой

и гидроксильной группой спирта. Ширина линии воды является мерой скорости только второго процесса. Люц, Джилл и Мейбум определили скорость обмена R_X для данного молекулярного состояния X как величину, обратную времени жизни τ_X молекулы X между последовательными актами обмена:

$$R_X = \tau_X^{-1} = \frac{1}{[X]} \frac{d[X]}{dt}. \quad (9.104)$$

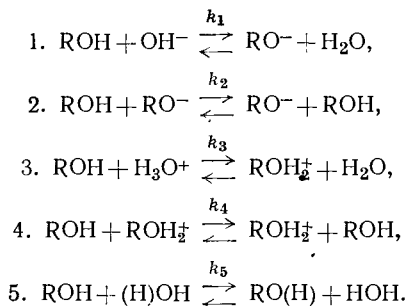
Полная ширина линии воды на половине высоты $\Delta\nu$ была измерена в зависимости от концентрации щелочи или кислоты в пределах, определяемых раздельным наблюдением резонансных сигналов от воды и спирта. Величина $\Delta\nu$ связана со скоростью протонного обмена воды выражением

$$R_{H_2O} = \tau_{H_2O}^{-1} = \pi\Delta\nu - T_2^{-1}, \quad (9.105)$$

где T_2 — время спин-спиновой релаксации в отсутствие обмена; T_2 можно определить по затуханию виглей после быстрого прохождения через линию воды. Общая скорость обмена R_T была определена по линии метиленовой группы с помощью метода для анализа квартета, изложенного в разд. 9.1.2. Скорость обмена R_A между этанолом и водой была рассчитана по уширению линии воды из уравнения

$$\frac{R_A}{R_{H_2O}} = \frac{\tau_{H_2O}}{\tau_A} = \frac{2[H_2O]}{[C_2H_5OH]}. \quad (9.106)$$

Поскольку $R_T = R_A + R_B$ (R_B — скорость прямого обмена между молекулами спирта), можно определить и R_B . Установлено, что кинетическим данным удовлетворяет следующая схема реакции:



Уравнения 1, 2 и 5 описывают обмен в щелочной среде, а уравнения 3, 4 и 5 — в кислой. При 22° для k_1 , k_2 , k_3 , k_4 и k_5 получены значения $2,8 \cdot 10^6$, $1,4 \cdot 10^6$, $2,8 \cdot 10^6$, $1,1 \cdot 10^6$ и $0,8$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ соответственно.

Скорость протонного обмена в нейтральном безводном этаноле была определена прямым методом [337] при $42 \pm 1^\circ$ и оказалась равной $2,7$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$; был также предложен графический метод, позволяющий быстро оценить среднее время жизни гидроксильного протона между событиями обмена. В опытах с метанолом [34] измерения проводились в буферных растворах. Результаты, полученные при $24,8^\circ$ и экстраполированные к нулевой концентрации буфера, можно суммировать в виде уравнения

$$\text{Скорость протонного обмена} = 8,8 \cdot 10^{10}[\text{MОН}_2^+] + 1,85 \cdot 10^{10}[\text{МО}^-] \text{ [(моль/л)}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}],$$

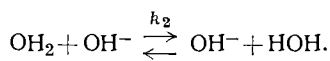
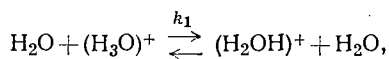
где M — метил.

Эти измерения были распространены на определение скорости переноса протона между метанолом и компонентами бензоатного буфера ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) в разбавленном растворе [36, 351, 352]. Два основных члена входят в уравнение скорости: один из них отражает тримолекулярный процесс, включающий бензойную кислоту, бензоат-ион и молекулу спирта, а второй характеризует взаимодействие, в котором участвуют одна

молекула бензойной кислоты и две молекулы спирта. Число молекул спирта, принимающих участие в каждом кинетическом процессе, было определено сравнением скорости обмена протона группы ОН (определена по протонному резонансу группы CH_3) со значением скорости обмена между метанолом и бензойной кислотой (получено путем изучения резонансной линии карбоксильной группы или слившихся линий карбоксильных и гидроксильных групп).

Методом ЯМР был также исследован протонный обмен в других системах спирт — вода [357, 358].

Мейбум [37] осуществил детальное изучение переноса протона воды методом быстрого прохождения. Формально реакции протонного обмена можно записать в виде



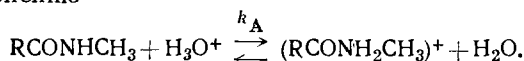
Было установлено, что скорость поперечной релаксации $1/T_2$ при протонном резонансе зависит от рН вследствие частично усредняемого обменом спин-спинового взаимодействия с магнитным ядром O^{17} (спин $\frac{5}{2}$). Повышение скорости релаксации, наблюдаемое в природной воде (0,037% O^{17}), еще больше увеличивается для воды, обогащенной изотопом O^{17} . Эти выводы были подтверждены изучением ширины резонансного сигнала O^{17} в зависимости от рН. Константа скорости k_1 имеет значение $(10,6 \pm 4) \cdot 10^9$, в то время как k_2 равно $(3,8 \pm 1,5) \cdot 10^9$ (моль/л) $^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Как было найдено, постоянная спин-спинового взаимодействия между H^1 и O^{17} равна 92 ± 15 гц. Более точное значение $73,5 \pm 2,1$ гц получено для $J_{\text{O}^{17}\text{H}}$ из резонансного спектра O^{17} при пониженных скоростях обмена [38]. Это понижение скорости было достигнуто путем разбавления воды, содержащей 8 ат. % O^{17} , большим избытком тщательно очищенного ацетона (см. разд. 12.4.3). Квадрупольный момент ядра O^{17} препятствует наблюдению мультиплетной структуры в протонном спектре.

Ловенштейн и Сзекке [39] повторили определение k_1 и k_2 при 25° и получили те же значения, что и Мейбум. Они измерили также соответствующие теплоты активации и нашли их равными $2,6 \pm 0,3$ и $4,8 \pm 0,5$ ккал/моль.

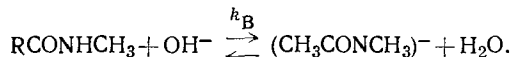
В литературе имеются данные о скорости протонного обмена между молекулами воды в различных органических растворителях [331].

Исследован также водородный обмен между водой и перекисью водорода [40]. В этой системе атом водорода связан с кислородом. Спектр представляет собой одну резонансную линию, потому что скорости обмена достаточно велики уже при комнатной температуре. Однако было установлено, что ширина линии зависит от рН и концентрации перекиси. В интервале рН 2,5—4,5 в реакции участвуют H_3O^+ и H_2O_2 , а при рН 4,5—6,5 участвуют HO_2^- , H_2O_2 и H_2O .

Было проведено изучение кинетики протолиза для ионов аммония [26, 41—43], метил-, диметил- и триметиламмония [5, 18, 43, 44, 353—355]. Осуществлено также кинетическое исследование протолиза триметилфосфониевого иона в водном растворе [45]; при этом использовался тот же метод, который применялся для описанных выше примеров. Было установлено, что добавление диэтил- и триэтиламина к ацетилацетону приводит к изменению положения кето-енольного равновесия [46] и что между группами ОН и СН енольного таутомера происходит протонный обмен. Получены кинетические данные для амидов: измерены скорости протонного обмена для N-метилацетамида и N-метилформамида в растворах при различных значениях рН [7]. Реакция протекает по уравнению



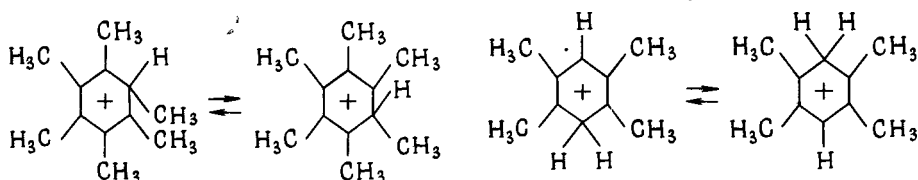
На основании сигнала N-метильной группы (дублет для значений pH от 1 до 4) при 25° в спектрах ЯМР этих соединений найдены значения k_A , равные 200 ± 70 (моль/л)⁻¹·сек⁻¹ для N-метилацетамида и 10 ± 3 (моль/л)⁻¹·сек⁻¹ для N-метилформамида. Первое из этих значений находится в хорошем соответствии с результатами, полученными другими авторами [47]. Сайка [48] определил, что теплоты активации для кислого гидролиза равны соответственно 15 ± 3 и 13 ± 3 ккал/моль. В присутствии щелочи реакция идет по схеме



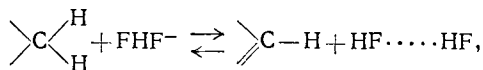
Значение k_B [$5,2 \cdot 10^6$ (моль/л)⁻¹·сек⁻¹] определено только для N-метилацетамида [47].

Джиллесли и Берчел [49] исследовали протонированные состояния ацетамида, N,N-диметилацетамида, формамида и N,N-диметилформамида. Они использовали в качестве источника протонов фторсульфовую кислоту и варьировали температуру от -98 до 25°. При низких температурах протонный обмен замедлялся настолько, что можно было наблюдать появление новой линии в протонном спектре. Эта линия была отнесена к группе $\text{>C}=\text{OH}^+$, что указывает на протекание протонирования по атому кислорода. К такому же заключению пришли Хербисон-Эванс и Ричардс [50], которые измеряли ширину линии в резонансном спектре ядер N¹⁴ для растворов N,N-диметилформамида в трифторуксусной кислоте. Увеличение ширины линии (критерием здесь служит T_1^{-1}) с повышением концентрации кислоты указывает на возрастание константы электрического квадрупольного взаимодействия. Эти измерения распространены и на другие амиды, тиоамиды и сульфамиды [356]. Получены сведения о дипротонировании тиомочевины и N-метилтиомочевины во фторсульфоновой кислоте.

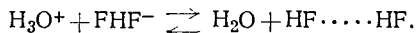
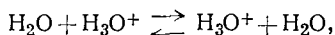
Изучен ряд интересных реакций протонного обмена между фтористым водородом и слабо основными замещенными бензолами [51]. Для гексаметилбензола и дуrola установлено, что протон может обмениваться внутримолекулярно.



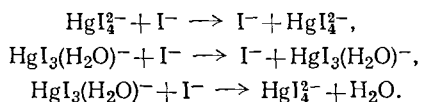
Этот обмен происходит между положениями с одинаковым сродством к протону, а карбониевый ион остается одним и тем же. Мезитилен, м-ксилол и анизол вступают только в межмолекулярный протонный обмен. Как оказалось, все изученные системы имеют теплоту активации около 8 ккал/моль. Это, видимо, обусловлено тем, что обменивающаяся группировка, например,



будучи алифатической, не образует сильных водородных связей с растворителем HF. Для систем с низкими энтальпиями активации протонного обмена, где водородные связи играют первостепенную роль, наблюдается обратное; например,



Спектры ЯМР ядер I^{127} и $Bг^{81}$ были использованы для измерения скоростей обмена галогенид-ионов с галогенсодержащими комплексами Hg^{2+} в воде [346]. Измерения ширины линий позволили рассчитать константы скорости следующих реакций:



9.3.2. Растворы сильных электролитов

В этом разделе рассматриваются органические и неорганические соединения. Соли поливалентных металлов рассматриваются в следующем разделе, посвященном образованию комплексов.

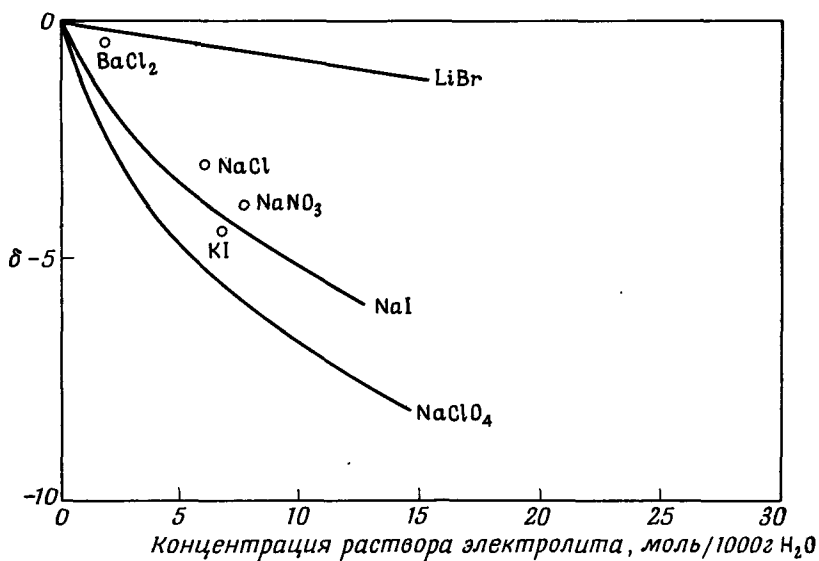
Хотя возможны три различных положения для молекулы воды — вблизи аниона, вблизи катиона и изолированное, среди других молекул воды, — во всех случаях наблюдается только один резонансный сигнал. Линия сигнала занимает среднее положение с химическим сдвигом, средним из сдвигов трех различных окружений, так как скорость обмена протонов значительно больше разности химических сдвигов. Зависимость сдвига от концентрации соли линейна, пока молекулы воды распределены между ионами. Точка отклонения от линейности может дать информацию об упаковке ионов в растворе и о максимальном расстоянии, на котором ион может оказывать влияние на экранирование протона. В среднем молекулы воды, окружающие положительные ионы, ориентированы так, что атом кислорода находится ближе к иону. Противоположная ориентация имеет место для отрицательных ионов; тем не менее в обоих положениях протон молекул растворителя менее экранирован, поскольку электроны отталкиваются к атому кислорода и в большей степени локализованы на нем. Кроме того, на экранирование влияет то, что добавление электролита к воде способствует разрушению структуры жидкости, построенной на водородных мостиках. Исчезновение взаимно индуцированных диполей повышает электронную плотность вокруг атома водорода. Этот эффект был подтвержден в работе Шулеры и Альдера [52], которые установили, что сильная поляризация, вызываемая малыми ионами, приводит к сдвигу сигнала в сторону слабых магнитных полей, а большие ионы, обладающие большей способностью разрушать структуру, приводят к сдвигу резонансного сигнала воды к сильным полям. К последнему классу относятся электролиты 1 : 1, к первому — поливалентные ионы, поляризующие молекулы воды. На рис. 9.13 и 9.14 воспроизведены данные, полученные Шулеры и Альдером, которые определяли химический сдвиг δ выражением

$$\delta = \frac{H_{H_2O} - H_{об}}{H_{H_2O}} 10^7, \quad (9.107)$$

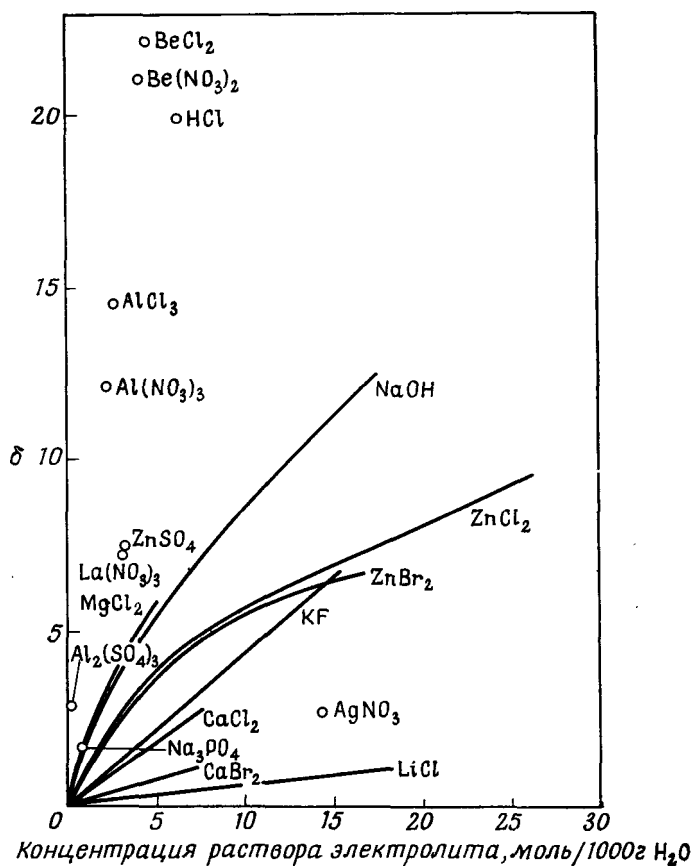
где H_{H_2O} и $H_{об}$ — значения поля, при которых наблюдается резонанс при фиксированной частоте 30 Мгц для воды (как внешнего эталона) и раствора электролита соответственно. Из этих данных можно заключить, что каждый ион вносит отдельный вклад в общий химический сдвиг, вызываемый электролитом. Поскольку концентрированные растворы нельзя характеризовать химическими сдвигами ионов, найденными интерполяцией к одномолярной концентрации, химический сдвиг протонного резонанса электролита определяли как

$$\delta = m (n^+ \delta^+ + n^- \delta^-), \quad (9.108)$$

где δ^+ и δ^- — относительные молярные сдвиги, вызываемые положительными и отрицательными ионами; n^+ и n^- — соответственно числа ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы соли. Концентрация m выражается



Р и с. 9.13. Зависимость отрицательных химических сдвигов в протонных спектрах водных электролитов от концентрации раствора [52].



Р и с. 9.14. Зависимость положительных химических сдвигов в протонных спектрах водных электролитов от концентрации раствора [52].

в молях на 1000 г воды (м). Для перхлорат-иона было принято $\delta^- = -0,85$, чтобы величина сдвига, связанного с эффектом поляризации, была небольшой и положительной. Из табл. 9.1 можно видеть, что отрицательные ионы оказы-

Таблица 9.1

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ МОЛЯЛЬНЫЕ
ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОННОГО
СИГНАЛА ВОДЫ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ
ДОБАВЛЕНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТОВ [52]

Ион	δ^-	Ион	δ^+
I ⁻	-0,35	K ⁺	-0,71
Br ⁻	-0,25	Na ⁺	-0,57
Cl ⁻	-0,01	Li ⁺	0,09
F ⁻	1,20	Ag ⁺	0,28
ClO ₄ ⁻	-0,85	Ba ²⁺	-0,23
NO ₃ ⁻	-0,09	Ca ²⁺	0,45
SO ₄ ²⁻	1,17	Mg ²⁺	2,08
PO ₄ ³⁻	3,83	Be ²⁺	4,89
		Zn ²⁺	1,24
		La ³⁺	2,39
		Al ³⁺	5,19

вают на протонный резонанс более резко выраженное влияние по сравнению с положительными ионами. Фабриканд и Голдберг [53] повторили некоторые измерения с помощью ЯМР-спектрометра на 60 Мгц с использованием коаксиальных ампул (см. разд. 7.3.1). При этом, хотя точность измерений увеличилась, все же необходимость вводить большие поправки на объемную магнитную восприимчивость не позволяла получить более надежные результаты. Ионы H⁺ и OH⁻ не включены в таблицу; они занимают особое место вследствие способности обмениваться с молекулами воды. Концентрационная зависимость сдвига поливалентных электролитов указывает на наличие катионно-ионного взаимодействия при высоких концентрациях растворов. Следует также учитывать возможность обмена протонами между различными типами окружений. Для всех растворов наблюдалась лишь одна резонансная линия, поэтому данные о скоростях обмена можно было получить только измеряя ширину линии. Уширение линии (по сравнению с протонным сигналом чистой воды) было обнаружено только для растворов солей Al³⁺, Be²⁺ и концентрированных растворов ZnCl₂. Это показывает, что для остальных растворов время протонного обмена меньше 10⁻⁴ сек. Уширение линии для растворов ZnCl₂ и BeCl₂ связано с высокой вязкостью растворов (см. разд. 2.7), тогда как вызываемое Al³⁺ увеличение ширины линии указывает на скорость протонного обмена около 100 сек⁻¹. Фабриканд и Голдберг [53] построили график зависимости найденных ими значений ионных сдвигов для данной концентрации солей от ионных радиусов анионов и катионов в кристаллах. Эта зависимость оказалась линейной. Следовательно, среднее число водородных связей в воде вблизи иона пропорционально ионному радиусу и уменьшается с увеличением радиуса. Фабриканд и Голдберг установили также, что усредненное по времени расстояние между ионами меньше, чем если бы эти ионы были расположены в кубической решетке, и ионный эффект экранирования протона не распространяется дальше ближайших молекул воды. Хиндман [54] провел более детальное изучение растворов электролитов, чем Шулер и Альдер. Он применил циклопентан в качестве внешнего эталона и пересчитал полученные им химические сдвиги к значениям относительно воды, используя разность химических сдвигов циклопентана и воды, равную 141,2 гц при 40 Мгц. Хими-

ческий сдвиг для растворов электролитов 1 : 1 при $25,0 \pm 0,2^\circ$ с поправкой на объемную восприимчивость вычислялся по уравнению

$$\delta = 10^6 \left\{ \frac{H_{\text{H}_2\text{O}} - H_{\text{об}}}{H_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{2\pi}{3} (\chi_{\text{об}} - \chi_{\text{H}_2\text{O}}) \right\}, \quad (9.109)$$

где $H_{\text{H}_2\text{O}}$ и $H_{\text{об}}$ — напряженности магнитного поля, при которых наблюдаются сигналы воды и исследуемого вещества; $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\chi_{\text{об}}$ — объемные восприимчивости. Величина химического сдвига при бесконечном разбавлении (δ_{MX}^0) определялась из графика зависимости δ (или $\delta_{\text{набл}}$) от m — концентрации в молях на 1000 г воды. Эту зависимость можно представить в виде эмпирического выражения

$$\delta \text{ (или } \delta_{\text{набл}}) = \delta_{\text{MX}}^0(m) + B(m)^2. \quad (9.110)$$

Некоторые полученные значения приведены в табл. 9.2 (в табл. 9.1 не учитывалась поправка на объемную восприимчивость). Эти результаты можно представить через влияние индивидуальных ионов, как сделали Шулеры и Альдер:

$$\delta_{\text{MX}}^0 = (\delta_{\text{M}^+}^0 + \delta_{\text{X}^-}^0), \quad (9.111)$$

где δ_{MX}^0 и $\delta_{\text{X}^-}^0$ — значения химических сдвигов индивидуальных ионов при бесконечном разбавлении, а v^+ и v^- — число ионов каждого типа. При очень высокой концентрации соли это равенство не выполняется. Как видно из табл. 9.2, для одновалентных ионов различных солей получается хорошее совпадение вычисленных и экспериментально найденных значений δ^0 . Хиндман детально рассмотрел природу различных вкладов в величину химических сдвигов индивидуальных ионов. Он обобщил выводы для одновалентных ионов в следующем виде:

1. Полученные данные не согласуются с представлением о сплошной гидратной оболочке сильно связанных молекул воды.

2. Координирующая способность ионов по отношению к молекулам воды быстрая и закономерно уменьшается с увеличением радиуса иона.

3. Рассчитанное по результатам ЯМР-измерений «эффективное» число молекул воды в гидратном слое совпадает со значениями, полученными с помощью других методов.

Было установлено, что из всех галоген-анионов только анион фтора образует гидрат в химическом смысле. Большие галоген-анионы главным образом разрушают структуры воды, причем тем сильнее, чем больше радиус аниона.

Спектры протонного резонанса растворов солей в 50%-ной смеси диоксиана с водой показывают, что для катионов бериллия, лантана и тория происходит предпочтительная гидратация водой [348].

Спектр ЯМР самого иона дает больше информации, чем спектр растворителя, но лишь немногие магнитные ядра пригодны для этой цели. Шулеры и Альдер [52] и Конник и Поулсон [55] исследовали спектр F^{19} резонанса фтор-иона в воде, а Вертц с сотр. [56, 57] и Хиндман [54] получили резонансные спектры Na^{23} и Cl^{35} ионов Na^+ и Cl^- в водных растворах. Ядро Na^{23} имеет спин $\frac{3}{2}$ и поэтому обладает квадрупольным моментом. Для Na^+ в широком интервале концентраций различных электролитов не обнаружено никакого различия в величине химических сдвигов, наблюдалось только изменение ширины линии. Вертц и Жардецкий [57] считают, что резонансный сигнал обусловлен только ионами Na^+ , а уширение линий при увеличении концентрации отражает образование ионной пары или комплекса, создающих искажение в эффективном сферическом распределении зарядов иона. Аналогичные результаты были получены для хлор-иона.

Было проведено сравнение величины химических сдвигов I^{127} в спектрах йодидов щелочных металлов в водном растворе и в твердом состоянии [58].

Таблица 9.2

ВЛИЯНИЕ ОДНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ И АНИОНОВ НА СПЕКТРЫ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВОДЫ ПРИ 25° [54]

Соль MX	Кажущийся молярный сдвиг δ_{MX} , м. д.	Пределы изме- нения концент- раций, моль/1000 г H ₂ O	Данные для растворов без поправки на восприимчивость Константы для выражения (9.110) при 40 Мгц		Данные для растворов с поправкой на восприимчивость Константы для выражения (9.110) при 40 Мгц			
			δ_{MX}^0 , гц	B, гц	δ_{MX}^0 , гц	B, гц	нон	$\delta_{нон}^0$, м. д./моль
			моль/1000 г H ₂ O	(моль/1000 г H ₂ O) ²	моль/1000 г H ₂ O	(моль/1000 г H ₂ O) ²		
HCl	0,338	0—6,95	13,524±0,026	—0,271±0,005	12,705±0,036	—0,271±0,007	H ⁺	0,344±0,001
HNO ₃	0,297	0—4,04	11,885±0,092	—0,307±0,028	12,191±0,134	—0,348±0,041	H ⁺	0,351±0,004
HClO ₄	0,253	0—28,88	10,131±0,075	—0,143±0,004	10,070±0,073	—0,143±0,004	H ⁺	0,343±0,005
LiCl	0,012	0—6,56	0,498±0,029	—0,011±0,006	0,402±0,018	—	Li ⁺	0,016±0,001
LiNO ₃	—0,030	0—11,09	—1,181±0,067	0,027±0,008	—1,068±0,060	0,029±0,007	Li ⁺	0,019±0,002
LiClO ₄	—0,074	0—5,08	—2,951±0,177	—	—2,982±0,062	—	Li ⁺	0,016±0,005
LiBr	—0,003	0—11,00	—0,130±0,043	0,013±0,004	—1,572±0,046	0,039±0,005	Li ⁺	0,014±0,001
NaCl	—0,042	0—5,61	—1,698±0,071	0,075±0,017	—3,028±0,062	0,110±0,014	Na ⁺	—0,050±0,002
NaNO ₃	—0,078	0—8,56	—3,122±0,064	0,134±0,010	—3,421±0,039	0,172±0,006	Na ⁺	—0,040±0,002
NaClO ₄	—0,131 ^а	0—4,83	—5,24	—	—5,759±0,038	0,317±0,010	Na ⁺	—0,053±0,005
NaBr	—0,063	0—6,83	—2,520±0,062	0,142±0,011	—4,161±0,058	0,174±0,011	Na ⁺	—0,051±0,001
NaF	0,05 ^а	0—0,8	2,0±0,2 ^а	—	0,72 ^а	—	F [—]	0,068 ^в
NaI	—0,066	0—4,23	—2,633±0,096	0,082±0,029	—4,747±0,098	0,117±0,030	I [—]	—0,069±0,002 ^б
NaBrO ₃	—0,049	0—2,02	—1,95 ^а	—	—3,32 ^а	—	BrO ₃ [—]	—0,032 ^б
KCl	—0,037	0—4,81	—1,490±0,039	0,013±0,010	—2,917±0,053	0,079±0,014	K ⁺	—0,047±0,001
KNO ₃	—0,088	0—2,94	—3,523±0,231	0,238±0,099	—3,854±0,227	0,325±0,097	K ⁺	—0,050±0,006
KF	0,062 ^а	0—12,03	2,47 ^а	—0,044 ^а	1,111±0,026	0,012±0,003	F [—]	0,075±0,002 ^в
RbCl	—0,027	0—6,19	—1,098±0,051	0,064±0,011	—2,517±0,043	0,091±0,009	Rb ⁺	—0,037±0,001
CsCl	—0,004	0—5,84	—0,151±0,049	0,054±0,011	—2,125±0,067	0,114±0,015	Cs ⁺	—0,027±0,002
AgClO ₄	0,012	0—12,75	0,486±0,040	0,010±0,004	—1,518±0,046	0,073±0,005	Ag ⁺	0,053±0,005
AgNO ₃	0,047	0—11,79	1,873±0,033	—0,051±0,004	0,20 ^а	—	Ag ⁺	0,051

^а Найдено графическим методом.^б Для значения $\delta_{Na^+}^0 = -0,050$ м. д.^в Для значения $\delta_{K^+}^0 = -0,047$ м. д.

Резонанс Br^{79} , Br^{81} и Na^{23} использовался для исследования бромидов, растворенных в воде и в смеси вода — метанол [347]. Измерение ширины сигналов Br^{79} и Br^{81} в спектре ЯМР для растворов бромидов натрия и кальция показывает, что взаимодействие между ионами ничтожно по сравнению с взаимодействием между ионом и растворителем. Первый тип взаимодействия оказывается важным лишь в случае растворов бромистого цезия. Эту же тенденцию отражают результаты измерения химических сдвигов брома.

Наибольшее число работ по электролитам посвящено исследованию процессов диссоциации сильных кислот в воде. Дело в том, что спектроскопия ЯМР наряду с измерениями интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния позволяет определять степени диссоциации растворов сильных кислот. Несколькими группами исследователей очень детально изучены растворы азотной кислоты [3, 59—62]. Худ, Редлих и Рейлли [60] по данным спектров протонного резонанса рассчитали константы диссоциации азотной кислоты следующим образом. Изменение химического сдвига δ , вызванное добавлением кислоты, можно получить из выражения

$$\delta = (H_{\text{H}_2\text{O}}/H) - 1 \cdot 10^6 + g, \quad (9.112)$$

где $H_{\text{H}_2\text{O}}$ — напряженность магнитного поля, при которой наблюдается сигнал воды, взятой в качестве внешнего эталона; H — напряженность поля, при которой наблюдается резонансный сигнал для раствора электролита, g — поправка на диамагнитную восприимчивость, получаемая из выражения

$$g = (2\pi/3) (\chi - \chi_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 10^6. \quad (9.113)$$

Здесь χ — объемная восприимчивость раствора, а $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ — объемная восприимчивость воды. Наблюдаемый химический сдвиг линейно зависит от p (стехиометрической или кажущейся мольной доли протонов в H_3O^+ от общего количества водорода)

$$\delta = 0,5 (\delta_3 - \delta_2) p + 1,5\delta_2 - 0,5\delta_3, \quad (9.114)$$

где δ_2 — наблюдаемый химический сдвиг моногидрата H_3NO_4 ($\delta_2 = 4,25$) при $p = 1$; δ_3 — сдвиг для безводной HNO_3 ($\delta_3 = 7,00$) при $p = 3$. Величину p можно найти из выражения

$$p = \frac{3x}{2-x}, \quad (9.115)$$

где x — стехиометрическая мольная доля кислоты. Если значение p находится в интервале 1—3, в растворе присутствуют только две упомянутые выше формы азотной кислоты, хотя при более низких концентрациях есть некоторая вероятность существования нитрат-ионов и ионов водорода, а при более высоких концентрациях — иона нитрония. При малых значениях p (0,0—0,3) существует линейная зависимость δ от p ; предельное значение, которое можно обозначить δ_1 , составляет 11,82.

Для $p < 1$ степень диссоциации кислоты можно получить из следующего соотношения:

$$\frac{\delta}{p} = \delta_1 \alpha + \delta_2 (1 - \alpha). \quad (9.116)$$

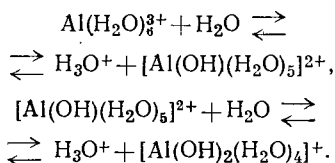
Термодинамическую константу диссоциации K определяют по уравнению

$$K\beta = a/c (1 - \alpha), \quad (9.117)$$

где a — активность азотной кислоты [63], c — концентрация (моль/л), β — активность недиссоциированных молекул. На рис. 9.15 изображена зависимость $\log K\beta$ от c по результатам разных авторов. Худ, Редлих и Рейлли [60] получили для K значение 22, что хорошо согласуется со значением $K=21$, определенным ранее Редлихом и Бигелейзенем [64] из измерений интенсивностей линий в спектрах комбинационного рассеяния (эти данные изображены

на рис. 9.15 пунктирной линией). Все остальные точки на графике получены из протонных спектров, за исключением данных Масуда и Канда [59], которые применяли резонанс на ядрах азота. Худ, Редлих и Рейлли считают, что результаты, полученные этими авторами, нуждаются в проверке. Проведены детальные измерения протонных химических сдвигов для растворов азотной кислоты при концентрациях более 0,5 мольной доли [62]. Имеющиеся точные данные свидетельствуют о том, что в этой области концентраций в растворах присутствуют небольшие количества тримеров или циклических димеров азотной кислоты. Очень высокая точность измерений в этой работе позволила провести прецизионный анализ ($\pm 0,02\%$) концентрированных растворов азотной кислоты ($> 0,3$ мольных долей). Хеппе и Уайттaker [62] установили, что добавка KNO_3 к безводной HNO_3 приводит к значительному сдвигу сигналов протонов в более слабое поле. Это можно объяснить образованием сольватированного нитрат-иона $(\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3)^-$ с сильной водородной связью между ионами и молекулами растворителя.

Исследовалось также влияние добавки нитрата алюминия (до 1,5 моль/л) на константу диссоциации HNO_3 [65]. При небольших концентрациях соли и кислоты ($< 0,5$ моль/л) полученные результаты трудно интерпретировать, так как идет реакция гидролиза



Результаты, полученные при комнатной температуре, согласуются с теорией, учитывающей общий ионный эффект добавленного нитрат-иона и его конкуренцию с молекулами воды по отношению к иону алюминия. Акстман, Шалер и Меррей [65] предполагают, что первичный солевой эффект отсутствует. При температурах выше 23° нитрат алюминия оказывает еще большее влияние на уменьшение диссоциации азотной кислоты.

Для хлорной кислоты было получено [3, 60] значение термодинамической константы диссоциации, равное 38 моль/л. При умеренных концентрациях диссоциация хлорной кислоты не намного больше, чем азотной, но диссоциация высока даже в очень концентрированных растворах. С помощью метода ЯМР были исследованы также серная [3, 66—68], соляная [3, 60], трифторуксусная [69] (H^1 - и F^{19} -спектры, $K = 1,8$ моль/л), уксусная [3], гептафтормасляная [70] (H^1 - и F^{19} -спектры, $K = 1,1$ моль/л) и иодная [71] ($K = 0,18$ моль/л) кислоты¹⁾. Изучение иодной кислоты представляет особый интерес, так как величина ее термодинамической константы диссоциации

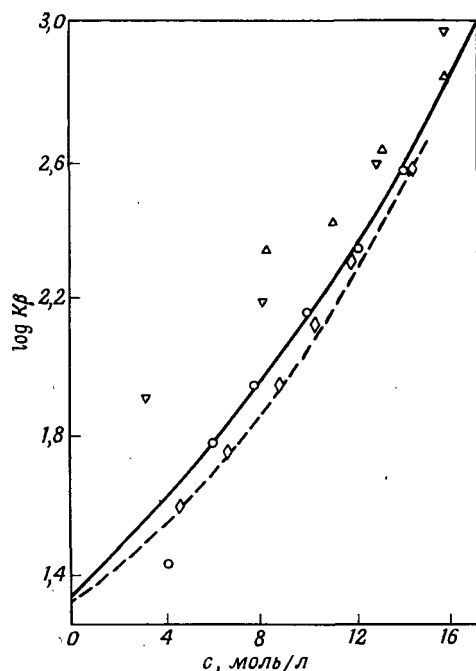


Рис. 9.15. Определение констант диссоциации азотной кислоты по данным различных исследователей [3, 59, 69, 64].

¹⁾ В серии работ [399—405] с помощью ЯМР- F^{19} исследовались водные растворы плавиковой кислоты (системы $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$, $\text{KNF}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{HF} + \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и др.). Расчет функции кислотности и молекулярного состава плавиковой кислоты по данным ЯМР- F^{19} был проведен в работе [406].—Прим. ред.

близка к верхнему пределу той области, в которой можно определять классическими методами достаточно точные значения констант для одновалентных электролитов [72]. В водных растворах полистиролсульфокислоты происходит почти полная диссоциация [73]. Метод ЯМР был использован для определения константы диссоциации соединения, родственного *n*-толуолсульфокислоте (22 ± 3 моль/л при 25°) [74].

Используя апротонные растворители, например жидкий SO₂ [75], можно получить корреляцию между величиной химического сдвига кислотного протона и значениями *pK* растворов кислоты в воде (см. табл. 9.3). С помощью

Таблица 9.3

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ ОТНОСИТЕЛЬНО БЕНЗОЛА
КАК ВНЕШНЕГО СТАНДАРТА ПРИ ЧАСТОТЕ 40 Мгц И ЗНАЧЕНИЯ *pK* ЭТИХ КИСЛОТ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ [75]

Кислота	<i>pK</i>	Концентрация раствора, моль / 1000 г H ₂ O	Исправленные значения химических сдвигов протонов кислот, гц	Кислота	<i>pK</i>	Концентрация раствора, моль / 1000 г H ₂ O	Исправленные значения химических сдвигов протонов кислот, гц
(CH ₃) ₃ CCOOH	5,1	1,46	—152,1	CF ₃ COOH	—0,26	4,70	—128,9
CH ₃ COOH	4,75	2,15	—154,2	CH ₃ SO ₃ H	—0,6	1,71	—126,6
HCOOH	3,68	4,05	—156,2	H ₂ SO ₄	—3	1,03	—83,2
CH ₂ ClCOOH	2,81	0,98	—156,7	HClO ₄ (70%)	—10	2,12	+189
CHCl ₂ COOH	1,30	2,16	—147,3	HBr	—9	18,4	+375
CCl ₃ COOH	0,52	2,19	—143,6	HI	—10		+202

этого метода можно определить константу диссоциации кислоты в воде, измерив только один химический сдвиг. Аномальные химические сдвиги в спектре HBr могут быть вызваны образованием комплекса с SO₂ состава 1 : 1. В растворе жидкого сернистого ангидрида протонный спектр водной хлорной кислоты состоит из одного сигнала, вследствие быстрого обмена между водой и кислотой. Когда концентрация хлорной кислоты превышает 50%, в спектре появляются две линии. По расстоянию между ними была вычислена скорость обмена. Константы скорости равны: $k_{H_2O} = 2,05 \text{ сек}^{-1}$ и $k_{HClO_4} = 15,0 \text{ сек}^{-1}$ для 2,13 м раствора 60%-ной водной хлорной кислоты.

Определение констант диссоциации кислот из спектров ЯМР, обсуждавшееся выше, возможно благодаря тому, что сигнал H₃O⁺ (и OH[—]) сдвинут на 10 м. д. в более слабое поле по сравнению с сигналом воды. Машер [76] объяснил такой большой сдвиг локализацией всего ионного заряда как в H₃O⁺, так и в OH[—] на атоме кислорода.

Таким образом, протоны и их 1s-электроны находятся в электрическом поле $\pm e/r_{OH}^2$, где r_{OH} — межъядерное расстояние O—H, поэтому уменьшение экранирования равно

$$\Delta\sigma = -7,38 \cdot 10^{-19} e^2 / r_{OH}^4.$$

Это может объяснить сдвиг сигналов протонов OH[—] и H₃O⁺ на 10 м. д. в сторону слабых полей.

9.3.3. Образование комплексов

В этом разделе рассматриваются все типы образования комплексов от простой ассоциации и сольватации ионов до образования сильной ковалентной связи. Образование ионной пары выше уже упоминалось, и в дальнейшем примеры такого рода будут рассматриваться более детально.

Химический сдвиг и измерение ширины линий. Ион натрия — удобная модель для изучения образования слабых комплексов, так как Na^{23} является магнитным ядром ($I = \frac{3}{2}$). Относительно слабое взаимодействие можно обнаружить методом ЯМР благодаря тому, что ядро имеет большой магнитный момент и заметный квадрупольный момент. Распределение заряда и, как следствие, распределение электрического поля изолированного иона Na^+ сферически симметрично. Если нарушить эту симметрию, то произойдет уширение линии, поскольку ядерный квадрупольный момент будет взаимодействовать с градиентом асимметричного электрического поля [365] (см. разд. 2.5). И ассоциация ионов, и образование ковалентной связи должны приводить к асимметричному полю. Жардецкий и Вертц [77] измерили ширину линий в спектрах растворов NaF , NaCl , NaBr , NaN_3 , Na_2SO_3 , NaClO_4 , Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , NaOH и не обнаружили никакого различия в химических сдвигах Na^{23} . Эти результаты указывают на то, что очень сильные электрические взаимодействия могут вызвать такое уширение линии, что ее нельзя обнаружить. Поэтому сигнал иона натрия появляется только в том случае, когда его электрическое поле искажается несильно. Перечисленные соединения делятся на два класса:

1) соединения, амплитуда сигнала которых зависит от концентрации, а ширина линии не зависит от нее;

2) соединения, ширина линии которых увеличивается с ростом концентрации, в то время как интенсивность проходит через максимум. К последнему классу относятся гидроокиси, фосфаты, соли окси- и кето-кислот и спиртов. Эффект объясняется образованием слабых комплексов между ионом натрия и анионом. Некоторое уменьшение интенсивности и увеличение ширины линии наблюдалось для растворов с концентрацией, большей 7—8 н., независимо от вида аниона. Максимально концентрированные растворы отражают различные стадии образования ионной пары, так как присутствие четырех или менее молекул воды на ион натрия может препятствовать образованию полной гидратной оболочки.

Острота резонансной линии Na^{23} , видимо, является следствием того, что распределение молекул воды вокруг иона натрия высоко симметрично и (или) что искажение электронной оболочки иона, создаваемое отдельными молекулами воды, быстро усредняется.

Химические сдвиги F^{19} для ряда комплексных фторидов металлов в водном растворе были измерены Конником и Поулсоном [78]. Они определяли химические сдвиги по формуле

$$\delta = [(H/H_{F_2}) - 1] \cdot 10^6, \quad (9.118)$$

где H_{F_2} — напряженность поля, при которой появляется сигнал газообразного фтора, являющегося внешним эталоном, при рабочей частоте 40 Мгц.

В табл. 9.4 приведены химические сдвиги, состав растворов и основные состояния иона фтора, которых можно ожидать на основании расчета по константам образования. В табл. 9.4 наиболее интересно то, что экранирование, создаваемое ионами тория и урана, мало. В некоторых случаях в спектрах наблюдалось больше одной резонансной линии, и это приписывается медленному обмену между различными состояниями, в которых находится фтор. Значение нижнего предела времени обмена включено в таблицу. Значения δ 550 и 552 гц, полученные для титана и цинка, весьма вероятно, обусловлены самим ионом фтора. Никаких простых корреляций между химическими сдвигами и электроотрицательностью иона металла или константой образования комплекса найдено не было. Этот результат находится в противоречии с данным ранее Сайкой и Слехтером [79] (см. разд. 4.6) объяснением корреляции между электроотрицательностью и химическими сдвигами F^{19} в соединениях фтора.

Таблица 9.4

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ РЕЗОНАНСА НА F^{19} ПРИ 40 Мгц
 ДЛЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ
 (ГАЗООБРАЗНЫЙ ФТОР ИСПОЛЬЗОВАЛСЯ В КАЧЕСТВЕ
 ВНЕШНЕГО ЭТАЛОНА) [78]

Основные состояния ионов фтора	Состав растворов	δ , гц	Минимальное время обмена, сек
ThF^{3+}	1,0 М $Th(NO_3)_4$, 0,5 М NaF	336	
UO_2F^+	2,0 М $UO_2(NO_3)_2$, 2,0 М NaF	395	
$UO_2F_2?$	1,3 М $UO_2(NO_3)_2$, 2,6 М NaF	401	
SnF^+ , $SnF_2?$	0,8 М $SnCl_2$, 1 М NaF, 0,3 М HF	527 ^a , 588	$7 \cdot 10^{-5}$
F^-	Разб. NaF или KF	547,7	
AgF , F^-	1 М $AgNO_3$, 1 М NaF	550	
SiF_6^{2-}	Насыщ. $(NH_4)_2SiF_6$	557,3	
$TiF_n^{(4-n)+}$, $F^-?$	Насыщ. K_2TiF_6	573, 550	$2 \cdot 10^{-4}$
ZnF^+ , F^-	Насыщ. ZnF_2	579, 552 ^a	$2 \cdot 10^{-4}$
AlF_2^+ , AlF^{2+}	2 М $Al(NO_3)_3$, 2 М NaF	588, 588,8 ^a	$5 \cdot 10^{-3}$

^a Отмечены более интенсивные сигналы.

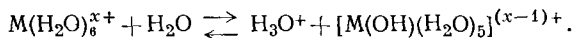
Более детальные измерения с помощью метода резонанса F^{19} были проведены для комплексов фтористого алюминия в водном растворе [55, 80]. Слияние в одну линию резонансных сигналов AlF_2^+ и AlF^{2+} при высоких концентрациях добавленной соли, вероятно, обусловлено несколько большим электролитическим влиянием на резонанс AlF_2^+ , чем на резонанс AlF^{2+} ; считается, что увеличение скорости обмена ионами фтора менее вероятно. Ионы натрия и калия при низких концентрациях ведут себя по-разному и вызывают эффекты, противоположные по знаку. Это можно объяснить тем, что ионы натрия образуют ковалентный комплекс с ионами фтора, тогда как ионы калия отделены от последних оболочкой молекул воды (образование ионной пары, разделенной растворителем). Уменьшение содержания воды при больших концентрациях вызывает переход ионной пары K^+F^- в контактную ионную пару, что приводит к положительному химическому сдвигу. Химические сдвиги F^{19} для иона фтора в воде и других растворителях сравнивали с химическими сдвигами Cs^{133} [81]. Было установлено, что химические сдвиги F^{19} зависят от природы добавленных анионов и катионов, а химические сдвиги Cs^{133} зависят только от природы добавленных анионов. Эти эффекты были приписаны случайному присутствию контактных ионных пар, из-за возбужденных состояний которых увеличивается парамагнитная циркуляция и вследствие этого меняются химические сдвиги. Расхождение между результатами для этих двух ионов, возможно, обусловлено электронодонорной силой аниона фтора.

Опубликовано несколько статей, посвященных изучению ассоциации ионов одновалентного и трехвалентного таллия с анионами в водных растворах [82—85]. В этих работах использовали резонанс ядер Tl^{203} и Tl^{205} . Линия поглощения довольно широка, поэтому применяли метод широких линий. Величина химических сдвигов резонансных сигналов ионов трехвалентного таллия в присутствии ионов хлора и брома подтверждает образование комплексных ионов в несколько стадий [84], что совпадает с данными по реакциям электроинного обмена Tl^{3+} с Tl^+ [86] и с Hg^+ [87].

Для Tl^+ , $TlCl_4^-$ и $TlCl_6^{3-}$ наблюдали разные химические сдвиги. Было показано, что ион Tl^+ по сравнению с Tl^{3+} имеет гораздо меньшую тенденцию к образованию сильных комплексов. Это подтверждается нелинейным изме-

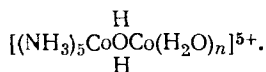
нением химического сдвига в зависимости от концентрации аниона для растворов с небольшой концентрацией гидроокиси, фторида, ацетата, формиата, нитрата и перхлората одновалентного таллия. Для более концентрированных растворов существует линейная зависимость между химическими сдвигами и концентрацией, что объясняется взаимодействием ионных пар и добавленного электролита. Добавляя парамагнитный анион, можно выявить, насколько связь между двумя ионами является ковалентной. Гассер и Ричардс [85] пользовались этой методикой для изучения водных растворов иона одновалентного таллия, добавляя ионы феррицианида. Заметная ковалентность связи между двумя ионами должна вызывать некоторое распаривание электронов в ионе таллия и приводить, таким образом, к уменьшению диамагнитного экранирования ядра. Химические сдвиги в спектре таллиевого резонанса в этом случае приблизительно в 20 раз больше сдвигов для простых диамагнитных анионов, но они недостаточно велики, чтобы их можно было рассматривать как доказательство существования ковалентной связи. Измерение времени спин-решеточной релаксации T_1 для этих растворов приводит к тому же выводу. Проведено несколько работ по исследованию методом ЯМР стабильных комплексов, главным образом Co^{3+} [88—91].

Одним из наиболее интересных применений спектроскопии ЯМР является изучение гидратации катионов. Акстман [92] измерил химические сдвиги в спектрах протонного резонанса для ряда нитратов металлов, растворенных в воде. Химические сдвиги для ионов Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Th^{4+} , Zn^{2+} и ZrO^{2+} хорошо коррелируются со значениями pK для равновесия



Для ионов UO_2^{2+} , Pb^{2+} и Al^{3+} эта корреляция не наблюдается. Это наводит на мысль, что, с одной стороны, первая группа катионов имеет тенденцию к образованию простых ион-дипольных комплексов и, с другой стороны, что во второй группе связи носят частично ковалентный характер. Кроме того, причиной аномального поведения иона Pb^{2+} может быть его координационное число, равное 3 или 4, а не 6 [93]. Акстман установил, что результаты измерений химического сдвига и значений pK могут служить показателем полного или частичного участия электростатического связывания в силах сольватации. Джексон, Лемонс и Туб [94] использовали другой метод; они измеряли химические сдвиги в резонансных спектрах O^{17} водных растворов, обогащенных этим изотопом. Преимущество этого метода заключается в большей величине химических сдвигов по сравнению с протонными. Для проверки этого метода был выбран ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, поскольку для него известно число ковалентно связанных молекул воды и, кроме того, скорость обмена этих молекул с молекулами воды растворителя невелика ($t_{\frac{1}{2}} \approx 28$ час при 25°) [95]. В спектре O^{17}

наблюдались два разных сигнала: от катиона и от растворителя, первый сигнал находился в более сильном поле. Добавка перхлората кобальта не влияет на величину химических сдвигов в спектре $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, но вызывает некоторое уширение резонансного сигнала O^{17} , что, возможно, обусловлено образованием небольшого количества двухъядерных структур, таких, как



Резонансные спектры O^{17} были измерены также для растворов нитратов или перхлоратов H^+ , Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} и Bi^{3+} в D_2O , обогащенной изотопом O^{17} . Гидролиз катионов подавляется добавкой хлорной или азотной кислот. В спектре в этом случае наблюдается только один сигнал. Однако добавка парамагнитного иона Co^{2+} приводит к тому, что гидратная вода становится отличной от молекул воды растворителя, резонансный сигнал которого сдвигается вследствие парамагнетизма, в то время

как сигнал катиона не меняет положения. Этот эффект был замечен для ионов Bi^{2+} , Ga^{3+} и Al^{3+} . В спектрах остальных ионов есть только один сигнал от ядер O^{17} воды, существенно сдвинутый относительно своего положения в отсутствие Co^{2+} . Отсюда можно сделать вывод, что характеристическое время обмена молекулами воды между растворителем и гидратной оболочкой для первых трех ионов больше 10^{-4} сек и меньше этого значения для других катионов. Результаты, полученные для Al^{3+} , согласуются с описанными выше наблюдениями для ионов, которые указывают на ковалентное связывание, а также с данными по изотопному обмену [96], которые показывают, что характеристическое время обмена превышает 0,05 сек. Используя растворы в воде, более сильно обогащенной изотопом O^{17} , можно определить координационные числа гидратированных ионов. Конник и Фиат [350] значительно увеличили отношение сигнала к шуму для резонансного сигнала O^{17} , используя воду с 11,48%-ным содержанием изотопа O^{17} (рабочая частота прибора 5,415 Мгц). Они нашли, что координационные числа Al^{3+} и Be^{2+} равны $45,9 \pm 0,2$ и $4,2 \pm 0,2$ соответственно.

Джексон, Лемонс и Таубе [338] обнаружили, что ион Cr^{2+} вызывает сдвиг резонансного сигнала O^{17} иона ClO_4^- в слабое поле, помимо ожидаемого в этом направлении сдвига сигнала воды. Были получены доказательства преимущественного замещения молекул воды, занимающих аксиальные положения в первой координационной сфере иона Cr^{2+} , ионами ClO_4^- .

Очень эффективным методом изучения сольватации ионов или вообще обмена лигандов является измерение времен релаксации. Время релаксации обычно определяют с помощью импульсного метода (см. разд. 2.12.3). Ниже мы рассмотрим работы по измерению ширины линий с помощью спектрометров высокого разрешения, а затем выводы из результатов, полученных с помощью импульсных методов ¹⁾.

Результаты, полученные методом измерения ширины линий в спектрах ЯМР высокого разрешения. Пирсон и сотр. [97] измеряли ширину линии $\Delta\nu$ непосредственно по осциллографической записи и вычисляли по этим значениям время поперечной релаксации, используя соотношение $T_2 = (\pi\Delta\nu)^{-1}$.

Магнитные ядра в парамагнитных ионах в двух отношениях отличаются от других ядер в растворе. Во-первых, на них действует гораздо более сильное локальное магнитное поле, создаваемое ионом, и поэтому релаксация является более полной. Во-вторых, молекулы, окружающие их (молекулы растворителя или другие лиганды), гораздо менее способны к обмену с другими молекулами в растворе. Метод измерения скоростей обмена заключается в следующем [98, 102]. Рассмотрим в качестве примера воду. Ширина сигнала и его интенсивность зависят от ряда констант скорости первого порядка. Это константа скорости обмена τ_B^{-1} , константа скорости релаксации ядер водорода в координированных молекулах воды T_{2B}^{-1} и соответствующая константа для свободных молекул воды T_{2A}^{-1} . Оказывают влияние также несколько других зависимых переменных: время электронно-спиновой релаксации τ_s , время дипольной корреляции вращающегося гидратированного иона и частота приложенного радиочастотного поля. Если $T_{2B} > \tau_B$, то лишь небольшое число протонов подвергается влиянию парамагнитного иона в течение времени, пока устанавливается намагничивание. Высокая скорость обмена и малая скорость релаксации приводят к тому, что влияние на каждый протон невелико. Пирсон и сотрудники, используя метод Мак-Коннела [8] (см. разд. 9.1), провели математический анализ для системы магнитных ядер, имеющих три разных окружения. Обозначим через А, В и С диамагнитный ион, парамагнитный ион, обладающий одним неспаренным электроном со спином по полю, и парамагнитный ион со спином неспаренного электрона, направленным против поля. Предположим,

¹⁾ О протонной релаксации в водных растворах диамагнитных солей см. работы [407—410], в растворах парамагнитных солей — [411—413]. — Прим. ред.

что исследуется разбавленный раствор и происходит быстрый спиновый обмен электронов. Тогда экспериментальная ширина (T_2^{-1}) линии, не имеющей сдвига относительно сигнала в чистом растворителе, равна

$$T_2^{-1} = T_{2A}^{-1} + P_B / (T_{2B} + \tau_B), \quad (9.119)$$

где P_B — мольная доля молекул воды, координированных на парамагнитном ионе, равная $6C/55$ для координационного числа 6 и концентрации ионов C (моль/л). Из уравнения следует, что относительные значения времени жизни обмена τ_B и времени парамагнитной релаксации T_{2B} определяют эффект, создаваемый парамагнитным ионом.

Если $\tau_B \gg T_{2B}$, то основную роль играет скорость обмена и ширина линии определяется выражением

$$T_2^{-1} = T_{2A}^{-1} + \tau_B^{-1} = \tau_{2A}^{-1} + P_B \tau_B^{-1}. \quad (9.120)$$

Если $T_{2B} \gg \tau_B$, то главное влияние оказывает релаксация и T_2 определяется выражением

$$T_2^{-1} = T_{2A}^{-1} + P_B T_{2B}^{-1}. \quad (9.121)$$

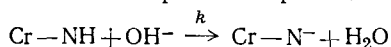
Величина времени релаксации T_{2A} для ядра в диамагнитном окружении (объем растворителя) не равна времени релаксации для чистой воды, так как диполь-дипольное взаимодействие оказывает влияние через несколько оболочек молекул воды, окружающих ион. Зависимость от концентрации можно представить в виде

$$T_{2A}^{-1} = T_{20}^{-1} + P_B T_{2'A}^{-1}, \quad (9.122)$$

где T_{20} и $T_{2'A}$ — соответственно время спин-спиновой релаксации для чистой воды и время релаксации для второй и следующих оболочек молекул воды. Поскольку T_{2B}^{-1} приблизительно в 10 раз больше $T_{2'A}^{-1}$, то T_{2A}^{-1} можно определять без больших погрешностей. Какой процесс — обмена или релаксации — преобладает, можно определить экспериментально несколькими путями. Если главную роль играет химический обмен, добавка других реагентов должна влиять на его скорость. Другой метод основан на изучении температурной зависимости T_2 . С увеличением температуры τ_B будет уменьшаться, так как оно связано с тепловой активацией следующим соотношением:

$$\tau_B^{-1} \propto \exp(-\Delta H/RT), \quad (9.123)$$

где ΔH — теплота активации. И наоборот, величина T_{2B} будет увеличиваться с повышением температуры [102], если корреляцию определяет молекулярное вращение, но она будет незначительно уменьшаться, если корреляция определяется электронным спиновым обменом. Экспериментальные трудности возникают в связи с тем, что ΔH обычно небольшая величина. Пирсон и сотрудники использовали такой подход для определения ширины линии резонансных сигналов растворов ряда комплексов Cr^{3+} при разных значениях кислотности среды. Константа скорости k реакции протонного обмена



была рассчитана в предположении, что она обуславливает все уширение линии в сильно щелочном растворе. В табл. 9.5 приводятся некоторые данные, полученные с помощью уравнения

$$\tau_B^{-1} = k [\text{OH}^-]. \quad (9.124)$$

Значения T_{2A} были определены из результатов, полученных для кислых растворов, где обмен ничтожно мал. Для изучения были выбраны $\text{Cr}(\text{en})_3(\text{ClO}_4)_3$ (en — этилендиамин), $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ и $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$, поскольку раньше для них были проведены измерения

Таблица 9.5

СКОРОСТЬ ПРОТОННОГО ОБМЕНА В ГРУППЕ N — H
ДЛЯ $\text{Cr}(\text{en})_3(\text{ClO}_4)_3$ В ВОДЕ ПРИ 25°

[ОН-]	T_2 , сек	T_B , сек	k , $(\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
pH 2,5	0,040		
pH 6,1	0,044		
pH 9,5	0,043		
pH 9,8	0,030	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^2$
0,0044	0,024	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^6$
0,022	0,0090	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^6$
0,044	0,0052	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^6$
0,044	0,0066	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^6$

при малых pH [103], когда скорости обмена достаточно малы и их можно определить обычными методами. Было получено хорошее совпадение результатов: например, для $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$ константа скорости обмена, определенная другим методом, равна $2,3 \cdot 10^6 (\text{моль/л})^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$. Однако значения теплоты активации, полученные с помощью метода ЯМР, не согласуются со значениями, полученными другими методами. Это связано, видимо, с какими-то особыми эффектами при ЯМР-измерениях.

Пирсон и сотрудники получили данные о поведении некоторых парамагнитных ионов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} и Gd^{3+}) в метанольном растворе с добавкой соляной кислоты. Наблюдая сигналы поглощения групп CH_3 и OH в протонном спектре, они нашли, что константы скорости обмена, рассчитанные по полученным данным для той и другой группы, почти одинаковы. Очевидно, найденное значение t_B в случае Ni^{2+} , Cu^{2+} и, возможно, Fe^{3+} показывает, что можно определить скорость обмена молекул метанола. Сравнение с результатами, полученными для водных растворов этих ионов [99, 104, 105], показывает, что скорость обмена метанола гораздо меньше, чем молекул воды, как и следовало ожидать. Для растворов в этаноле не удалось получить столь же определенных результатов, но в общем случае обмен молекул этанола идет более быстро, чем для метанола. Кстати, следует заметить, что измерение ширины сигналов парамагнитных ионов в спектре электронного парамагнитного резонанса может дать ценную информацию о симметрии электрического поля, создаваемого группами, которые образуют комплекс [106].

Для расчета T_2 Конник и сотр. [100, 101] измеряли ширину линии в резонансном спектре O^{17} ; они определяли также значение T_1 . Для измерений были использованы водные растворы ионов Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} в 0,1 М HClO_4 (вода, обогащенная изотопом O^{17}). Были найдены скорости обмена (и соответствующие термодинамические величины) молекулами воды между массой раствора и первой координационной сферой парамагнитных катионов [101].

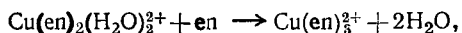
При 25° скорости обмена равны: $3,1 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ (для иона Mn^{2+}); $1,0 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ для экваториального и $2 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ для аксиального положений иона Cu^{2+} ; $2,7 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ (для иона Ni^{2+}); $1,13 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ (для Co^{2+}) и $3,2 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ (для иона Fe^{2+}). Две разные скорости обмена для иона меди можно объяснить существованием искаженных октаэдрических гидратных оболочек.

Для изучения обмена молекул NH_3 с ионом $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ было использовано уширение линий в резонансных спектрах N^{14} для растворов в воде и жидком NH_3 [343]. При обмене в воде реакция имеет первый порядок по комплексу; энтальпия и энтропия активации равны $9,5 \pm 1,1 \text{ ккал/моль}$

и -5 ± 4 ккал/моль·град соответственно. Скорость обмена в безводном аммиаке при 25° почти такая же, а энергетические характеристики следующие: $\Delta H^* = 10 \pm 1$ ккал/моль и $\Delta S^* = -3 \pm 4$ ккал/моль·град.

Результаты, полученные с помощью импульсных методов. Как отмечалось в разд. 2.5.1, небольшая концентрация парамагнитных ионов, растворенных в воде, вызывает значительное уменьшение времени спин-решеточной релаксации T_1 для протонов. Таким образом, по величине времени релаксации T_1 можно судить о присутствии парамагнитных ионов в воде или другом растворителе, содержащем соответствующие магнитные ядра. Наиболее удобным методом измерения T_1 является импульсный метод (см. разд. 2.12.3). Одним из первых применений этого метода было изучение скорости восстановления иона Eu^{3+} цинком в водном растворе [107]. Большая часть измерений T_1 и T_2 для парамагнитных растворов сделана для детального подтверждения современных теорий релаксации протонов или получения информации об электронной структуре центрального иона металла из значения его эффективного магнитного момента. Примерами таких ионов служат Fe^{2+} [108], Fe^{3+} [109], Co^{2+} [110], Nd^{3+} [110], Cr^{3+} [110], Cu^{2+} [111], Gd^{3+} [102], Ni^{2+} [112] и Mn^{2+} [112].

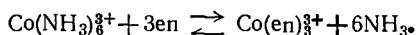
Для водных растворов этих ионов отношение $T_1 : T_2$ близко к единице, исключение составляет ион Mn^{2+} , у которого $T_1 : T_2 \approx 10$ для протонного резонанса на частоте 40 Мгц. Кинг и Дэвидсон [113] отмечают, что при добавлении этилендиаминтетраацетата или нитрилтриацетата T_2 увеличивается и отношение $T_1 : T_2$ становится близким к 1. Результаты, полученные для ионов марганца в воде, показывают, что иногда температурная зависимость T_1 и T_2 дает информацию о гидратации парамагнитных ионов. По данным для гидратированного иона Mn^{2+} Бернхейм и сотр. [102] нашли, что энергия активации для механизма дипольной релаксации равна 5,5 ккал/моль, а для механизма химического обмена 8,4 ккал/моль. По этим результатам нельзя однозначно решить, участвуют ли в обмене только протоны или молекулы воды в целом. Но небольшая величина теплоты активации (8,4 ккал/моль) позволяет предположить, что при обмене происходит главным образом перенос протона. В случае водных растворов Cu^{2+} , Co^{2+} или Gd^{3+} вклад химического обмена в величину T_1 и T_2 крайне мал, поэтому можно определить только энергии активации дипольной релаксации, равные 2,7, 1,45 и 2,4 ккал/моль соответственно. Добавка целого ряда простых анионов к ионам двухвалентной меди в растворе не приводит к каким-либо существенным изменениям; но добавка этилендиамина (en) или 2,2'-дипиридила вызывает значительное изменение T_1 и T_2 [114]. Из данных, полученных для реакции



была найдена константа скорости первого порядка, равная $2,4 \cdot 10^7$ (моль/л) $^{-1}$ ·сек $^{-1}$ при 27° . Измеряя T_1 и T_2 при различных температурах [115], получили величину теплоты активации (4,5 ккал/моль). Для эффективных барьеров вращения ионов $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Cu(en)}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и $\text{Cu(en)}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ были получены значения 5,1, 4,5 и 3,9 ккал/моль соответственно.

Определение времени спин-решеточной релаксации [116] водных растворов комплексов трехвалентного хрома, не способных к замещению, показало, что ионы, способные к сильному взаимодействию с молекулами воды (если они либо имеют протоны, способные к обмену, как, например, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, либо принимают участие в образовании водородной связи с растворителем, как, например, $(\text{CrF}_6)^{3-}$, имеют наименьшие времена спин-решеточной релаксации. Возрастание T_1 происходит в такой последовательности: $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, CrF_6^{3-} , $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, Cr(en)_3^{3+} и Cr(CN)_6^{3-} . Значение, полученное для $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$, зависит от предварительной термической обработки раствора [117].

Гассер и Ричардс [91] добавляли этилендиамин к водному раствору иона $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ и наблюдали обмен лигандов в соответствии с уравнением

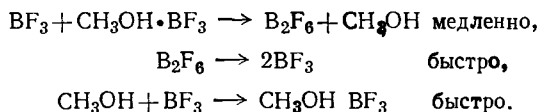


Спектры низкого разрешения Co^{59} состоят из двух отдельных сигналов, соответствующих существованию Co^{3+} в двух неэквивалентных окружениях. Процесс обмена идет достаточно медленно, и при добавлении этилендиамина в раствор можно наблюдать увеличение интенсивности одной линии за счет уменьшения интенсивности другой. Для полной теплоты активации обмена получено значение 22 ± 2 ккал/моль. Первый порядок реакции говорит о том, что стадией, определяющей скорость, является первая реакция замещения и что последующие реакции замещения протекают быстро. В Co^{59} -резонансном спектре водного раствора кобальтинитрита натрия имеются два сигнала, один из которых относится к нитритной форме комплекса и продукту гидролиза, а другой — к нитроизомеру. Изменение энтальпии, обусловленное изомерией, составляет 8 ± 1 ккал/моль.

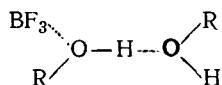
Продукты присоединения. Метод ЯМР оказался очень эффективным при изучении образования комплексов между сильно акцепторной молекулой BF_3 и донорными молекулами, содержащими кислород [118, 121, 361, 362].

Спектр ядерного магнитного резонанса на ядрах F^{19} жидкой смеси трехфтористого бора и двух донорных соединений, например метанола и этанола, при достаточно низкой температуре состоит из двух сигналов. Измерение площадей этих сигналов показывает, что между двумя донорами и соответствующими им комплексами устанавливаются обратимые равновесия, следовательно, можно вычислить константы равновесия для соответствующих концентраций. Протонные спектры дают аналогичные результаты. Полученные данные показывают, что сродство трехфтористого бора к молекулам растворителя уменьшается в следующем порядке: вода, метанол, этанол, *n*-пропанол и *n*-бутанол [118, 119]. При повышении температуры до 50° два сигнала в спектре сливаются вследствие быстрого обмена между донорными молекулами [119].

Скорость обмена зависит от концентрации трехфтористого бора. Можно представить следующий механизм обмена:



Изучая протонные спектры этих продуктов присоединения, Диль [120] установил, что в растворах существуют агрегаты, содержащие больше одной молекулы спирта, возможно следующей структуры:

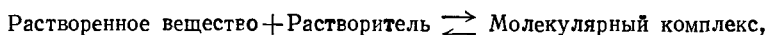


Вторая молекула спирта удерживается с помощью водородной связи. Диль наблюдал также более ярко выраженные изменения химических сдвигов в спектрах F^{19} для комплексов трехфтористого бора со спиртами, диэтиловым эфиром, водой и уксусной кислотой. Измеряя ширину сигналов, он вычислил времена химического обмена и рассчитал по ним значение теплоты активации ($7,3 \pm 1$ ккал/моль) для обмена BF_3 между метанолом и этанолом. Спектры F^{19} для системы BF_3 — вода (концентрация BF_3 менялась в интервале 0,5—11 моль/л) доказывают существование соединений HBF_4 , HBF_3OH , $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$ и $\text{HBF}(\text{OH})_3$.

Можно ожидать, что изучение методом ЯМР будет плодотворным и для других донорных молекул, таких, как кетоны, карбоновые кислоты, ангидри-

ды, а также для донорных соединений, содержащих азот, если с помощью метода двойного резонанса (см. разд. 6.8) избежать влияния на спектр квадрупольного момента ядра азота. Хэпп [122] изучал ассоциацию пиррола с пиридином с помощью протонных спектров на рабочей частоте 40 Мгц, одновременно насыщая ядра азота на частоте 2,9 Мгц. При добавлении пиридина мультиплетный сигнал NH-группы пиррола сильно сдвигается в более слабое поле, что служит доказательством образования связи $N-H \cdots N$. Изменение энтальпии, обусловленное установлением равновесия, равно $-4,3$ ккал/моль.

Ароматические комплексы. С образованием этих комплексов всегда сталкиваются в спектроскопии ЯМР, когда растворяют полярное вещество в ароматическом растворителе. Водородная связь является фактором, определяющим степень взаимодействия растворитель — растворенное вещество [123]. Однако, несомненно, помимо этого взаимодействия существует особое слабое взаимодействие между растворителем и растворенным веществом [123, 127]. Присутствие молекулярных комплексов, образующихся вследствие быстро устанавливающегося равновесия



означает, что в спектре ЯМР химические сдвиги магнитных ядер растворителя должны зависеть не только от концентрации, но и от температуры. Последний эффект был детально изучен Хаттоном и Шнейдером [127]. Высказано предположение, что в комплексах, образующихся между полярным соединением и неполярными ароматическими углеводородами, протоны растворенного соединения локализуются выше плоскости кольца около оси симметрии¹⁾.

Это явление обсуждается более подробно в разд. 3.10 и 10.39 под общим названием «влияние растворителя».

Небольшая работа [128] посвящена изучению комплексов гидратированного иона серебра с циклогексеном, *цис*-бутеном-2, бензолом и толуолом. Олефины образуют с ионом серебра лишь один устойчивый комплекс в соотношении 1 : 1. Очевидно, в системе ароматическое соединение — серебро происходит быстрый обмен, так как во всех протонных спектрах есть только один сигнал от ароматических протонов. Образуются главным образом комплексы в соотношении 1 : 1, есть также комплексы состава 1 : 2²⁾.

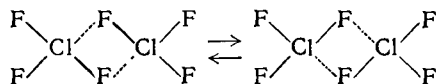
9.3.4. Различные реакции переноса атомов и групп

Самая большая группа соединений, в которых происходят процессы подобного рода, это неорганические фториды, исследование которых методом ЯМР особенно удобно. Первая работа в этом направлении выполнена Муттертисом и Филлипсом [129], которые наблюдали температурную зависимость спектра F^{19} для трифторидов хлора, брома и пентафторидов брома и иода. Спектр неочищенного ClF_3 состоит из одного довольно широкого сигнала, мало меняющегося при изменении температуры. На основании C_{2v} -симметрии этой молекулы [130, 131] можно ожидать, что в наблюдаемом спектре должны проявиться два типа неэквивалентных атомов фтора, и поэтому спектр должен состоять из дублета и триплета, если рабочая частота прибора 40 Мгц и выше [366]. Тщательно очистив вещество от фторсодержащих примесей, удалось наблюдать этот тип спектра при температуре -60° . При повышении температуры в спектре проявляются особенности, характерные для процессов быстрого обмена; так, при 60° в спектре ЯМР наблюдается только один широ-

¹⁾ Влияние комплексообразования на химические сдвиги протонов в системах бензол — малеиновый ангидрид и бензол — хлороформ рассмотрено в работе [424]. — Прим. ред.

²⁾ Комплекс мезитилена с бромистым алюминием и бромистым водородом исследовался в работах [414, 415]. — Прим. ред.

кий сигнал, изменяющийся при изменении концентрации. Время жизни ядра фтора в одном из неэквивалентных положений $2,4 \cdot 10^{-5}$ сек при температуре 60° , а теплота активации составляет $4,8$ ккал/моль. Спектр F^{19} -резонанса BF_3 отличается от спектра ClF_3 тем, что в нем при температуре выше температуры плавления ($8,8^\circ$) существует только один острый сигнал, причем уширения линии обнаружить не удается. Как полагают, это обусловлено тем, что энергия активации ниже, чем для ClF_3 . Поскольку было установлено существование ассоциации галогеногалогенидов [132, 134], можно предположить следующий механизм обмена:



Хэймер [135], однако, высказал сомнение в достоверности этих результатов. Он показал, что более тщательная очистка ClF_3 от примесей HF приводит к повышению температуры, соответствующей уширению сигнала. Кроме того, точное значение температуры, при которой исчезает мультиплетное расщепление, меняется от образца к образцу. Возможно, если в соединении нет примеси HF , обмен между молекулами вообще не происходит или если он все же имеет место, то теплота активации значительно больше $4,8$ ккал/моль. Муттертис и Филлипс [129] с помощью метода ЯМР получили также доказательства существования обмена фтором и для пентафторидов брома и иода и вычислили энтальпию активации для последнего соединения. Эти авторы провели аналогичные исследования для широкого круга неорганических фторидов [136]. Они показали, что спектры всех фторидов, имеющих тетраэдрическую или октаэдрическую симметрию, довольно нечувствительны к примесям соединений фтора, чего нельзя сказать о фторидах с низкой симметрией. Спектр четырехфтористой серы, имеющей симметрию C_{2v} , свидетельствует о протекании обмена. Изменение этого спектра в зависимости от температуры иллюстрируется рис. 9.16. Оказывается, обмен атомами фтора происходит между двумя неэквивалентными положениями псевдотригональной бипирамиды. Вычисленная теплота активации этого процесса равна $4,5 \pm 0,8$ ккал/моль, что хорошо согласуется с полученными ранее значениями [137]. Было высказано также предположение, что обмен осуществляется через димерную структуру. Неподделенная пара p -электронов занимает одно из координационных положений.

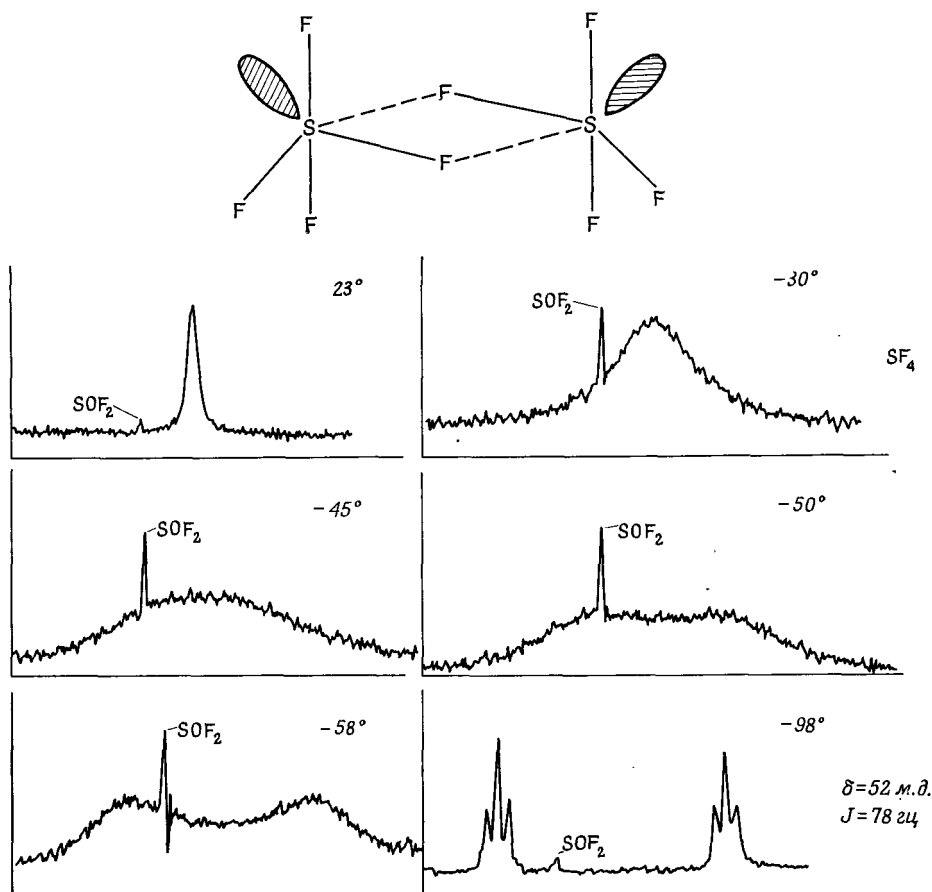
Аналогичная картина была получена для тетрафторселена, в то время как спектр тетрафтортеллура даже при температуре ниже -100° состоит из одного острого синглета. Скорость обмена убывает в следующем порядке: $SF_4 < SeF_4 < TeF_4$. В этом же порядке возрастает ассоциация молекул, о чем можно судить по температурам плавления и кипения. Получены также некоторые доказательства существования обмена между F^- и SiF_6^{2-} при кислотном катализе ¹⁾.

Майерс [138] использовал квадрупольное уширение резонансной линии I^{127} спектра иодид-иона, вызванное присутствием молекул иода, для изучения кинетики равновесия иодид-с трииодид-ионом. В водном растворе иодид-ион испытывает сильный квадрупольный импульс, так как между ним и молекулой иода происходит химическая реакция; сферически симметричное распределение заряда в трииодид-ионе отсутствует. Квадрупольное взаимодействие в молекуле иода и трииодид-ионе настолько сильно, что в спектре I^{127} не удается обнаружить сигналы из-за уширения.

Исходя из простого равновесия

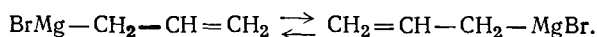


¹⁾ Концентрационная зависимость химических сдвигов F^{19} в растворах кремнефторидов исследована в работе [416].— *Прим. ред.*



Р и с. 9.16. Температурная зависимость спектра ядерного магнитного F^{19} -резонанса (30 Мгц) четырехфтористой серы [136].

константы скорости прямой и обратной реакций при 35° равны $(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^{10} \text{ (моль/л)}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $(7,6 \pm 0,8) \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$. Первая константа скорости — одна из самых больших среди констант реакций в водном растворе, включающих нейтральные молекулы. Тем не менее время жизни иодид-иона имеет величину порядка многих микросекунд. Теплота активации должна быть небольшой, поскольку скорость реакции приближается к частоте столкновений. Интересной системой, в которой происходит обмен, является бромистый аллилмагниевый, в котором осуществляется перемещение связей внутри молекулы [139]. Спектр протонного резонанса этого соединения имеет более простой вид, чем обычно наблюдаемые спектры аллильных соединений, что обусловлено слиянием сигналов атомов водорода в положениях 1 и 3. В результате получается спектр типа AX_4 . Спектр можно интерпретировать, если принять, что осуществляется равновесие ($t_{1/2} \leq 0,001 \text{ сек}$)



Другие аллильные реагенты Гриньяра ведут себя аналогичным образом [140]¹⁾.

¹⁾ Обменная реакция такого типа была обнаружена при повышенных температурах в триаллилборе [417], его пиридинате и аллилборапиролептане [418].— Прим. ред.

Триалкилалюминиевые соединения существуют в виде димеров благодаря образованию двух мостиков $\text{Al} \cdots \text{C} \cdots \text{Al}$. Примерно при -75° в спектре триметилалюминия наблюдаются два резонансных сигнала [141, 142] от мостиковых и внешних метильных групп. При -20° основное время жизни конфигурации составляет $3 \cdot 10^{-3}$ сек. В смеси триметилалюминия с триизобутилалюминием происходит обмен алкильными группами [143]. Получающиеся в результате смешанные алкильные соединения сильно ассоциированы в димеры посредством мостиковых метильных групп. Зная зависимость химических сдвигов от концентраций, Гофман [143] нашел значения τ для мостиковых и концевых метильных групп (9,69 м. д. и 10,59 м. д. соответственно). При

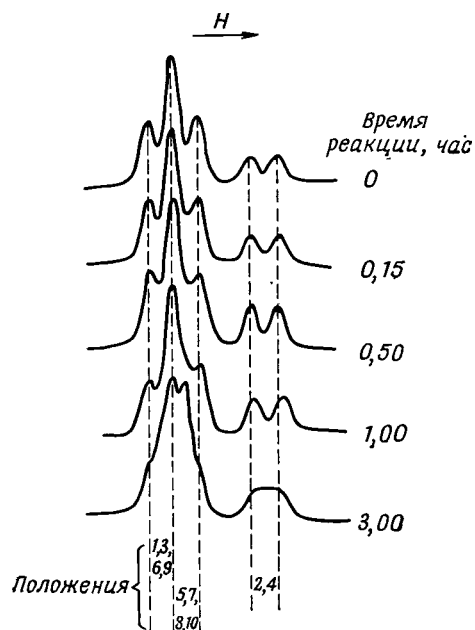


Рис. 9.17. Изменение спектра ЯМР- B^{11} раствора декаборана в D_2O со временем [149].

увеличении концентрации триизобутилалюминия достигается такое состояние, когда в димере имеется лишь одна метильная группа. В этом случае структура имеет следующий вид:

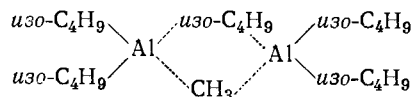
Гофман исследовал также реакции обмена между $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{H}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$ -*трет* и $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

В конце этого раздела рассмотрим также медленные процессы обмена, которые позволяют наблюдать в спектре ЯМР отдельные сигналы для состояний, участвующих в обмене.

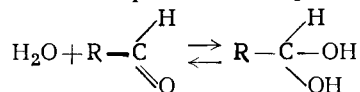
Если смешать BF_3 , BCl_3 , BBr_3 и BI_3 , то между всеми возможными состояниями галогенидов быстро установится равновесие [144, 367]. Быстрое диспропорционирование до BX_3 препятствует выделению смешанных галогенидов

бора, но в резонансном спектре F^{19} наблюдается сигнал нового соединения BBrClF [144]; его химический сдвиг был измерен (см. разд. 11.19.1). С помощью спектра ЯМР Sn^{119} было обнаружено [145] образование промежуточных несимметричных соединений в смесях SnCl_4 , SnBr_4 и SnI_4 (см. разд. 12.8.2). Коски, Кауфман и Лаутербур [146], изучая дейтерообмен между дибораном и пентабораном, проводили исследование с помощью ИК-спектроскопии [147], масс-спектрометрии [148] и спектроскопии протонного резонанса. Обмен дейтерием между B_2D_6 и B_5H_9 изучали методом ЯМР спустя несколько часов после того, как в смеси соединений устанавливалось равновесие. Обмен происходил главным образом с атомами водорода в концевых положениях пентаборана. Скорость обмена с внутренними атомами водорода составляет только 10% скорости обмена с основными концевыми атомами. Мостиковые атомы водорода в пентаборане не принимают участия в обмене. Аналогичное исследование было проведено по дейтерированию декаборана тяжелой водой [149]. При этом подтвердились результаты более ранней работы [150]: сначала происходил быстрый обмен дейтерия с водородом в мостиковых группах, а после его завершения шел более медленный обмен в концевых группах.

На рис. 9.17 показан B^{11} -спектр декаборана в различные моменты времени. Дейтерирование концевых групп становится заметным после большого периода времени. Протонный спектр показывает, что дейтерирование мости-



ковых групп происходит быстрее, чем концевых. Метод ЯМР применялся также для изучения хорошо известной реакции гидратации альдегидов [151]



К ацетальдегиду, пропионовому альдегиду и изомасляному альдегиду добавляли D_2O или H_2O . Протонный спектр чистого ацетальдегида состоит из квартета с химическим сдвигом $-4,3$ м. д. (в слабом поле относительно воды как внешнего эталона) и дублета с химическим сдвигом $4,1$ м. д. (в более высоком поле относительно того же эталона). Добавка D_2O приводит к появлению двух новых линий с химическими сдвигами $0,7$ м. д. и $5,0$ м. д. соответственно. Эти линии обусловлены образованием новых соединений — частично дейтерированных гидратов; их появление в спектре подтверждает, что равновесие устанавливается сравнительно медленно. Измерение интенсивностей сигналов позволяет рассчитать константу образования гидрата, которая равна $(2,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}^{-1}$ для ацетальдегида с добавкой H_2O или D_2O при 25° . Эти результаты хорошо согласуются с полученными спектрофотометрически данными Белла и Ключи [152].

9.4. Водородная связь

9.4.1. Введение

В этой главе уже несколько раз упоминалось о водородной связи, так как именно с ней связаны многие процессы в растворах. В данном разделе сделан обзор работ, посвященных изучению водородной связи методом ЯМР. О возросшем интересе к проблеме водородной связи вообще можно судить по числу опубликованных работ на эту тему, превышающему сейчас 3000. Прекрасная монография Пиментела и Мак-Клеллана [153] освещает основные аспекты проблемы водородных связей¹⁾. Исчерпывающие данные о водородной связи совершенно необходимы при исследовании сложных органических соединений (внутримолекулярные взаимодействия) и одного из наиболее важных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом (межмолекулярные взаимодействия). Водородная связь встречается во всех агрегатных состояниях вещества, но, поскольку мы имеем дело только со спектрами ЯМР высокого разрешения, необходимо ограничиться рассмотрением процессов в чистых жидкостях и растворах. Упомянем только, что применение метода широких линий может дать значительную информацию о водородных связях в твердых телах [154]. Водородная связь представляет собой ассоциативное взаимодействие молекул, обычно содержащих атомы азота, кислорода и фтора. Но основания не обязательно должны содержать сильно электроотрицательную группу, они должны быть хорошими донорами электронов, именно поэтому ароматические молекулы могут принимать участие в образовании водородной связи. В связи с этим возникает трудность в выборе подходящего растворителя, например, диоксан и бензол не инертны по отношению к протонодонорным веществам. Группировки молекул, образующиеся при помощи водородной связи, часто имеют вполне определенную стехиометрию и пространственное строение. Включение рассмотрения водородной связи в главу о динамических процессах оправдано тем, что равновесие между группировками молекул и их отдельными фрагментами устанавливается быстро и является обратимым. Существует много примеров такого равновесия, которое можно легко наблюдать в интервале температур $0-200^\circ$. Атом водорода, участвующий в образовании водородной связи, обычно дает только один сигнал в спектре ЯМР, так как переход молекулы из состояния с одной систе-

¹⁾ См. также [384].— Прим. ред.

мой водородных связей в другое происходит за время, малое по сравнению с временем, необходимым для измерения (10^{-3} сек). Можно установить, что при низкой температуре время жизни систем с водородными связями имеет величину порядка 10^{-3} сек.

Инфракрасная спектроскопия играет важную роль в определении констант равновесия и термодинамических функций систем с водородными связями. Этот метод основан на измерении интенсивностей полос поглощения, отнесенных к мономерному состоянию; причем предполагается, что полимеры не поглощают при той же частоте. Это предположение сохраняет силу и в том случае, если полимеры имеют циклическую структуру без концевых групп [153]. Примерами соединений, образующих циклические структуры, могут служить спирты, фенолы, карбоновые кислоты, лактамы и некоторые амиды. С помощью метода инфракрасной спектроскопии можно обнаружить различные по своему строению комплексы с водородными связями. Для измерений можно брать относительно низкие концентрации вещества в растворе; кроме того, не представляет особых трудностей исследование соединений в газообразной и твердой фазе. Преимущество метода ЯМР заключается в легкости обнаружения водородной связи, поскольку с помощью спектров ЯМР выявляется специфическая роль атома водорода во взаимодействии. Наиболее правильным подходом к проблеме водородных связей является совместное использование этих двух методов. Применяя метод ЯМР, можно получить весьма полезную информацию

- 1) о химических сдвигах протонов, участвующих в образовании водородной связи;
- 2) о времени обмена и диссоциации водородной связи;
- 3) об изменении времени релаксации T_1 и T_2 ;
- 4) о положении атомов водорода в кристаллах, образованных с помощью водородной связи.

В этой монографии рассматриваются только первые две проблемы. Информацию об изменении времен релаксации дают косвенные наблюдения водородной связи между большими молекулами [155], в которых присутствие такого взаимодействия приводит к образованию агрегатов с большим молекулярным весом. Частоты вращения молекул понижаются до определенного критического значения, причем они не полностью усредняются вследствие прямого диполь-дипольного взаимодействия между соседними атомами водорода в молекуле. Сужение всех резонансных линий наблюдается либо при повышении температуры (при этом происходит разрушение агрегатов), либо при замещении водорода, образующего водородную связь, неактивной группой, например при замещении гидроксильной группы на ацетатную.

9.4.2. Природа водородной связи

Хотя о существовании внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей было известно давно, теоретическая интерпретация этого явления дана только в последнее время. Дальнейшее развитие теории водородной связи может оказать значительное влияние на общую теорию химической связи. Электростатическая модель представляет водородную связь в виде совокупности точечных зарядов, которая отражает распределение зарядов несвязывающих электронов в соответствии с гибридизацией связей. Вполне приемлемое значение (6 ккал/моль) энергии диссоциации водородной связи для воды, вычисленное согласно такому представлению [156, 157], говорит в пользу электростатической модели [158, 159]. Но электростатическое описание не может объяснить всех явлений, наблюдающихся при возникновении водородной связи¹⁾. С помощью этой модели нельзя объяснить следующих экспериментальных данных [153]:

¹⁾ См. работу [385].— Прим. ред.

1) очень сильное возрастание интенсивности инфракрасной полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям связи А — Н;

2) отсутствие корреляции между силой водородной связи и дипольными моментами оснований;

3) уменьшение интенсивности инфракрасной полосы поглощения, соответствующей деформационному колебанию связи А — Н.

Попытки определить ковалентный вклад в водородную связь пока нельзя считать удовлетворительными [160, 161]. Пиментел [162] дал качественное описание водородной связи в ионе HF_2^- с помощью метода молекулярных орбиталей: одна электронная пара находится на молекулярной орбитали, растянутой на две связи (трехцентровая орбиталь), каждая из этих двух связей является относительно слабой; другая электронная пара занимает несвязывающую орбиталь, на которой сосредоточен избыток заряда атомов фтора. В общем случае двух любых атомов, разделенных атомами водорода, локализация заряда определяется относительной электроотрицательностью этих атомов. Благоприятные условия для образования водородной связи появляются только в том случае, если эти атомы достаточно электроотрицательны, чтобы принять электронную пару на свою несвязывающую орбиталь. Пиментел и Мак-Клеелан [153] сделали интересное предположение о том, что такое описание применимо и к атомам с низкой электроотрицательностью при условии, что соединения имеют дефицит электронов, и, таким образом, их несвязывающие орбитали не заняты, как это имеет место в случае гидридов бора. Так, способность карбонильной группы бензофенона образовывать водородные связи различна в зависимости от того, растворено соединение в гексане или в этаноле. В последнем случае атом водорода растворителя ведет себя так, как если бы он имел большую подвижность, в то время как в первом случае он сильно связан. Таким образом, атом водорода в С — Н-группах углеводородов находится в валентном состоянии, включающем главным образом 1s-орбитали. Атомы водорода в группах, подобных N — Н или O — Н, могут иметь в своих валентных состояниях вклады от 2s- или 2p-атомных орбиталей [163, 164]. В работе [163] Паолини использовал эту идею для орбиталей с $n = 2$, а также описание водородных связей с помощью потенциальных функций Липпинкота и Шредера [165]. Считается, что сила водородной связи определяется расстоянием между атомами А и В, которые она связывает.

Была разработана теория слабой водородной связи, образующейся обычно в чистых жидкостях и растворах (1), и сильной водородной связи, которая встречается во многих кристаллических веществах и в веществах с малым расстоянием А — В (2). Для расчета была выбрана система O — Н...О как наиболее удобная. В качестве одной из двух исходных ортогональных орбиталей атома водорода была выбрана возбужденная (ридберговская) орбиталь, чтобы отразить ковалентный характер связи Н — В. Эта дополнительная орбиталь атома водорода более выгодна для образования связи, чем разрыхляющая орбиталь группы А — Н, что обусловлено ее расположением в пространстве. Атомные орбитали А и В были выбраны гибридными, построенными из s- и p-орбиталей. Расчеты показывают, что образование водородной связи может идти при очень малой миграции заряда. С помощью этой теории можно объяснить возрастание интенсивности и уширение инфракрасной полосы поглощения связи O — Н, вызванное водородной связью. Большое изменение электронного заряда на атоме водорода (предполагается, что расстояние O — O остается неизменным) означает, что есть большая вероятность разрыва связи за период нескольких колебаний. Однако могут существовать ассоциаты с разными расстояниями O — O, поэтому в жидкости, которая представляет собой систему с водородными связями, возможно, происходит статистическое распределение этих расстояний. Каждому расстоянию O — O соответствует своя сила водородной связи, и следовательно, частота валент-

ного колебания $O-H$ будет сдвигаться на разные величины. Уширение полосы поглощения вызывается перекрыванием этих смещенных полос. Теория Паолини позволяет также предсказать наблюдаемое увеличение дипольного момента, вызванное ассоциацией при образовании водородной связи. Вычисленные значения энергии диссоциации можно сопоставлять с экспериментальными только в том случае, если считать, что величина s -характера атомных орбиталей атома кислорода O_b в системе $O_a-H\cdots O_b$ возрастает с увеличением силы связи. Вследствие взаимосвязи гибридизованных орбиталей изолированных пар увеличение s -характера одной из них вызывает уменьшение s -характера другой. Асимметричное распределение s -характера создает связи O_a-H и $H\cdots O_b$ разной силы, а окончательное состояние определяется группами, присоединенными к O_a и O_b .

9.4.3. Происхождение химических сдвигов, обусловленных водородной связью

Исчерпывающее изложение теории химических сдвигов дано в гл. 3 и 4, но там не рассматривались сложные эффекты, связанные с образованием водородной связи. Теперь мы попытаемся восполнить этот пробел.

При образовании водородной связи резонансный сигнал водорода в спектре ЯМР смещается в сторону более слабого поля, кроме тех случаев, когда основаниями являются ароматические соединения. Это очевидное уменьшение электронной плотности, окружающей ядро водорода, может показаться странным, если его обсуждать с точки зрения электроотрицательности донора электронов. Отсутствие корреляции между величиной химических сдвигов и электроотрицательностью (или положением в периодической системе элементов) наглядно демонстрируется табл. 9.6, в которой приведены экспериментальные данные Шнейдера, Бернштейна и Попла [166]. Эти авторы измеряли химические сдвиги ряда газообразных гидридов относительно метана, взятого в качестве внутреннего эталона; сдвиги тех же гидридов в жидкой фазе измерялись относительно циклогексана как внешнего эталона с учетом поправки на объемную восприимчивость. Для определения собственного химического сдвига, обусловленного жидким состоянием, из значения химического сдвига для жидкости вычитали значение химического сдвига для газообразного состояния, причем и тот и другой сдвиги измеряли по отношению к метану. Однако эти авторы не нашли корреляции между химическими сдвигами для веществ в газообразном состоянии и электроотрицательностью центрального атома. Для первого ряда периодической системы элементов резонансный сигнал водорода смещается в сторону более слабого поля, а для элементов второго ряда наблюдается обратная картина. Собственные сдвиги жидких гидридов приведены в табл. 9.6. Все они, за исключением сдвигов для насыщенных углеводородов, сравнительно велики. Можно легко видеть, что метод ЯМР применим для изучения силы ассоциации. Подобные HF и H_2O жидкости, в которых проявляются свойства, соответствующие сильным водородным связям, имеют гораздо большие сдвиги сигналов протонов в сторону слабых полей, чем другие вещества. Очень интересным результатом, вытекающим из данных таблицы, является существование водородной связи между атомом водорода одной молекулы с π -электронами соседней молекулы в случае ацетилена и этилена. В предшествующих работах по исследованию различных гидридов [167, 168] не было найдено корреляции между химическими сдвигами и ионностью или гибридизацией. Приведенные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что в отсутствие анизотропии или эффектов электрического поля *электронная плотность* вблизи атома водорода, ответственного за межмолекулярную ассоциацию, возрастает. Но *распределение электронов* таково, что магнитное экранирование уменьшается.

Ниже мы в общих чертах рассмотрим теоретическую трактовку факторов, влияющих на магнитное экранирование ядер в системах с водородной

Таблица 9.6
ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА ПРИ ПЕРЕХОДЕ
В ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ [166]

Соединение	Т. пл., °С	Сдвиг сигнала (в область слабого поля), м. д.	t, °С
CH ₄	—184	0,00	—98
C ₂ H ₆	—172	0,00	—88
C ₂ H ₄	—170	0,43	—60
C ₂ H ₂	—82	1,30	—82
NH ₃	—77	1,05	—77
H ₂ O	0	4,58	0
HF	—92	6,65	—60
PH ₃	—133	0,78	—90
HCl	—112	2,05	—86
HI	—50	2,55	—5
HCN	—14	1,65	—13

связью. Шнейдер, Бернштейн и Попл [166] рассматривали изменение вторичного магнитного поля, вызванное индуцированными токами, при переходе от газообразной молекулы, содержащей связь А — Н, к системе с водородной связью А — Н...В. Это изменение обусловлено двумя вкладками:

1) действующим на протон магнитным полем вследствие прямого влияния токов, индуцированных в атоме В;

2) поляризацией электронов связи А — Н, вызванной атомом В, что в свою очередь влияет на экранирование ядер водорода.

Первый эффект хорошо описывается теорией, основанной на модели индуцированных токов (см. разд. 4.3) и учитывающей основные особенности экранирования ядра водорода. Этот эффект зависит от природы атома В, и для линейных молекул образование линейных водородных связей должно вызывать увеличение экранирования. Это означает, что, кроме случая ароматических систем, наблюдаемые химические сдвиги обуславливаются главным образом вторым эффектом. Если водородная связь рассматривается как электростатическая, этот эффект проявляется в том, что за счет парамагнитного вклада атома В вокруг связи А — Н образуется асимметричное электрическое поле. Шнейдер, Бернштейн и Попл [166] считают, что химический сдвиг водорода, участвующего в водородной связи, можно объяснить в значительной степени уменьшением диамагнитной циркуляции в связи А — Н из-за присутствия электростатического поля донора Y.

Гамека [169] также считает, что влияние водородной связи на константу экранирования складывается из двух противоположных эффектов — межмолекулярного и поляризационного. Он применил свой метод расчета протонных сдвигов (см. разд. 4.2) для оценки влияния водородной связи на константы экранирования ядер водорода в молекуле аммиака, учитывая отдельно вклад каждого эффекта, чтобы определить их относительные значения.

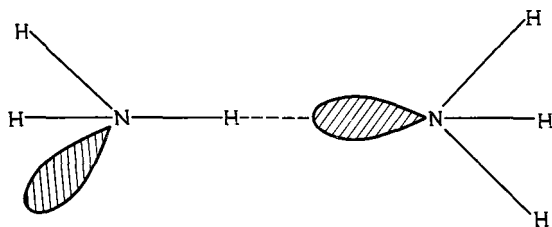
1. Химический сдвиг, вызываемый существованием межмолекулярного эффекта.

Предположим, что ось N — Н одной молекулы аммиака коллинеарна с орбиталью неподеленной пары другой молекулы и расстояние N — Н равно $4,5 a_0$.

Было показано, что константа экранирования ядра водорода σ' , определяемая межмолекулярным взаимодействием, равна

$$\sigma' = - \frac{[0,1985 (1 + \lambda\Delta) - 0,0093 (\lambda^2 + \lambda\Delta)] \cdot 1,775 \cdot 10^{-5}}{2 (1 + 2\lambda\Delta + \lambda^2)},$$

где Δ ($= 0,5955$) — интеграл перекрыwania для тетрагональной симметрии; λ — параметр электроотрицательности (значение $\lambda = 0,724$ получено из дипольного момента молекулы аммиака). Следовательно, $\sigma'' = -1,02 \cdot 10^{-6}$.



2. Химический сдвиг, обусловленный поляризационным эффектом.

Поляризация молекулы аммиака, которая происходит в результате ассоциации при образовании водородной связи, вызывает изменение параметра λ . Изменение константы экранирования в зависимости от λ определяется выражением

$$\sigma = \frac{(0,5543\lambda^2 + 2,9604\lambda + 2,1704) \cdot 1,7748 \cdot 10^{-5}}{\lambda^2 + 1,1910\lambda + 1}.$$

Как было найдено, λ изменяется на 0,046; соответствующее изменение константы экранирования равно $-0,45 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, общее изменение константы экранирования $-1,47 \cdot 10^{-6}$ сравнимо с экспериментальным значением $1,05 \cdot 10^{-6}$ [166]. Результаты, которые получил Гамека, показывают, что в случае аммиака основную роль играет межмолекулярный эффект. Гамека полагает, что во всех химических сдвигах для ассоциированных жидкостей основным является вклад межмолекулярного эффекта, тогда как, согласно результатам Шнейдера, Бернштейна и Попла, для линейно ассоциированных молекул основную роль играет поляризационный эффект ¹⁾.

9.4.4. Интерпретация данных ЯМР

Общее рассмотрение. Пиментел и Мак-Клеллан [153] указали ряд практических правил, соблюдение которых требуется при детальном изучении водородной связи. Необходимо:

1) выбирать действительно чистые растворители, учитывая их способность к образованию водородной связи;

2) изменять концентрацию вещества в растворе и наблюдать, какие изменения спектра при этом происходят. Использовать достаточно низкие концентрации, чтобы иметь возможность контролировать процесс межмолекулярной ассоциации и, если возможно, достичь полной диссоциации до мономера;

3) измерять величину химических сдвигов при различных температурах;

4) для подтверждения отнесения сдвигов проводить дейтерирование.

Первые работы по изучению водородной связи были проведены до того, как все эти меры предосторожности стали очевидными. Одним из первых систематических исследований явилось изучение зависимости химических сдвигов от концентрации для различных фенолов в четыреххлористом углероде, выполненное Хаггинсом, Пиментелом и Шулери [170]. Полученные данные были интерпретированы в предположении, что в растворе существует две формы: мономер и димер, причем наблюдаемый химический сдвиг δ рассматри-

¹⁾ Расчет химического сдвига при образовании водородной связи на основании донорно-акцепторной теории водородной связи проведен И. В. Александровым и Н. Д. Соколовым [386]. — Прим. ред.

вался [3] как средневесовая величина сдвигов мономера δ_m и димера δ_d

$$\delta = \alpha \delta_m + (1 - \alpha) \delta_d, \quad (9.125)$$

где α — доля атомов водорода в гидроксильных группах мономера. Предельное значение δ и угла наклона $(d\delta/dx)_0$ при нулевой концентрации фенола можно получить из выражений

$$\delta_0 = \delta_m \quad (9.126)$$

и

$$(d\delta/dx)_0 = 2K(\delta_d - \delta_m), \quad (9.127)$$

где x — кажущаяся мольная доля фенола; K — константа ассоциации, выраженная в мольных долях. Если экспериментальные данные надежны, то δ_m и δ_d не должны зависеть от температуры. Уравнение, подобное равенству (9.125), было использовано для обработки данных по ассоциации между разными молекулами, например хлороформа в ацетоне и триэтиламин [171, 172].

Саундерс и Хайн [173] провели интерпретацию данных для общего случая ассоциации до циклических полимеров, содержащих n мономерных единиц. Средневесовая частота ν равна

$$\nu = \frac{\nu_1 M_1 + 2\nu_2 K_2 M_1^2 + 3\nu_3 K_3 M_1^3 + \dots + n\nu_n K_n M_1^n}{M_1 + 2K_2 M_1^2 + 3K_3 M_1^3 + \dots + nK_n M_1^n} \quad (9.128)$$

и общая концентрация

$$c = M_1 + 2K_2 M_1^2 + 3K_3 M_1^3, \quad (9.129)$$

где ν_n — частота для n -мера; K_n — соответствующая константа равновесия; M_1 — концентрация мономера. Строго говоря, растворы должны быть идеальными, а константы равновесия — термодинамическими константами. Однако, если в исследуемом интервале концентраций коэффициенты активности остаются постоянными, константы равновесия могут быть концентрационными константами. Уравнение (9.128) не столь сложно, как это может показаться с первого взгляда, так как и числитель, и знаменатель после нескольких первых членов одинаково быстро приближаются к пределу. Сделав упрощающее предположение, что все константы равновесия, кроме одной, малы, получаем

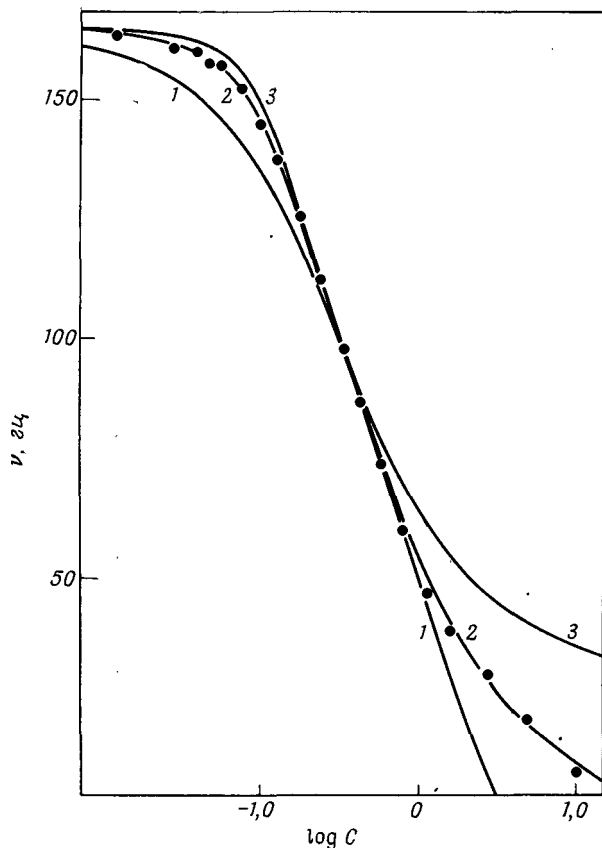
$$\nu = \frac{(\nu_1 M_1 + n\nu_n K_n M_1^n)}{(M_1 + nK_n M_1^n)}, \quad (9.130)$$

$$c = M_1 + nK_n M_1^n. \quad (9.131)$$

Табулирование произвольных значений M_1 дает возможность вычислить ν и c для любого значения n при введении соответствующих констант. Любое уравнение вышеприведенного типа, содержащее ν , ν_1 , ν_n , c и K_n , должно быть такого вида, чтобы c и K_n можно было заменить безразмерной величиной $cK_n^{(1-n)/n}$. Таким образом, из графика зависимости частоты от концентрации для данного значения K_n можно построить кривую для любого K_n , умножая шкалу концентраций на соответствующий множитель. Возможно и дальнейшее упрощение, если построить график зависимости частоты от логарифма концентрации, так как умножение шкалы концентраций достигается простым перемещением кривой по оси абсцисс. На рис. 9.18 в качестве примера приведен график, построенный по методу Саундерса и Хайна.

Точки представляют собой экспериментальные значения, а сплошные линии — теоретические кривые. Кривая мономер — тример удивительно хорошо совпадает с экспериментальными точками в широком диапазоне концентраций. Большое преобладание тримеров [174, 175] подтверждает образо-

вание шестимерной кольцевой структуры с тремя взаимно усиленными водородными связями. Линейный участок кривой при средних значениях $\log c$ был получен путем подбора ν_n , причем заметим, что наклон прямой прямо пропорционален $\nu_1 - \nu_n$. Следовательно, по кривым можно определить, помимо K_n , также ν_n . В табл. 9.7 приведены результаты, полученные названными выше авторами для метанола, *трет*-бутанола и фенола в четыреххлористом



Р и с. 9.18. Протонные химические сдвиги (40 Мгц) гидроксильной группы *трет*-бутанола в четыреххлористом углероде, измеренные относительно воды как внешнего эталона [173].

Точки представляют собой экспериментальные значения, а сплошные линии — теоретические кривые для моделей: 1 — мономер — димер; 2 — мономер — тример; 3 — мономер — тетрамер.

углероде, и данные Беккера, Лидла и Шулеры [176] — для этанола в CCl_4 . Значения ν_1 для гидроксильной группы в алифатических спиртах близки между собой и, несомненно, характеризуют внутримолекулярное окружение такой группы. Но надо иметь в виду, что, несмотря на эти полезные данные, требуются дополнительные доказательства, чтобы с уверенностью можно было приписать эти константы предложенной теоретической модели [173]. Это особенно важно, если считать, что равновесному состоянию отвечает смесь мономера и «усредненного» полимера. Райд и Коннор [177] приводят доводы в пользу циклической тримерной структуры для простых алифатических спиртов. При такой структуре контур циркулирующего тока может располагаться вне плоскости, в которой лежат атомы водорода гидроксильных групп, вследствие чего они испытывают парамагнитный сдвиг. Интересно сравнить данные, приведенные в табл. 9.7, с результатами Хаггинса, Пиментела и Шулеры [170].

Таблица 9.7

ВЫЧИСЛЕННЫЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ
И ЧАСТОТЫ^а ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ
ПРИ $21 \pm 1^\circ$

	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	трет-С ₄ H ₉ OH	C ₆ H ₅ OH
K_2 (моль/л) ⁻¹	0,60	0,70	0,72	0,67
K_3 (моль/л) ⁻²	3,83	5,19	5,60	4,78
K_4 (моль/л) ⁻³	28,4	44,9	50,3	39,6
ν_1 , гц	169,5	+174,0	+164,0	+19,5
ν_2 , гц	-199,3	-155,0	-96,7	-204,5
ν_3 , гц	-63,8	-36,5	-2,7	-123,8
ν_4 , гц	-18,3	+4,6	+29,8	-95,8

^а Жирным шрифтом выделены значения, наилучшим образом совпадающие с экспериментальными данными.

Саундерс и Хайн считают, что успешная интерпретация экспериментальных данных для фенола на основании модели мономер — димер обусловлена тем, что при измерениях использовались высокие концентрации растворов, не ниже 0,1 моль/л. Данные, приведенные в табл. 9.7, получены при низких концентрациях растворов, вплоть до 0,01 моль/л. Для записи спектров были использованы 12-миллиметровые кюветы и вращение образца [178].

Трудность при использовании обсуждавшегося выше метода обработки экспериментальных данных заключается в том, что этот метод нечувствителен к агрегатам, больши́м, чем тетрамеры [179].

Некоторые общие методы интерпретации данных ЯМР разработаны Мейвелом [180], который рассматривал ассоциацию до димеров и до более высоких полимеров, а также ассоциацию молекулы А с молекулой В. Рассмотрим теперь химию систем с водородными связями в аспекте ядерного магнитного резонанса. К сожалению, число мономерных единиц, образующих агрегаты, во многих случаях неизвестно, поскольку измерения для сильно разбавленных растворов не проводились¹⁾.

Соединения, содержащие гидроксильную группу. Этот класс соединений — самый обширный из изученных до сих пор. Известно, что в разных средах вода существует в состоянии равновесия мономер — димер [181, 331]. Аналогичный вывод был получен и для уксусной кислоты, которую исследовали в ряде растворителей с сильно отличающимися диэлектрическими постоянными в концентрациях менее 0,1 моль/л [182, 183]. Результаты, полученные для более концентрированных растворов, лучше всего можно объяснить, исходя из существования равновесия полимер — димер. Уксусная кислота ведет себя отлично от других жидкостей, содержащих водородные связи. Первоначально резонансный сигнал гидроксильной группы сдвигается в сторону более слабого поля, но по мере разбавления раствора он начинает перемещаться в область более сильного поля, чем то, в котором находится сигнал чистой уксусной кислоты. Это объясняют присутствием в концентрированной уксусной кислоте полимерных ассоциатов с более слабыми водородными связями, чем в димерах. В очень разбавленных растворах или при использовании растворителей с высокой диэлектрической постоянной происходит диссоциация димеров.

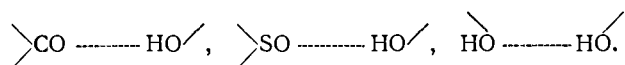
¹⁾ Краткий обзор, посвященный проявлению водородной связи в спектрах ЯМР высокого разрешения, см. в работе [387]. — Прим. ред.

Изучение влияния температуры на химический сдвиг показывает, что сила водородной связи в уксусной кислоте сравнима с силой водородной связи в плавиковой кислоте [166]. Константа димеризации уксусной кислоты при 25° составляет $6,5 \cdot 10^{-5}$ моль в циклогексане (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 2,05$), $2,6 \cdot 10^{-4}$ моль в четыреххлористом углероде ($\epsilon = 2,24$), $6,11 \cdot 10^{-2}$ моль в 1,1-дихлорэтане ($\epsilon = 9,1$). Измерение химических сдвигов для мономеров муравьиной, уксусной и бензойной кислот в бензоле [184] дает доказательство существования ассоциации между растворенным веществом и растворителем. Можно предположить, что сдвиг, обусловленный водородной связью в полимерах кислот, возникает вследствие возросшего диамагнитного экранирования, вызванного в свою очередь уменьшением длины связи O — O. На существование сильной внутримолекулярной водородной связи в моноанионах дикарбоновых кислот указывает аномально высокое отношение первой константы диссоциации ко второй [185].

Измеряя сдвиги протонного магнитного резонанса для протонов гидроксильных групп серии замещенных уксусных кислот, Ривс [186] установил, что происходит самоассоциация, приводящая к образованию цепочечных полимеров. На основании изучения инфракрасных спектров поглощения он предположил, что в разбавленных растворах молекулы мономера ассоциируются с донорными центрами молекул растворителя.

Арнольд и Паккард [187] первыми применили для исследования водородной связи в этаноле спектры ЯМР при разных температурах. Вскоре появились аналогичные работы по исследованию других веществ, но до сих пор спирты остаются наиболее богатым источником информации. Выше приведены интересные результаты, которые получили Саундерс и Хайн [173] при исследовании этих соединений. Измерения для метанола, этанола, пропанола-2 и *трет*-бутанола в четыреххлористом углероде при концентрациях меньше $5 \cdot 10^{-3}$ мольных долей ясно доказывают существование димеров в разбавленных растворах [188]. При более высоких концентрациях трактовка Саундерса и Хайна неудовлетворительна, поскольку в таких растворах возможно существование самых разнообразных ассоциированных состояний одновременно.

Резонансный сигнал протона гидроксильной группы воды или метанола указывает на сродство этих акцепторных молекул к донорным молекулам ацетона и диметилсульфоксида [189]. Возрастание силы водородной связи идет в следующем порядке:



Образование водородной связи было остроумно использовано для обнаружения спиновых мультиплетов в спектре метанола [190]. Долгое время из-за эффектов химического обмена не удавалось наблюдать мультиплетное расщепление. Но, как показано на рис. 9.19, при добавлении в раствор метанола достаточного количества ацетона время жизни протона в гидроксильной группе увеличивается настолько, что можно получить спектр ЯМР с тонкой структурой. С помощью таких опытов можно изучать влияние концентрации ацетона на скорость обмена.

Противоположный эффект — возрастание скорости обмена — наблюдается при добавлении сильных кислот или оснований к водным растворам спиртов. Даже при очень низкой концентрации кислоты или основания происходит разрушение триплетной структуры резонансного сигнала протона гидроксильной группы и превращение его в острый синглет. Используя методику, которая была изложена в общих чертах в начале этой главы, Арнольд [20] определил среднее время жизни τ протона в одном из окружений при разных концентрациях кислоты или основания (см. табл. 9.8).

Мультиплет гидроксильной группы чистого этанола превращается в синглет также при повышении температуры до 80° ($\tau \sim 0,03$ сек). При добавлении

Таблица 9.8

ВРЕМЯ ЖИЗНИ τ ПРОТОНА ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ ЭТАНОЛА [20]

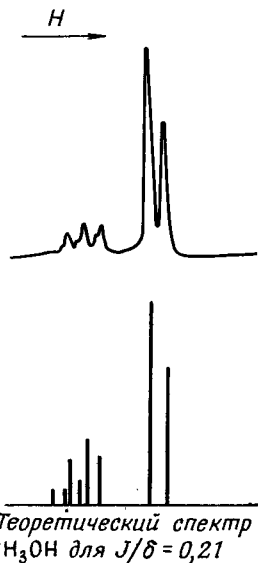
Концентрация	τ , сек	Концентрация	τ , сек
$1,9 \cdot 10^{-6}$ н. HCl	1,2	$1 \cdot 10^{-5}$ н. HCl	0,012
$5 \cdot 10^{-6}$ н. HCl	0,8	$3,8 \cdot 10^{-6}$ н. NaOH	0,3
$9 \cdot 10^{-6}$ н. HCl	0,025	$12,5 \cdot 10^{-5}$ н. NaOH	0,006

к этанолу небольшого количества воды в спектре ЯМР смеси наблюдаются сигналы, соответствующие двум гидроксильным группам. Эти линии сливаются, когда концентрация воды увеличивается до 50 мол. % при комнатной температуре [191]. Вследствие увеличения скорости обмена при повышении температуры сигнал протона гидроксильной группы превращается в синглет при концентрации воды менее 30 мол. % [192]. Энергия активации протонного обмена составляет примерно 8 ккал/моль. Измерения химических сдвигов протонов гидроксильных групп для растворов 2,2,2-трифторэтанола [193], 2,2,2-трихлорэтанола [194] при разбавлении показывают, что в этих случаях самоассоциация меньше, чем в этаноле [195]. Близкие по величине химические сдвиги для разбавленных растворов галогензамещенных этанолов можно объяснить скорее сходной полярностью групп CF_3 и CCl_3 [196], чем внутримолекулярными водородными связями.

Было обнаружено, что водородная связь оказывает значительное влияние на химические сдвиги протонов в спектрах алкилгидроперекисей [197].

Очень интересные результаты получены для фенолов, особенно для орто-замещенных фенолов [197—199, 336]. Гидроксильная группа самого фенола имеет химический сдвиг 3,93 м. д. в сторону более слабого поля относительно циклогексана как внутреннего эталона при бесконечном разбавлении в четыреххлористом углероде и температуре 25° [173, 201]. При высоких концентрациях фенола наблюдается образование димеров [170, 202], но Саундерс и Хайн [173] считают, что устанавливается равновесие мономер — тример, причем, возможно, тример имеет шестичленную кольцевую структуру. Исследование ряда замещенных фенолов в растворе четыреххлористого углерода показало [170], что зависимость от концентрации для химического сдвига гидроксильной группы в орто-хлорфеноле проявляется гораздо слабее, чем в других замещенных фенолах. Это, несомненно, вызвано образованием внутримолекулярной водородной связи в мономере, что уменьшает его способность к образованию агрегатов. Химический сдвиг при бесконечном разбавлении составляет примерно 1 м. д. в сторону более слабого поля относительно соответствующего сигнала фенола.

Химические сдвиги, обусловленные разбавлением, были измерены [199, 336] для гидроксильных протонов в протонных спектрах орто-галогензамещенных фенолов в CS_2 в интервале концентраций 1—5 мол. % и интервале температур от -53 до $+107^\circ$. Для орто-фторфенола не удалось получить



Р и с. 9.19. Спектр протонного магнитного резонанса метанола (40 Мц). Тонкая структура проявляется вследствие замедления химического обмена при до- бавлении ацетона (спектр которого не показан) [190].

доказательств существования внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной группой и фтором в *орто*-положении, вероятно, вследствие того, что даже для *цис*-конфигурации расстояние Н — F слишком велико. Для остальных *орто*-галогензамещенных фенолов из спектров ЯМР можно вычислить константы равновесия и энтальпии ассоциации *цис-транс*-переходов. Как и следовало ожидать, преобладает *цис*-конфигурация.

Скорости протонного обмена между растворителем и веществом, образующим внутримолекулярную водородную связь, зависят от силы этой водородной связи [360]. Энергия активации переноса протона между сухим метанолом и *орто*-хлорфенолом составляет 4,58 ккал/моль.

Стерические препятствия, обусловленные *орто*-заместителями, такими, как метильная группа, вызывают ослабление водородных связей в ассоциатах [170, 204]¹⁾. Порт, Гутовский и Хансбергер [201] выбрали в качестве объектов исследования хелатные производные. Наиболее интересные результаты, полученные ими, заключаются в том, что образование хелатов сопровождается сдвигом в более слабые поля (см. табл. 9.9). Было установлено, что в этих

Таблица 9.9

ПРОТОННЫЕ СДВИГИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
ОКСИПРОИЗВОДНЫХ [201] И ИХ ХЕЛАТОВ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ
УГЛЕРОДЕ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ
И ТЕМПЕРАТУРЕ 25°

(Сдвиги в сторону более слабых полей относительно
циклогексана как внутреннего эталона)

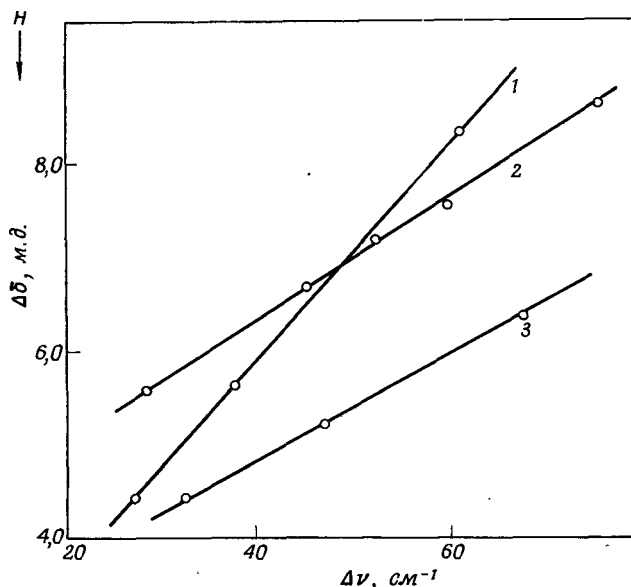
Соединение	Химический сдвиг протона гидроксильной группы, м. д. ^а
Фенол	—3,93
Метилсалицилат	—9,14
Салициловый альдегид	—9,55
о-Оксиацетофенон	—10,63
Нафтол-2	—4,3
Метилловый эфир 2-окси-1-нафтойной кислоты	—10,72
2-Окси-1-нафталъдегид	—11,48
2-Окси-1-ацетилнафталин	—11,85
Метилловый эфир 3-окси-2-нафтойной кислоты	—8,74
3-Окси-2-нафталъдегид	—8,74
3-Окси-2-ацетилнафталин	—9,85
Фенантрол-9	—4,61
Альдегид 10-окси-9-фенантренкарбоновой кислоты	—12,95
10-Окси-9-ацетилфенантрен	—13,25

^а Сдвиги можно выразить в значениях τ -шкалы, используя выражение $\tau = 8,56 + \delta_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$.

случаях химические сдвиги протона гидроксильной группы не зависят от концентрации; следовательно, при комнатной температуре существует только мономерная хелатная форма. Химические сдвиги для нафтола-2 и фенантрола-9, приведенные в табл. 9.9, были вычислены из химических сдвигов, измеренных и экстраполированных к бесконечному разбавлению в бензоле, так как эти вещества плохо растворяются в четыреххлористом углероде.

¹⁾ См. также работы [388—391].— Прим. ред.

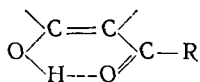
Взаимодействия, которые вызывают большие химические сдвиги в спектрах производных, имеющих внутримолекулярные водородные связи, возможно, имеют такой же характер, как взаимодействия в вышеупомянутых концентрированных растворах фенолов, которые содержат полимерные ассоциаты, связанные межмолекулярными водородными связями. Ряд, в который располагаются соединения по изменению химического сдвига, следующий: оксифиры < оксальдегиды < оксикетоны. Величину $\Delta\delta$, на которую химический сдвиг хелата отличается от химического сдвига исходной молекулы,



Р и с. 9.20. Линейное соотношение между $\Delta\delta$ и $\Delta\nu$ [201].

1 — хелатные альдегиды; 2 — хелатные кетоны; 3 — хелатные сложные эфиры.

можно использовать для измерения силы внутримолекулярной связи. Было установлено, что эти значения пропорциональны кратности связи $C=O$ в структуре



О порядке связи можно судить по частоте валентных колебаний $C=O$ в инфракрасном спектре. Наблюдается ярко выраженная линейная зависимость между $\Delta\delta$ и соответствующей разностью волновых чисел $\Delta\nu$, как это видно из рис. 9.20¹⁾. Лучшая корреляция между кратностью данной связи и $\Delta\delta$, вероятно, указывает на необходимость принимать во внимание стерические факторы. Работы такого рода по фенолам и нафтолам выполнены Ривсом, Алланом и Штримме [205], а по 2-оксibenзофенонам — Мерриллом [198].

В пара-замещенных фенолах возникают межмолекулярные водородные связи и происходит образование димеров. Протонные химические сдвиги OH-групп при бесконечном разбавлении почти не зависят от природы заместителя [206]. При измерениях, выполненных для растворов в CCl_4 , наблюдались следующие химические сдвиги в более слабое поле относительно циклогек-

¹⁾ Химические сдвиги протонов OH-групп соединений с внутримолекулярной водородной связью, их корреляция с $\Delta\nu$ и природа водородной связи в системах с π -электронами обсуждаются в работах [419—421]. — Прим. ред.

сана как внутреннего эталона: 2,84, 2,90, 2,91 и 2,92 м. д. для заместителей Н, Cl, Br и I.

Когда заместителями являются метокси- или нитрогруппа, *мета*-замещенные фенолы могут образовывать в неполярных растворителях относительно стабильные димеры [207]. Добавка полярного растворителя, как и следовало ожидать, разрушает димеры даже при малой концентрации добавленного вещества.

По данным измерений химических сдвигов для протонов ОН-группы в пространственно затрудненных фенолах, имеющих заместители в положениях 2 и 2,6, были определены константы димеризации [359]. В этом случае можно наблюдать отдельные резонансные сигналы ОН-групп в растворах, содержащих ассоциаты с разными типами водородных связей. Кроме того, были измерены константы ассоциации в смеси 1 : 1 с этанолом ¹⁾.

Меркаптаны. Существование водородной связи типа S — H ... S долгое время считалось маловероятным, но исследование протона в группе SH [208] этилмеркаптана методом ЯМР подтвердило правильность данных ИК-спектров [209], которые указывают на существование этой водородной связи. В спектре ЯМР наблюдалась линейная зависимость химического сдвига от концентрации; причем общее изменение его при разбавлении достигало 0,38 м. д. Из линейной зависимости от концентрации вытекает, что главные системы в растворе — это мономеры и димеры.

Амины. Хотя существование водородной связи между молекулами аммиака было твердо установлено [116], существование их в аминах вызывало споры [210—216]. Основная трудность заключалась в том, что метод ИК-спектроскопии недостаточно чувствителен для аминных систем, поэтому трудно было получить надежные результаты. Применение ЯМР-спектроскопии позволило изучить амины детально [179, 217, 368]. Максимальное значение химического сдвига, обусловленного водородной связью, равно ~1 м. д.

Выбор подходящего растворителя несколько затруднителен, так как, к сожалению, наиболее подходящий для метода ЯМР растворитель — четыреххлористый углерод — реагирует с большинством аминов. Но этил- и диэтиламины реагируют с ним достаточно медленно, что позволяет снять спектры неизмененных соединений [217]. Химические сдвиги, обусловленные ассоциацией, составляют 39,8 и 39,6 *гц* при рабочей частоте 40 *Мгц*. Эти величины близки к значению 42 *гц* для аммиака [166]. Чтобы успешно интерпретировать данные для моно- и диэтиламинов, полученные при бесконечном разбавлении, необходимо допустить существование равновесия мономер — тетрамер. Для этих соединений были найдены константы ассоциации, равные $2,5 \cdot 10^{-3}$ и $2,5 \cdot 10^{-4}$ (моль/л)⁻³ соответственно. Теплота образования тетрамера диэтиламина составляет —6,8 ккал/моль. *n*-Мерные образования ($n > 4$), возможно, также присутствуют в растворах при концентрациях амина больше 8 моль/л.

Сигнал протонов NH₂-группы анилина не сдвигается при разбавлении четыреххлористым углеродом [217]. В результате исследования растворов пиррола в циклогексане при разных концентрациях удалось обнаружить существование равновесия мономер — димер, причем димер имеет циклическую структуру [122]. Водородная связь обнаружена также в гидразинах [369]²⁾

Амиды. Обычно водородная связь влияет незначительно на величину константы спин-спинового взаимодействия ядер водорода, но для формамида, растворенного в воде и ацетоне, эти константы отличаются друг от друга вдвое [218]. Это связано либо с изменением геометрии молекулы, либо с изменением распределения заряда в молекуле.

Галогенсодержащие соединения. Единственный сигнал в спектре ЯМР для хлороформа сдвигается в сторону более слабого поля при растворении

¹⁾ О химическом сдвиге ОН-группы пространственно затрудненных 3-оксипиридин см. в работе [392, 393].— *Прим. ред.*

²⁾ О водородной связи производных пиразола см. в работе [391a].— *Прим. ред.*

в таких основных растворителях, как ацетон, триэтиламин и циклогексан [171, 219, 220, 342] ¹⁾. Ароматические растворители бензол, толуол и мезитилен вызывают сдвиги в сторону более сильного поля [219]. Последний эффект связан с повышением экранирования вследствие диамагнитного влияния ароматического кольца, причем атом водорода молекулы хлороформа расположен на оси шестого порядка. Пайяк [221] также исследовал смеси галоформов и ароматических соединений. Силикохлороформ ведет себя в ацетоне и бензоле по-разному: по сравнению с CHCl_3 химический сдвиг уменьшается в 6 раз при растворении в ацетоне и в 2 раза при растворении в бензоле [222]. Химический сдвиг, вызываемый самоассоциацией при растворении хлороформа в циклогексане (который был взят в качестве стандарта), составляет 0,17 м. д. в сторону более слабого поля. Соответствующий сдвиг для силикохлороформа равен 0,035 м. д. в сторону более слабого поля.

Наблюдаемый эффект может быть обусловлен существованием кратной $\text{дл} - \pi$ -связи между кремнием и хлором. Общий сдвиг при разбавлении хлороформа в четыреххлористом углероде равен 0,022 м. д. Это заставляет предположить существование ассоциаций между двумя молекулами [223]. Если допустить, что самоассоциация хлороформа в четыреххлористом углероде приводит только к образованию димеров, то его константа самоассоциации [223] при 25° будет составлять $0,16 \pm 0,006$ (молярные доли)⁻¹.

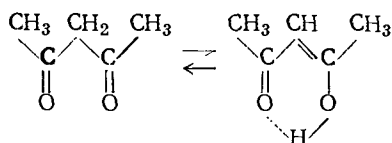
Характер связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ был исследован с использованием хлороформа в качестве донорной молекулы [224]. Соединения, содержащие связь $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, проявляют последовательное уменьшение основности при переходе от простого эфира к замещенным оксисиланам и силоксанам, что подтверждает результаты измерений ИК-методом [225].

Было проведено систематическое изучение галогензамещенных бензолов в растворах ацетона и бензола [226]. Для некоторых соединений была рассчитана сила водородной связи; она оказалась сравнимой с силой связей, образующих хлороформом в ацетоне [227] ($\Delta H = 2,7 \pm 0,1$ ккал/моль).

Как показало изучение комплексов фтороформа (и дейтерифтороформа) с тетрагидрофураном в соотношении 1 : 1 [228], сила водородной связи дейтерированного соединения больше, чем недеитерированного.

9.4.5. Кето-енольная таутомерия

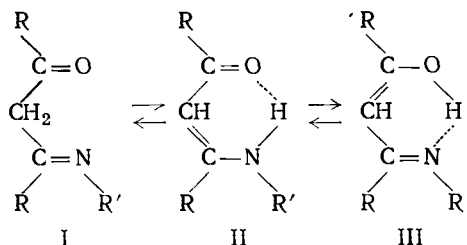
Наиболее стабильные енолы существуют за счет сильных внутримолекулярных водородных связей, поэтому, как и в случае *орто*-замещенных фенолов (см. выше), нужно ожидать существования их только в мономерной форме. Кроме того, взаимодействие с растворителем должно быть ничтожно мало. Это действительно так, поскольку химические сдвиги протонов остаются неизменными [192, 229—234] для чистого ацетилацетона и его растворов в уксусной кислоте и триэтиламине. Химический обмен при комнатной температуре идет довольно медленно (поэтому в спектре отдельные сигналы не сливаются), и можно установить, что ацетилацетон представляет собой смесь кетонной и енольной форм в отношении 4 : 1.



¹⁾ Хлороформ весьма удобно применять в качестве индикатора протонакцепторных свойств оснований, например циклических аминов [368], эфиров и тиоэфиров [3916].—
Прим. ред.

Для обнаружения и оценки содержания таутомеров метод ЯМР вообще оказывается более подходящим, чем другие методы, основанные, например, на определении коэффициента преломления или поглощении в инфракрасной и ультрафиолетовой области. Изучение влияния температур на спектр ЯМР позволяет определить энтальпию keto-енольного превращения. Для ацетилацетона из измерений в интервале температур от -16 до 116° Ривс [233] получил значение $2,7 \pm 0,1$ ккал/моль. Состояние равновесия, конечно, нарушается при изменении диэлектрической проницаемости растворителя или при введении вещества, способного к образованию сильных водородных связей с одним из таутомеров [46, 233]. Сигнал протона гидроксильной группы енольной формы ацетилацетона при добавлении триэтиламина сдвигается в сторону более сильного поля приблизительно на 7 м. д. Полное превращение в енольный таутомер вызвано возникновением сильной водородной связи между атомом азота в амине и гидроксильной группой енола¹⁾. Сильное взаимодействие подобного рода между диэтиламином и ацетилацетоном приводит к образованию молекулярного комплекса [46]. Более сложные молекулы могут полностью состоять из енольной формы, как это отмечалось для триацетилметана и для некоторых 2-ацилциклогександионов-1,3 [235]. Все эти соединения имеют характерные химические сдвиги енольного протона в слабых полях: от 12,6 до 13,8 м. д. в сторону более слабого поля относительно воды как внешнего эталона. Особые свойства сопряженных систем таких енолизированных β -трикетоннов ярко проявляются у цероптена, химический сдвиг енольного протона которого имеет очень большое значение (14,1 м. д.): цероптен имеет два енольных таутомера. Для этих хелатов наблюдается корреляция между химическими сдвигами енольных протонов и частотами валентных колебаний хелатных групп $C=O$ (ср. с данными для ароматических хелатов, рассмотренных выше). Дополнительным доказательством существования в подобных соединениях очень сильной внутримолекулярной водородной связи служит малая скорость обмена между тяжелой водой и ацетилдимедоном. Поведение этих соединений сильно отличается от поведения β -дикетоннов, таких, как ацетилацетон.

Внутримолекулярная водородная связь в значительной степени обуславливает стабильность структуры II в соединении, образующемся конденсацией β -дикетона с диамином [236] или моноамином [237].



В этом соединении кетаминная форма II составляет больше 95%, она сохраняется при изменении заместителя R' и почти не зависит от природы растворителя.

Таутомеры, образующие водородную связь не с кислородом, а с азотом, были обнаружены в замещенных формазаханах [238].

Эффекты протонного обмена. Процесс обмена водорода в β -дикетонах включает как обмен только с енольной группой, так и второй тип обмена, который охватывает процесс keto-енольного превращения. Обмен протона енольного гидроксила ацетилацетона подтверждается химической эквивалентностью

¹⁾ Влияние разных растворителей (ацетон, пиридин, триэтиламин) на химический сдвиг протонов OH-группы в енольных соединениях с сильной внутримолекулярной водородной связью изучено в работе [422].— *Прим. ред.*

метильных групп енольного таутомера [233]¹⁾. При комнатной температуре спектр протонного резонанса смеси уксусной кислоты с ацетилацетоном содержит два разных сигнала гидроксильных групп этих двух соединений. Сигналы уширены по сравнению с сигналами в спектрах отдельных соединений. Это указывает на существование некоторого протонного обмена [192]. Для раствора, содержащего 58 мол.% ацетилацетона, при 64° происходит слияние сигналов; время жизни протона в каждом окружении составляет $1,5 \cdot 10^{-3}$ сек.

Процесс кето-енольной таутомеризации можно рассматривать как перенос протона. Исходя из расстояния между протонными сигналами гидроксильной группы енольной формы и метиленовой группы кетонной формы, можно судить о времени жизни протона в каждом состоянии: оно должно быть меньше $5 \cdot 10^{-4}$ сек, чтобы обе эти линии в спектре слились. Даже нагревание ацетилацетона до 150° не увеличивает скорости обмена настолько, чтобы можно было получить усредненный спектр [46]. Однако такое ускорение обмена можно получить при добавлении веществ, способных к образованию водородной связи. Ривс и Шнейдер [46] нашли, что добавка аминов значительно увеличивает скорость кето-енольного превращения. Диэтиламин вызывает большее увеличение скорости обмена, чем триэтиламин, видимо, вследствие того, что в третичном амине нет атома водорода, способного к обмену.

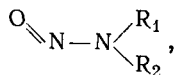
Уильямс [239] отметил, что быстрая таутомерия характерна для гидридов бора и их производных. Он показал, что если в этих соединениях обмен групп происходит внутримолекулярно, то в спектре может не наблюдаться исчезновения мультиплетной структуры, даже если этот обмен идет очень быстро.

9.5. Заторможенное внутреннее вращение

В разных главах этой монографии приводятся многочисленные примеры того, как метод ЯМР вносит значительный вклад в развитие многих областей физической химии. К этим примерам можно отнести и изучение методом ЯМР заторможенного внутреннего вращения молекул. Конечно, для изучения этого явления применяются и другие методы: дифракция электронов, измерение дипольных моментов, инфракрасная и микроволновая спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния [240, 241]. Все они необходимы, чтобы понять природу сил, ограничивающих внутримолекулярное движение. Ниже мы рассмотрим вращение вокруг разных химических связей.

9.5.1. Связь N — N

Простейший случай вращательной изомерии вокруг простой связи наблюдается в том случае, когда к каждому атому азота, участвующему в образовании простой связи, присоединено не больше двух атомов или групп. Примерами такого типа могут служить нитрозамины

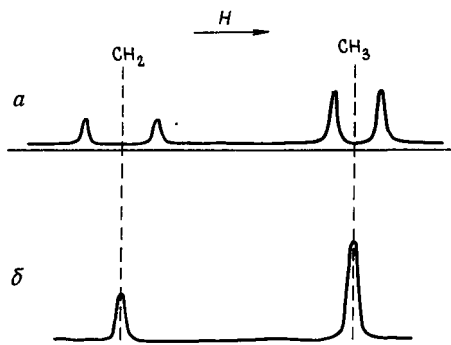


где R_1 и R_2 — обычно алкильные или арильные группы [242]. Если R_1 и R_2 одинаковы, существуют два структурно эквивалентных вращательных изомера, что обусловлено частично двойным характером связи N — N. Это удерживает молекулы в плоской конфигурации, изображенной выше. Если вращение вокруг этой связи медленное, в спектре ЯМР должны существовать две группы сигналов, соответствующих двум различным окружениям групп R.

¹⁾ Данные для гексафторацетилацетона и оценку верхней границы времени жизни протона в каждом из состояний енольной формы по ЯМР- F^{19} см. в работе [423].—
Прим. ред.

С повышением температуры скорость вращения увеличится, что вызовет сближение линий в спектре ЯМР, пока при некоторой критической скорости они не сольются (см. рис. 9.21). При 25° разность химических сдвигов сигналов CH_2 - и CH_3 -групп двух изомеров N,N -диэтилнитрозамина составляет соответственно 0,8 и 0,3 м. д. Используя последнее значение, можно подсчитать, что при комнатной температуре средняя скорость переориентации вокруг связи $\text{N} - \text{N}$ должна быть меньше 36 сек^{-1} .

В этой главе мы уже обсуждали работы Гutowского и Холма [4], где было развито математическое описание поведения системы, содержащей два неэквивалентных ядерных состояния, между которыми возможен обмен ядрами.



Р и с. 9.21. Спектр протонного резонанса среднего разрешения N,N -диэтилнитрозамина.

a — при очень медленном внутреннем вращении; b — при быстром внутреннем вращении.

Когда количество протонов, участвующих в обмене, в обоих положениях одинаково и ширина линий в спектре ЯМР мала по сравнению с разностью химических сдвигов δ между двумя состояниями ядра, наблюдаемый химический сдвиг между резонансными сигналами этих двух групп ядер $\delta_{\text{набл}}$ равен

$$\delta_{\text{набл}} = [1 - 2/(\tau\delta)^2]^{\frac{1}{2}}, \quad (9.132)$$

где τ — среднее время жизни протонов в каждом из неэквивалентных положений. Вращение можно считать медленным, если $\tau\delta \gg 1$. Выражение (9.132) было использовано при изучении N,N -диметилнитрозамина [242]. Рассматривая переориентацию как типичный химический процесс, получаем выражение для константы скорости k

$$k = A \exp(-\Delta E/RT), \quad (9.133)$$

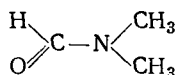
где k можно заменить на τ^{-1} . Частотный фактор A показывает, сколько раз в секунду молекула «пытается» преодолеть вращательный барьер. Таким образом, высоту барьера ΔE можно найти, определив τ при нескольких температурах. Луней, Филлипс и Рейлли [242] получили для N,N -диметилнитрозамина значение ΔE , равное 23 ккал/моль . Величина этого барьера — главное доказательство частично двойного характера связи $\text{N}-\text{N}$. Появление *цис-транс*-изомерии вследствие заторможенного вращения вокруг связи $\text{B} - \text{N}$ в соединениях $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ [243] и $(\text{CH}_3)_2\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ [244] также можно объяснить частично двойным характером $p_\pi - p_\pi$ -связи.

В случае разных заместителей R_1 и R_2 спектр ЯМР при очень медленном вращении состоит из четырех групп сигналов: две группы связаны с R_1 и две с R_2 . Это вытекает из существования двух неэквивалентных изомеров вращения. Относительные интенсивности сигналов зависят от относительных времен пребывания (или времен жизни) двух изомеров. Когда скорость обмена дости-

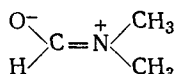
гает некоторого критического значения, в спектре остаются две группы сигналов: одна от группы R_1 , другая от группы R_2 . Поскольку относительные времена жизни двух изомеров зависят от температуры (по мере повышения температуры времена жизни становятся приблизительно равными), усредненные по времени химические сдвиги также должны меняться с изменением температуры. В интервале температур 20—150° скорость вращения в бензилметилнитрозамине [242] остается достаточно малой и в спектре наблюдаются сигналы, соответствующие двум отдельным изомерам. Относительные интенсивности этих сигналов остаются неизменными в исследованном интервале температур. Отношение *цис*- и *транс*-конфигураций равно 1 : 3, причем *цис*-формой считается та, в которой метильная группа находится в *цис*-положении к атому кислорода. Постоянство этого отношения показывает, что энергии обеих форм должны быть близки, а теплота активации меньше 1 ккал/моль.

9.5.2. Связь C — N

Одним из первых применений метода ЯМР к проблеме внутреннего вращения было подтверждение предположения [245] об отсутствии свободного вращения вокруг связи C — N в амидах [246]. Если бы в N,N-диметилформамиде



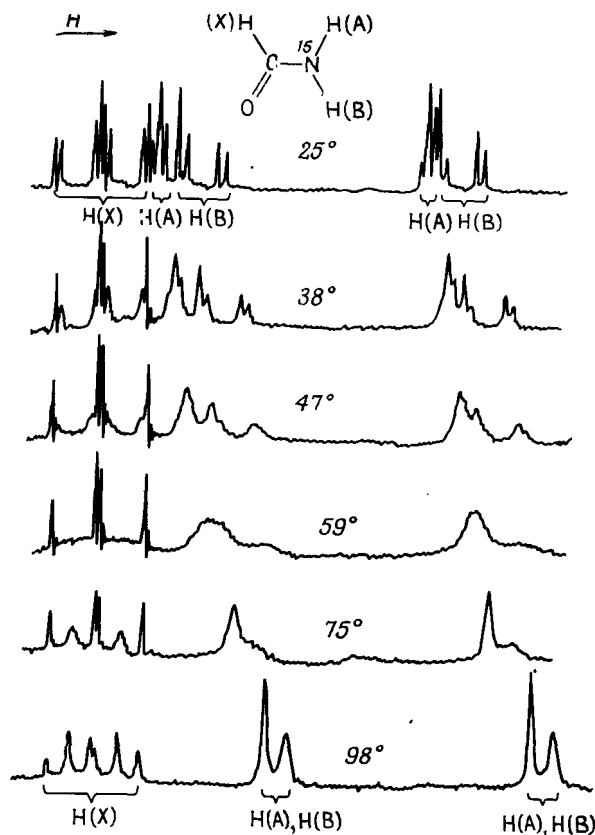
происходило вращение вокруг этой связи, электронное окружение обеих CH_3 -групп было бы одинаковым и их сигналы в спектре ЯМР совпадали бы. В случае заторможенного внутреннего вращения химические сдвиги группы CH_3 должны быть разными. Заторможенность вращения, очевидно, обусловлена поляризацией, которую можно представить следующим образом:



По разности химических сдвигов CH_3 -групп, равной 6 *гц* (при частоте 30 *Мгц*), можно определить верхний предел скорости вращения 38 *сек*⁻¹, который указывает на существование высокого барьера вращения. Для N-метилформамида и N-метилацетамида наблюдается только один резонансный сигнал, соответствующий группе CH_3 [245]. Следовательно, из двух возможных вращательных изомеров здесь существует только один (обычно *транс*-изомер) [370].

В спектре ЯМР формамида — первого члена данного гомологического ряда — содержится довольно широкий дублет, перекрывающийся с очень широким сигналом группы NH_2 . Размытость спектра вызвана квадрупольным взаимодействием с ядрами N^{14} . Для преодоления этой трудности можно использовать метод двойного резонанса [247] (см. разд. 6.8). Более удачный метод, который был предложен Саннерсом, Пьеттом и Шнейдером, состоит в замещении ядра N^{14} на изотоп N^{15} со спином $1/2$ [248]. Отсутствие квадрупольного уширения позволило получить спектр с узкими линиями (см. рис. 9.22). При 25° все 24 ожидавшиеся в спектре линии хорошо разрешены. Исследование вещества в газообразном состоянии методом микроволновой спектроскопии позволило установить, что амидная группа пирамидальна, углы между связями CNH_A и CNH_B равны 120°17' и 117°11' соответственно [249]. Возможно, что различие в углах связи вызывает наблюдаемую разницу в постоянных спин-спинового взаимодействия J_{NH_A} и J_{NH_B} . В жидком состоянии молекулы связаны сильными водородными связями, что может влиять на планарность молекулы. При растворении этого соединения в воде и ацетоне происходит сильное изменение констант спин-спинового взаимодействия и химических сдвигов, так как при этом изменяются взаимодействия, вызванные водород-

ными связями. В чистой жидкости действительно происходит заторможенное внутреннее вращение, поэтому слияние сигналов наблюдается при температурах выше комнатной. К сожалению, картина усложняется из-за протонного обмена между группами NH_2 , который также может приводить к уширению линий и их слиянию. Из экспериментальных данных было получено значение энергии активации протонного обмена; она составляет 10 ± 3 ккал/моль. Саннерс, Пьетт и Шнейдер преодолели это осложнение, растворяя формамид в ацетоне; при этом молекулы формамида изолированы друг от друга и связаны



Р и с. 9.22. Спектр протонного резонанса $\text{HCON}^{15}\text{H}_2$, растворенного в ацетоне (10 мол.%), при частоте 50 Мгц [248].

водородными связями с молекулами ацетона, протонный обмен с которыми не происходит. При значительном повышении температуры тип спектра меняется от A_2XY к ABXY (определение см. в разд. 8.2) под действием вращения группы NH_2 . На основании этого факта можно считать, что даже при самой высокой использованной температуре протонный обмен не играет существенной роли. Чтобы определить барьер заторможенного вращения, времена жизни протона в положениях А и В были определены из уширения линий в X-части спектра по формуле

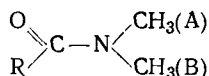
$$\tau^{-1} = (T_2')^{-1} - T_2^{-1}, \quad (9.134)$$

где $(T_2')^{-1}$ — полуширина уширенной линии, а T_2^{-1} — эффективная ширина линии при отсутствии заторможенного вращения (получено из измерения ширины внешних не уширенных сигналов в X-части спектра). Значение τ было

также получено из выражения

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{2\pi\Delta\nu}, \quad (9.135)$$

где $\Delta\nu$ — расстояние (в герцах) между соответствующими компонентами спинового мультиплета в АВ-части спектра, слияние которых наблюдалось при повышении температуры. Энергия активации, необходимая для вращения, составляет 18 ± 3 ккал/моль. Сайка [250] получил значение энергии активации для N-метилформамида и N-метилацетамида в жидком состоянии (14 ± 2 ккал/моль). В своей классической работе по исследованию быстрых процессов Гutowский и Холм [251] нашли энергетические барьеры переориентации для N,N-диметилформамида и N,N-диметилацетамида, равные 7 ± 3 и 12 ± 2 ккал/моль соответственно. Роджерс и Вудбрей [12] считают, что наиболее точной мерой времени жизни τ группы служит параметр формы линии r , представляющий собой отношение интенсивностей максимума и центрального минимума на кривой поглощения для дублета (см. разд. 9.13). Они исследовали обмен метильными группами между положениями А и В для ряда замещенных N,N-диметиламидов



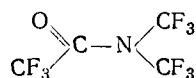
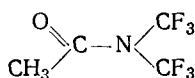
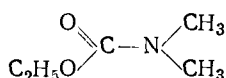
В табл. 9.10 приведены некоторые из полученных результатов для протонных спектров на частоте 60 Мгц. Для диметилакриламида и N,N-диметилкарбамилхлорида высота барьера оказалась небольшой. Для этих соединений частично

Таблица 9.10

ДАННЫЕ ПО ЗАТОРМОЖЕННОМУ ВНУТРЕННЕМУ ВРАЩЕНИЮ
ВОКРУГ СВЯЗИ С — N В АМИДАХ [12]

Соединение	Теплота активации, ккал/моль	lg A	Свободная энергия активации, ккал/моль	Температура слияния сигналов, °К
N,N-Диметилформамид	$18,3 \pm 0,7$	$10,8 \pm 0,4$	21,0	421,6
N,N-Диметилацетамид	$10,6 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,2$	17,4	360,3
N,N-Диметилпропиоамид	$9,2 \pm 0,7$	$7,3 \pm 0,5$	16,7	334,4
N,N-Диметилтрифторацетамид	$9,3 \pm 0,6$	$6,8 \pm 0,4$	17,6	367,9
N,N-Диметилтрихлорацетамид	$9,9 \pm 0,3$	$9,1 \pm 0,2$	14,9	287,1
N,N-Диметилакриламид	$6,8 \pm 0,7$	$6,0 \pm 0,5$	16,1	—
N,N-Диметилбензамид	$7,7 \pm 0,5$	$7,2 \pm 0,4$	15,3	284,9
N,N-Диметилмочевина	$7,3 \pm 0,5$	$6,1 \pm 0,3$	16,5	326,0

двойной характер связи С — N понижается за счет увеличения двойного характера связи С — R. Разности химических сдвигов групп NR_2 для соединений

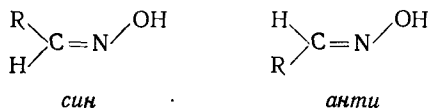


постоянны при понижении температуры вплоть до точек замерзания. На самом деле либо эти сдвиги действительно одинаковы, либо скорость обмена между положениями А и В остается слишком большой даже при низких температурах. Для ряда замещенных амидов изучалось влияние растворителей на высоту барьера [252]. В случае неполярных растворителей, таких, как четыреххлористый углерод, высота барьера при разбавлении монотонно убывает. Это,

возможно, обусловлено уменьшением стабильности более полярного основного состояния по сравнению с менее полярным возбужденным состоянием.

Для *орто*-замещенных N,N-диметиланилинов [253] пока нет доказательств существования какого-либо заметного вращательного барьера. Малая величина барьера объясняется вращением вокруг связи C—N, которое сопровождается инверсией у атома азота. Исключение составляет *орто*-нитроанилин, так как оба заместителя могут принимать участие в резонансном взаимодействии с бензольным кольцом и есть доказательства существования водородной связи между этими двумя группами [254, 371].

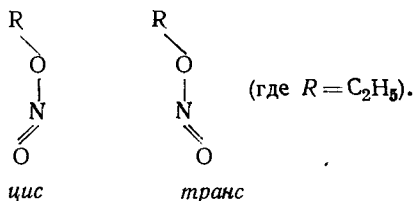
Для некоторых альдоксимов из спектров ЯМР было подсчитано относительное количество *син*- и *анти*-изомеров [255]



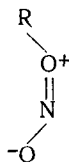
В спектрах протонного резонанса наблюдается 2 сигнала групп СН, причем сигнал в более слабом поле приписывается *син*-изомеру.

9.5.3. Связь N—O

Существование вращательных изомеров алкилнитритов было установлено Тартом [256] и Хассельдайном и сотр. [257, 258] с помощью методов оптической спектроскопии. Для обнаружения этих изомеров была использована также спектроскопия ЯМР [259, 260]. Методом ЯМР было установлено, что при понижении температуры приблизительно до -60° наблюдается дублетное расщепление сигналов α -метиленовой группы, что, возможно, обусловлено присутствием *цис*- и *транс*-вращательных изомеров



При еще более низких температурах количество *цис*-изомера несколько больше, чем *транс*-изомера. Разность химических сдвигов для α -метиленовых групп двух изомеров составляет приблизительно 1 м. д. Сигналы протонов метиленовой группы *цис*-изомера расположены в более слабом поле, поскольку в изомере существует водородная связь. Филлипс, Луней и Спес [260] измеряли относительные количества *цис*- и *транс*-изомеров в интервале температур от -100 до $+20^\circ$. Эти значения не совпадают с результатами, которые получил Тарт [256] оптическими методами. Вычисленное среднее значение энергии *цис-транс*-перехода [260] равно $-0,130$ ккал/моль. Малое значение этой величины приводит авторов к выводу, что барьер вращения вокруг N—O-связи возникает не из-за водородной связи в *цис*-изомере [256], а вследствие частично двойного характера самой связи N—O. Следующая структура вносит заметный вклад в резонансную энергию нитритов



Возможно, важную роль играют и пространственные факторы, так как в *трет*-бутилнитрите существование *цис*-изомера почти исключено, а в изопропилнитрите не может осуществляться плоская конфигурация. По температурной зависимости химических сдвигов была найдена свободная энергия активации внутреннего вращения (10 ккал/моль). Она оказалась значительно меньше, чем для нитрозаминов и амидов, рассмотренных в предыдущих разделах. Следовательно, среди этих трех групп соединений двойной характер связи, совпадающей с осью вращения, слабее всего проявляется в алкилнитритах. Из-за очень быстрых взаимопревращений метод разделения сигналов в случае алкилнитритов не пригоден. Кроме того, интервал температур, где наблюдаются эти переходы, составляет всего лишь около 5°. Однако влияние перориентации на ширину линии значительно более заметно, и его можно наблюдать в большем интервале температур. Этот метод был использован Пьеттом и Андерсоном [261], которые разработали методику исследования систем, аналогичную методике Гутовского и сотр. [3, 4] (см. разд. 9.1.1). Для случая медленного обмена они получили соотношение

$$\log [\pi \Delta \nu - (T_2^{-1})_j] = \log 2A(1 - P_j) - \Delta E / (2,303RT), \quad (9.136)$$

где $\Delta \nu$ — ширина линии на половине высоты, $(T_2^{-1})_j$ — собственная эффективная ширина линии, A — фактор частоты Аррениуса, P_j — доля ядер в окружении j , ΔE — потенциальная энергия барьера вращения.

Величину ΔE можно вычислить по графику зависимости $\log [\pi \Delta \nu - (T_2^{-1})_j]$ от $1/T$. В случае быстрого обмена получается выражение

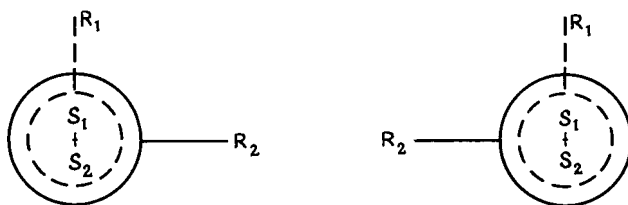
$$\log (\pi \Delta \nu T_2 - 1) = \log (2A/\nabla T_2) + \Delta E / (2,303RT), \quad (9.137)$$

где ∇ — второй момент каждой резонансной линии, а $T_2 = (T_2)_j$ для всех значений j . При этом из графика зависимости $\log (\pi \Delta \nu T_2 - 1)$ от $1/T$ получаем ΔE по углу наклона прямой. В идеальном случае можно провести два измерения энергии, наблюдая изменение ширины линии в двух предельных случаях — при медленном и быстром обмене. Экспериментальные условия для алкилнитритов позволяют использовать только область быстрого обмена. Пьетт и Андерсон в своих опытах измеряли T_2 по предложенному Вангснесом и Якобсоном [262] методу (см. разд. 2.10), в котором величина T_2 определяется непосредственно по экспоненциальному затуханию виглей резонансной кривой. Было принято, что время спин-спиновой релаксации T_2 зависит только от неоднородности приложенного магнитного поля. Поэтому можно использовать затухание виглей резонансного сигнала фенильной группы соединений, взятого в качестве внутреннего стандарта. Измерение ширины линий было проведено для резонансных сигналов α -CH₂- или CH-групп исследуемых алкилнитритов. Заметное изменение ширины линий происходит при 15°. Ширина линии продолжает линейно изменяться вплоть до температуры перехода, т.е. примерно до -45°. Величина ΔE равна 9 ± 2 ккал/моль для метил-, этил- и *n*-пропилнитритов; для изопропилнитрита получено более низкое значение (6 ± 2 ккал/моль). Грей и Ривс [263] получили аналогичные результаты для метилнитрита.

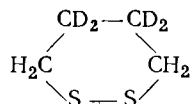
Проведено определение диэлектрических проницаемостей жидких первичных, вторичных и третичных алкилнитритов в широком интервале температур, и на основании этих данных вычислено относительное количество *цис*- и *транс*-изомеров [264, 265]. В результате был сделан вывод, что во всех трех случаях преобладает *транс*-форма [372]. Это противоречит данным, полученным ранее методом ЯМР. Таким образом, в статьях Пьетта, Рея и Огга [259], Пьетта и Андерсона [261], Грея и Ривса [263] необходимо пересмотреть отнесение сигналов в спектрах ЯМР. Тогда можно будет заключить, что в этих нитритах водородная связь имеет меньшее значение, чем электроноакцепторная сила группы NO₂, если есть молекулярные орбитали *транс*-типа.

9.5.4. Связь S — S

Существование двугранного угла в органических дисульфидах может привести к двум различным молекулярным конформациям



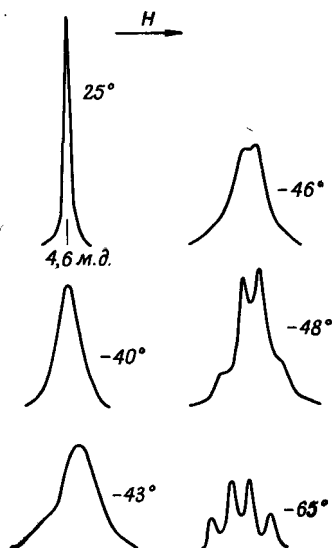
Методом ЯМР изучались взаимные переходы энантимеров 1,2-дитиана [266]. Для упрощения спектров было приготовлено дейтерированное соединение



При температурах ниже -50° 1 М раствор этого соединения в сероуглероде дает спектр, состоящий из квартета типа АВ (рис. 9.23), возникающий вследствие спин-спиновой взаимодвижения неэквивалентных *геминальных* протонов с постоянной $J_{gem} = 13$ гц. При температуре -43° тонкая структура исчезает. Из спектра, снятого при -65° при частоте 60 Мгц, была вычислена разность химических сдвигов δ_{ae} между сигналами аксиальных (*a*) и экваториальных (*e*) протонов, которая составляет 18,5 гц. Из формулы

$$k = \pi \delta_{ae} / \sqrt{2} \quad (9.138)$$

следует, что константа скорости $k = 40$ сек $^{-1}$.



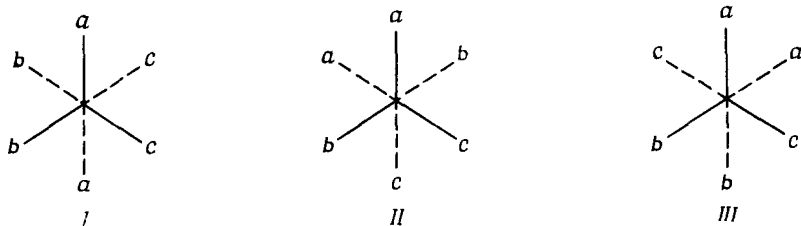
Р и с. 9.23. Спектр протонного резонанса 4,4,5,5-тетрадейтеродитиана-1,2 при частоте 60 Мгц. Химические сдвиги измерены относительно бензола как внешнего стандарта [266].

9.5.5. Связь С — С

Изучению заторможенного внутреннего вращения вокруг связи С — С посвящено много исследований методом ЯМР, так как такое вращение часто встречается в алифатических группах, особенно когда связь С — С не имеет частично двойного характера. Этот случай может быть более сложным, чем рассмотренные ранее, поскольку число возможных изомеров здесь больше. Выберем в качестве модели замещенные этаны. Если с каждым атомом углерода связаны три разных заместителя, то могут существовать три вращательных изомера *мезо*- и *d,l*-форм. Энергетически выгодны трансoidные (staggered) конформации I, II и III.

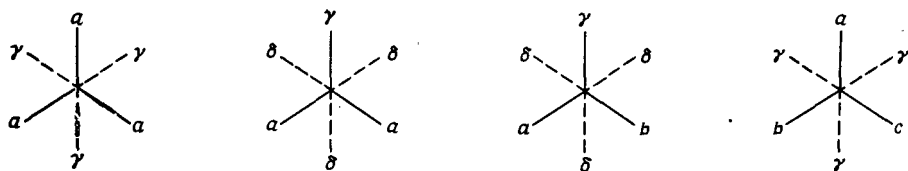
При комнатной температуре в этанах существует внутреннее вращение и присутствуют все три формы. Энтальпия их не всегда одинакова, и поэтому возможна разная концентрация этих форм в соединении. Кроме того, относительные концентрации также зависят от температуры. На вид спектра ЯМР влияют: 1) относительные энергии изомеров; 2) температура; 3) химические сдвиги и константы спин-спиновой взаимодвижения, характерные для каж-

дого изомера. Чтобы провести полный анализ ЯМР-спектра, необходимо принимать во внимание все эти эффекты, даже если они несущественны в энергетическом аспекте внутреннего вращения.



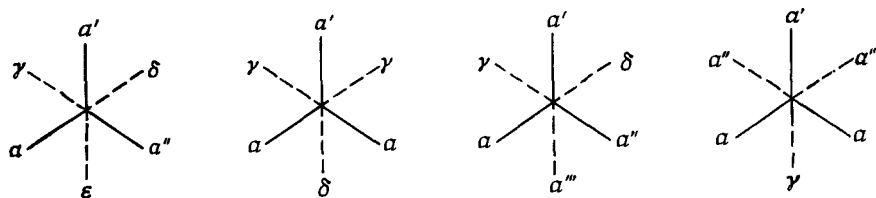
Спектральный анализ соединений, содержащих связи С — С. Попп [267] установил спектральные закономерности для замещенных этанов, содержащих не более двух разных магнитных ядер. Одновременно был предсказан вид спектров ЯМР для этанов, имеющих до шести магнитных заместителей [268]. Чтобы представить себе вид спектра, который может наблюдаться, надо принимать во внимание возможность медленного внутреннего вращения (или его отсутствия), которое приводит к наложению трех различных спектров, или быстрого вращения, в результате которого получается усредненный по времени спектр. Масштаб времени, конечно, определяется условиями эксперимента. Замещенные этаны можно разделить по их поведению в спектрах ЯМР на 5 различных групп.

а) Три изомера вращения эквивалентны. Спектры и при быстрой, и медленной переориентации одинаковы и не зависят от температуры. Приведем структуры такого типа



(Латинскими буквами обозначены заместители, имеющие магнитные ядра, а греческими — немагнитные заместители.)

б) Три изомера вращения эквивалентны, но их спектры при быстрой и медленной переориентации различны. Спектр при быстрой переориентации не зависит от температуры. В качестве примера приводим следующие структуры:

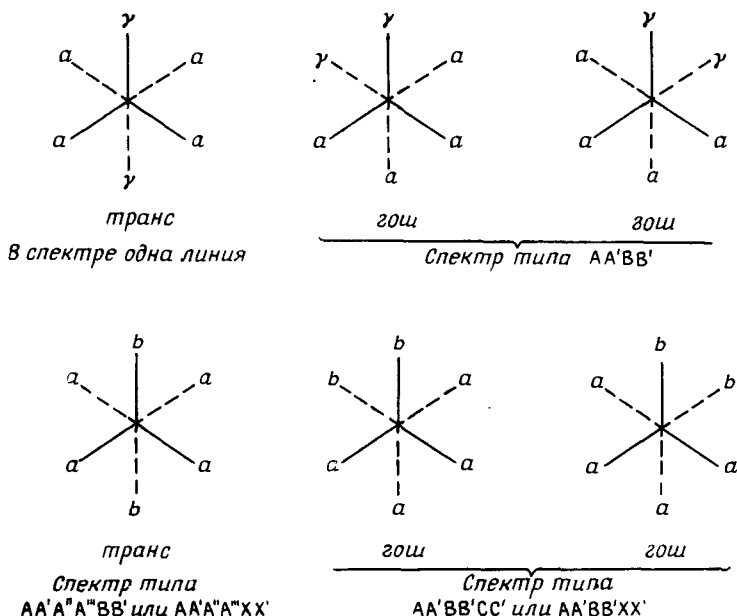


(Штрихами обозначены магнитно-неэквивалентные ядра одного и того же типа.) Для структуры, изображенной справа, при очень быстрых переходах между вращательными изомерами в спектре ЯМР будет проявляться только одна константа спин-спинового взаимодействия, равная $\frac{1}{2}(J_{aa''} + J_{a'a''})$. При медленных взаимных превращениях в спектре будет наблюдаться шесть раз-

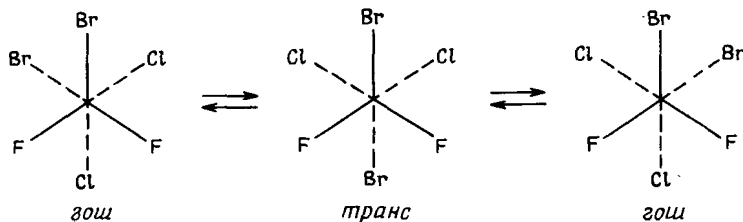
ных констант спин-спинового взаимодействия: $J_{aa''}^{гош}$, $J_{aa''}^{транс}$, $J_{a''a'}$, $J_{aa'}$, $J_{a''a''}$ и J_{aa} . Хорошо известным примером такого рода может служить этильная группа. При комнатной температуре вследствие быстрого вращения вокруг связи C—C ее спектр относится к типу A_2B_3 (см. разд. 8.13.9). Если бы скорость вращения можно было достаточно уменьшить, то спектр принял бы вид, характерный для типа $AA'BB'C$ (см. разд. 8.17.1).

в) Существуют два равновероятных вращательных *гош*-изомера и один отличающийся от них *транс*-изомер. При быстрых переходах спектр зависит от температуры и принадлежит к тому же типу, что и спектр *транс*-изомера, но отличается от спектров двух других изомеров.

Ниже изображены некоторые возможные изомеры такого типа.

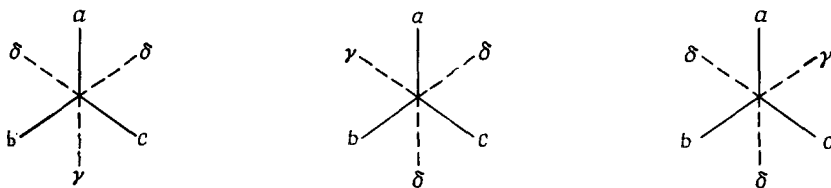


Обе *гош*-формы имеют одинаковые спектры. К типу *в* принадлежит большая группа молекул, имеющих два одинаковых заместителя у каждого углеродного атома, например $CF_2BrCBrCl_2$. Нейр и Робертс [270] исследовали фторный спектр этого соединения при комнатной температуре и при -80° . При -80° спектр представляет собой наложение спектров типов A_2 и AB в соотношении 1,4 : 1. Следовательно, при низких температурах существуют *транс*- и *гош*-формы. При комнатной температуре спектр имеет вид типа A_2 , что характеризует быстрые взаимные переходы между изомерами

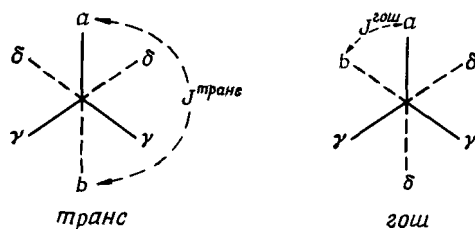


г) Вращательные изомеры неэквивалентны и вероятность их существования не одинакова. При быстрых взаимных переходах в молекуле спектр не

зависит от температуры и остается одним и тем же. К этому типу относятся структуры I, II, III, изображенные выше, и следующие системы:



Эти три вращательных изомера дают спектры ЯМР типа АРХ; *d*- и *l*-формы оптических изомеров всегда дают одинаковые спектры. Важно отметить, что каждый изомер вращения и молекула в целом имеют спектры одного типа, но разные спектральные параметры. Это легко рассмотреть на более простом примере



Оба эти изомера дают спектры типа АХ, и при быстром вращении в молекуле наблюдается спектр этого же типа. Если число молекул в *транс*- и *гош*-конфигурации соответственно $n^{\text{транс}}$ и $n^{\text{гош}}$ и если константы спин-спинового взаимодействия в спектрах отдельных изомеров равны $J^{\text{транс}}$ и $J^{\text{гош}}$, то усредненное значение константы спин-спинового взаимодействия $\langle J \rangle$, измеренное в наблюдаемом спектре молекулы с внутренним вращением, равно

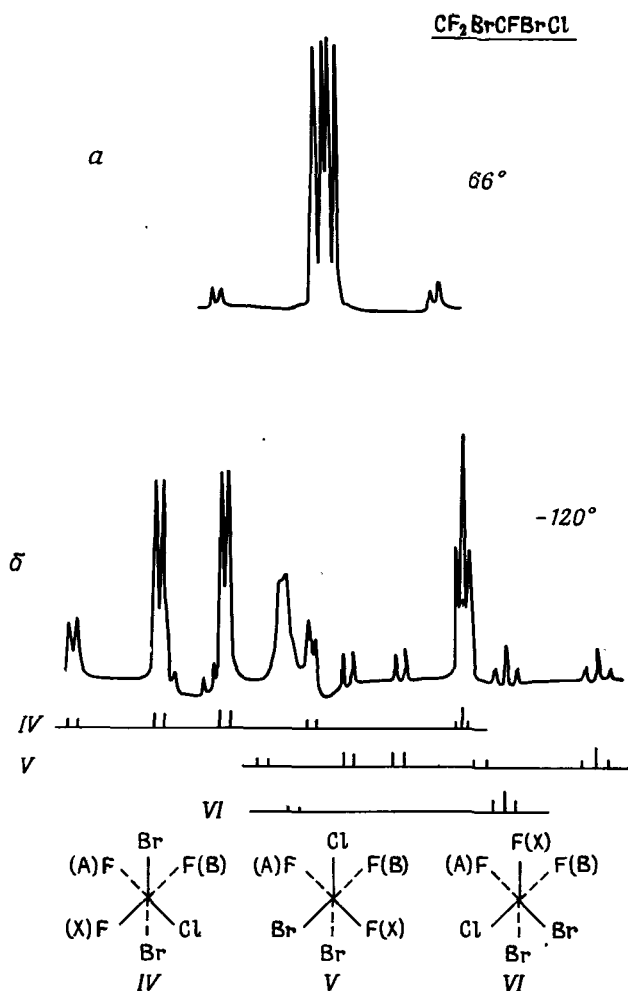
$$\langle J \rangle = n^{\text{транс}} J^{\text{транс}} + n^{\text{гош}} J^{\text{гош}}.$$

Доли вращательных изомеров $n^{\text{транс}}$ и $n^{\text{гош}}$ зависят от температуры. Функции, описывающие результирующую температурную зависимость $\langle J \rangle$, приведены ниже. Конкретный пример этого типа показан на рис. 9.24. При комнатной температуре спектр ЯМР- F^{19} молекулы $CF_2BrCFBrCl$ относится к типу АВХ и представляет собой среднее спектров всех вращательных изомеров. Для каждого изомера спектральные параметры различны. Константы спин-спинового взаимодействия [269] для разных изомеров имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{IV} \quad \begin{cases} J^{\text{транс}} \\ J^{\text{гош}} \end{cases} &= \begin{cases} -11,8 \text{ гц}, \\ -14,8 \text{ гц}, \end{cases} \\ \text{V} \quad \frac{1}{2} (J^{\text{гош}} + J^{\text{транс}}) &= -14,0 \text{ гц}, \\ \text{VI} \quad \begin{cases} J^{\text{транс}} \\ J^{\text{гош}} \end{cases} &= \begin{cases} -20,3 \text{ гц}, \\ -21,3 \text{ гц}. \end{cases} \end{aligned}$$

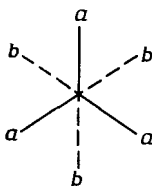
Менетт и Эллеман [275] для исследования соединения CF_2BrCBr_2F при -110° применяли метод двойного резонанса. Они нашли, что константы *геминального* и *вицинального* спин-спинового взаимодействий имеют противоположный знак. Из спектра видно, что преобладающей является конформация, имеющая два атома брома в *транс*-положении друг к другу.

д) Три вращательных изомера эквивалентны. И медленное, и быстрое взаимное превращение молекул дает спектры с одинаковыми химическими



Р и с. 9.24. Спектр F^{19} резонанса $\text{CF}_2\text{BrCFBrCl}$ в CFCl_3 при частоте 56,4 Мгц. Индивидуальные вращательные изомеры имеют спектры типа A^2BX , приближающиеся к типу $\text{AA}'\text{X}$ [364].

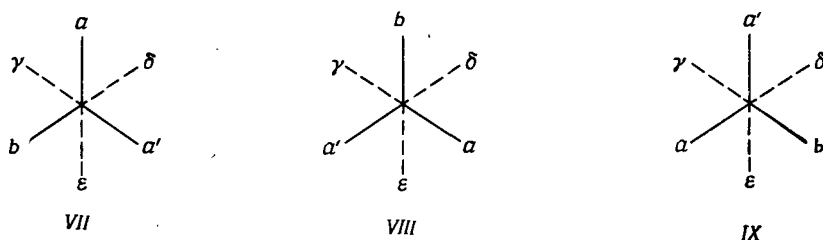
сдвигами, но число констант спин-спинового взаимодействия будет больше в случае медленной переориентации молекулы. При быстром взаимном превращении спектр не зависит от температуры. Здесь вероятна только одна возможность, а именно:



Обеим половинам молекулы отвечает симметрия C_{3v} , и все атомы в заместителях имеют магнитные ядра.

Из сказанного выше следует, что симметрия вращательных изомеров и их средние времена жизни играют определяющую роль в ЯМР-спектре. Гутковский [276] подчеркивает основную роль асимметрии в появлении магнитной

неэквивалентности. Он дал алгебраический анализ случая *g*, рассмотренного выше. Если взять три *dl*-пары



то химические сдвиги $\langle \nu \rangle$, усредненные вследствие вращения, равны

$$\left. \begin{aligned} \langle \nu_a \rangle &= \sum_n x_n \nu_n^a \\ \langle \nu_{a'} \rangle &= \sum_n x_n \nu_n^{a'} \end{aligned} \right\}, \quad (9.139)$$

где x_n — мольная доля вращательного изомера n ; ν_n^i — химический сдвиг i -го ядра во вращательном изомере n .

Суммарный химический сдвиг между a и a' дается выражением

$$\langle \Delta \nu \rangle = \langle \nu_a - \nu_{a'} \rangle = \sum_n x_n (\nu_n^a - \nu_n^{a'}), \quad (9.140)$$

которое можно записать в виде

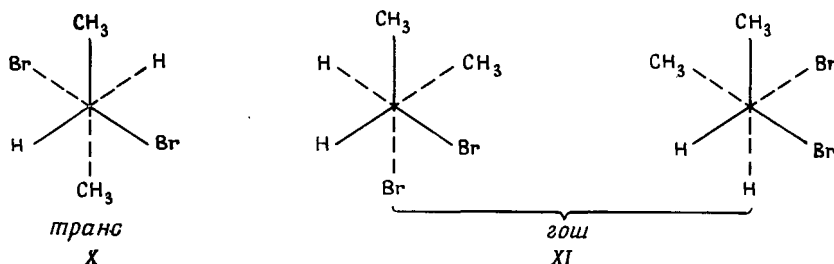
$$\langle \Delta \nu \rangle = \sum_n x_n (\Delta \nu_n^0 + \Delta \nu_n), \quad (9.141)$$

где $\Delta \nu_n^0 = (\nu_n^a - \nu_n^{a'})$ для исходного соединения, в котором магнитное ядро b того же вида, что магнитное ядро a , и, следовательно, все три вращательных изомера одинаковы и их содержания равны. Величина $\Delta \nu_n$ показывает изменение $\Delta \nu_n^0$ при замене a на b . Гутовский получил выражение

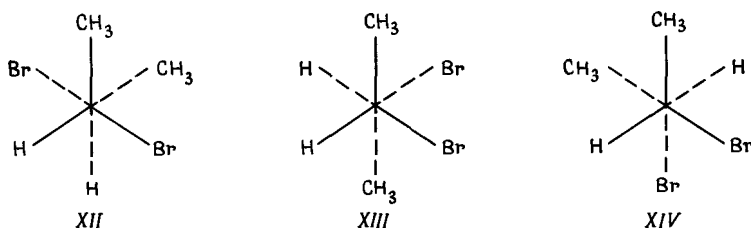
$$\langle \Delta \nu \rangle = \sum_n \left(x_n - \frac{1}{3} \right) \Delta \nu_n^0 + \sum_n \left(x_n - \frac{1}{3} \right) \Delta \nu_n + \sum_n \frac{1}{2} \Delta \nu_n. \quad (9.142)$$

Первый член зависит от разности химических сдвигов, обусловленной первоначальной асимметрией исходного соединения (когда $b = a$) или разностью содержания изомеров, возникающей при $b \neq a$. Второй член зависит от соотношения изомеров и изменения химических сдвигов $\Delta \nu_n$ при $b \neq a$. Последний член отражает «эффект асимметрии» — суммарный сдвиг, возникающий, когда содержание вращательных изомеров одинаково.

Подбирая спиновую систему, которая анализируется сравнительно легко, можно вычислить константы спин-спинового взаимодействия и получить качественную информацию о соотношении изомеров. Многие исследованные замещенные этаны [255, 270—274, 277—282, 373] можно отнести к одной из пяти вышеперечисленных групп. Теперь рассмотрим конкретные примеры. Анет [282] исследовал протонные спектры *мезо*- и *dl*-изомеров 2,3-дибромбутана

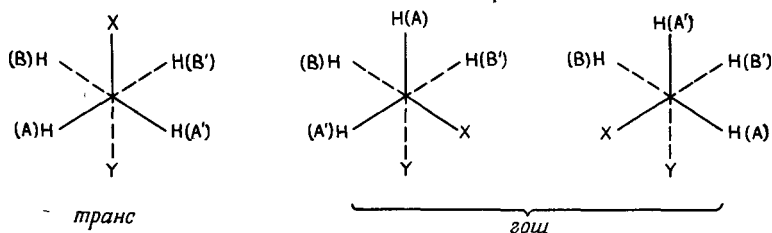


и провел анализ спектров спиновых систем типа $AA'X_3X'_3$ с $J_{XX'} = 0$. Мезо-изомер существует в виде *транс*- и *гош*-форм (X и XI), *dl*-изомер представляет собой смесь отдельных *d*- и *l*-молекул, каждая из которых может иметь три вращательных изомера (XII—XIV).



На основании измерения интенсивностей мультиплетов в спектре мезо-изомера, обладающих сравнительно большой константой $J_{AA'}$ спин-спинового взаимодействия (7,85 гц), было показано, что основной формой в этом случае является вращательный изомер X ($66 \pm 10\%$), но в заметных количествах присутствует также изомер XI. Меняя растворитель, можно изменить диэлектрическую проницаемость, влияя таким образом на соотношение конформеров в соединении [272, 283, 296], так как формы X и XI имеют различные дипольные моменты. Небольшая величина константы спин-спинового взаимодействия $J_{AA'}$ *dl*-изомера (3,15 гц) означает, что форма XIV должна присутствовать в малых количествах ($14 \pm 10\%$), тогда как преобладающей является главным образом форма XIII.

Были сняты протонные спектры типа $AA'BB'$ для 1,2-дизамещенных этанов CH_2CH_2Y [284]. Большое количество таких соединений дает спектры, которые можно назвать «ложно простыми», поскольку вместо возможных 10 линий для половины спектра наблюдается 3 или 7 линий. 10 линий наблюдается в спектре в том случае, если $\nu_A - \nu_B (= \nu_0\delta)$ и $J_{AA'} - J_{BB'} (= M)$ малы. Если $\nu_A - \nu_B$ и $J_{AA'} - J_{BB'}$ велики по сравнению с $J_{AB} + J_{AB'} (= N)$, в спектрах наблюдается 5 или 3 линии. Возможны следующие вращательные изомеры:



Ожидаемый спектр этих изомеров, очевидно, можно отнести к типу, который описан выше для случая *в*. Полагая, что $J^{\text{транс}}$ и $J^{\text{гош}}$ -константы спин-спинового взаимодействия инвариантны (см., однако, [344]), для данного соединения получаем

$$J_{AB} = n^{\text{транс}} J^{\text{гош}} + \frac{1}{2} n^{\text{гош}} (J^{\text{транс}} + J^{\text{гош}}) \quad (9.143)$$

и

$$J_{AB'} = J_{A'B} = n^{\text{транс}} J^{\text{транс}} + n^{\text{гош}} J^{\text{гош}}.$$

Можно показать, что

$$N = J + J' = \frac{1}{2} [J^{\text{транс}} + 3J^{\text{гош}} + n^{\text{транс}} (J^{\text{транс}} - J^{\text{гош}})] \quad (9.144)$$

и

$$L = J - J' = \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{3} n^{\text{транс}} \right) (J^{\text{транс}} - J^{\text{гош}}), \quad (9.145)$$

откуда

$$2J_{AB} + J_{AB'} = J^{\text{транс}} + 2J^{\text{гош}} = \frac{3}{2} N + \frac{1}{2} L. \quad (9.146)$$

Абрагам и Пахлер [284] сделали несколько важных выводов. Прежде всего величина $\frac{3}{2}N + \frac{1}{2}L$ должна оставаться постоянной для данного соединения и не должна зависеть от соотношения вращательных изомеров. Из анализа спектров можно получить только абсолютные значения N и L , но, полагая, что N положительно, можно определить знак L , меняя соотношение изомеров (например, меняя либо температуру, либо растворитель). Тогда величину, $J^{\text{транс}} + 2J^{\text{гош}}$ можно определить однозначно. Кроме того, знак L указывает, какая из форм (*транс* или *гош*) более стабильна, поскольку $J^{\text{транс}} > J^{\text{гош}}$; так, при $L > 0$ $n^{\text{транс}}$ должно быть меньше $\frac{1}{3}$ и, следовательно, *гош*-изомер должен быть более стабилен. Если же вращательные изомеры имеют одинаковую энергию и $L = 0$, половина спектра состоит из 5 или 3 линий. Отметим, что значение $\frac{3}{2}N + \frac{1}{2}L$ не точно равно $\frac{2}{3}(J^{\text{транс}} + 2J^{\text{гош}})$ при $L = 0$, а является

Таблица 9.11

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ И КОНСТАНТЫ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Н — Н
ДЛЯ 1,2-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНОВ [284]

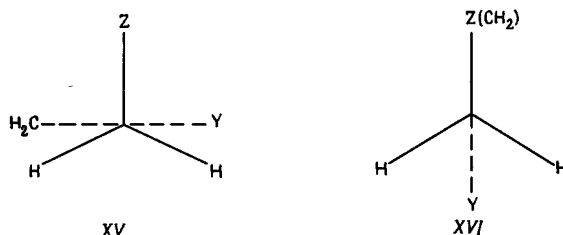
Соединение	$\nu_0 \delta$	M	N	L	$\frac{3}{2}N \pm \frac{1}{2}L$	$J^{\text{транс}} + 2J^{\text{гош}}$
1-Хлор-2-бромэтан жидкий	12,60	0,95	15,00	3,07	24,0 (21,0)	} 20,6
1:1 в ацетонитриле	20,21	1,02	14,00	1,58	21,8 (20,2)	
2-Хлорэтанол жидкий	11,24	0,81	11,18	1,90	17,7 (15,8)	} 17,6
1:2 в CCl_4	13,20	0,76	11,82	2,15	17,3 (15,2)	
1:1 в ацетоне	10,83	0,80	11,43	1,22	17,8 (16,5)	
2-Бромэтанол жидкий	22,8	1,94	11,72	1,20	18,2 (17,0)	} 18,0
1:1 в CHCl_3	25,0	1,71	11,30	1,48	17,7 (16,2)	
1:1 в CS_2	25,65	1,77	11,64	1,05	18,0 (16,9)	
1:1 в ацетоне	21,8	—	12,09	0	18,1 (18,1)	
2-Метоксиэтанол жидкий	11,70	1,53	9,61	2,24	15,5 (13,3)	} 15,8
1:2 в CCl_4	12,20	1,87	9,73	2,80	16,0 (13,2)	
1:1 в D_2O	8,98	1,24	9,66	2,82	15,9 (13,1)	
1:1 в ацетоне	11,52	1,52	10,02	2,08	16,1 (14,0)	
2-Хлорэтилацетат жидкий	34,8	0	11,06	2,10	17,6 (15,5)	} 17,9
1:1 в CCl_4	35,4	0	11,52	1,76	18,1 (16,4)	
2-Метоксиэтилацетат жидкий	36,3	0,83	9,68	2,83	15,9 (13,1)	} 16,0
1:1 в CCl_4	35,8	0,89	9,80	2,79	16,1 (13,1)	
1:1 в ацетоне	35,9	0,85	9,73	2,88	16,0 (13,2)	
Левулиновая кислота						
1:1 в CHCl_3	10,72	1,10	13,17	1,35	20,4 (19,1)	} 20,4
1:1 в D_2O	15,36	1,18	12,90	1,91	20,3 (18,4)	
Этиловый эфир левулиновой кислоты						
жидкий	14,40	1,15	13,07	1,54	20,4 (18,8)	} 20,4
1:1 в CHCl_3	13,87	1,08	12,96	1,38	20,1 (18,8)	
1:1 в CH_3OH	15,39	1,26	13,12	1,88	20,6 (18,7)	
2:3 в $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	15,4	1,73	12,78	1,93	20,1 (18,2)	
4-Циан-2,2-диметилбутираль жидкий	29,3	2,82	15,89	3,94	25,8 (21,9)	21,9

функцией количественного соотношения вращательных изомеров. Следовательно, наблюдаемый ряд значений N может быть частично обусловлен эффектами заместителей, но он также отражает и соотношение изомеров вращения. В табл. 9.11 приведены данные Абрагама и Пахлера [284]. Таблица показывает, что *госи*-изомер 1,2-дизамещенных этанов часто более стабилен, чем *транс*-изомер. Этот результат противоположен полученному для галогензамещенных этанов. Однако спектры ЯМР низкого разрешения твердых галогензамещенных этанов [293] показали, что $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$ существует главным образом в *госи*-форме, в то время как $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$ и $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$, возможно, находятся в *транс*-форме.

Влияние некоторых растворителей бывает необычным, например, количественные соотношения вращательных изомеров 2-метоксиэтанола одинаковы в растворах CCl_4 и D_2O . Из табл. 9.11 видно, что значение $^{3/2}N + ^{1/2}L$ не остается постоянным для данного соединения, а возрастает с увеличением количества *транс*-изомера. Поэтому величина $J^{\text{госи}} + 2J^{\text{транс}}$ для двух изомеров каждого соединения также различна. Абрагам и Пахлер [285, 286] объяснили этот эффект тем, что двугранные углы в *госи*-изомере отличаются от 60 и 180°. Поскольку значение M изменяется с растворителем, можно сделать вывод, что константы *геминального* спин-спинового взаимодействия более чувствительны к изменению окружения, чем константы *вицинального* взаимодействия.

В приведенном выше обсуждении принималось, что два *госи*-изомера имеют неразличимые спектры. Но Харрис и Шепард [281] при изучении спектра F^{19} для 1,2-дизамещенных перфторэтанов обнаружили противоположную картину. Они использовали остроумный метод анализа боковых сигналов C^{13} в резонансном спектре F^{19} (см. разд. 8.19.2) [272].

Влияние растворителей. Обсуждение влияния растворителей до сих пор не включало количественной трактовки. Уайпл [287] наблюдал изменение констант спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР 2,3-дигалогензамещенных пропенов для протонов, находящихся в *цис*-1,3-положениях. В этом случае возможны две конформации



Величина J выражается формулой

$$J = n_{\text{XV}}J_{\text{XV}} + n_{\text{XVI}}J_{\text{XVI}},$$

где n_{XV} и n_{XVI} — мольные доли изомеров. Было сделано предположение, что $J_{\text{XV}} = ^{1/2}J'$ и $J_{\text{XVI}} = ^{3/2}J'$, где J' — константа спин-спинового взаимодействия протонов, находящихся в 1,3-положении в соответствующем 2-галогензамещенном пропене. Константа равновесия K была вычислена из значений n_{XV} и n_{XVI}

$$K = n_{\text{XV}}/n_{\text{XVI}} = 2 (Z_{\text{XV}}/Z_{\text{XVI}}) \exp(-\Delta E/RT), \quad (9.147)$$

где Z_{XV} и Z_{XVI} — функции распределения двух изомеров. Разность энергии ΔE двух изомеров в растворителе можно выразить приблизительно следующим образом:

$$\Delta E = \Delta E_0 - (8\pi Nd/3M) [(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)] (\mu_{\text{XV}}^2 - \mu_{\text{XVI}}^2), \quad (9.148)$$

где d — удельный вес растворенного вещества, M — его молекулярный вес, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, μ_{XV} и μ_{XVI} — дипольные моменты

конформеров. Между $\log K$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ должна наблюдаться линейная зависимость; это подтвердилось при определении соотношения изомеров в 2,3-дихлорпропене [287].

Снайдер [349] указал, что растворитель может оказывать влияние на значение $J_{\text{HH}}^{\text{gem}}$, когда конформационных изменений не происходит [373].

Температурные измерения. Микроволновая спектроскопия дает обширную информацию о барьерах внутреннего вращения молекул. К сожалению, ограниченность этого метода заключается в том, что он позволяет измерять барьеры вращения только для метильных групп, вращающихся относительно каких-либо других групп. Для молекул этого типа барьеры вращения малы и приблизительно одинаковы (~ 3 ккал/моль), и стерическое отталкивание, видимо, мало влияет на величину барьера. Высота барьера в молекулах с быстрым внутренним вращением была измерена также методом ультразвуковой релаксации [296]. Различие в энтальпиях *гош*- и *транс*-изомеров может быть небольшим. Так, для *n*-пропилхлорида энтальпия по данным спектральных методов [294] составляет 50 ± 150 ккал/моль, а ее значение, полученное методом дифракции электронов, равно 300 ± 200 ккал/моль [295]. Замещение при обоих атомах углерода этана может привести к значительному увеличению барьера, например, для гексахлорэтана барьер составляет 10,8 ккал/моль [240]. Барьеры такой высоты для молекул, содержащих атомы водорода или фтора, можно определить методом ЯМР. Измеряя в спектре ЯМР отношение интегральных интенсивностей сигналов от трех разных изомеров вращения, можно получить относительные значения минимумов потенциальной энергии. Сравнивая спектры, снятые при температурах, когда происходят взаимные превращения, со спектрами, рассчитанными теоретически при выборе наиболее вероятных величин барьеров, можно получить ценную информацию о высоте потенциальных максимумов энергии. Потенциальные максимумы были вычислены [288] для CFCIBrCFCIBr , где все они приблизительно на $10,0 \pm 0,5$ ккал/моль выше потенциальных минимумов. Следовательно, при низких температурах спектр магнитного резонанса F^{19} представляет собой наложение спектров трех разных вращательных изомеров *мезо*- и *dl*-форм. Определение относительных энергий этих трех форм для этанов, имеющих асимметрический атом углерода, — одно из крупных достижений ЯМР-спектроскопии. Был предложен метод вычисления этих энергий, в основном для тех случаев, когда спектры отдельных изомеров не усредняются [288]. Для большинства замещенных этанов происходит усреднение спектров вследствие внутреннего вращения; это упрощает спектры, но и количество информации, которое в этом случае можно получить из них, становится гораздо меньше. Гутовский, Белфорд и Мак-Магон [289] показали, как можно из спектров, усредненных в результате вращения, получить ряд ценных данных.

Предложенный ими метод состоит в следующем. Экспериментально наблюдаемая усредненная резонансная частота (химический сдвиг) i -го ядра равна

$$\langle \nu_i \rangle = x_1 \nu_1^i + x_2 \nu_2^i + x_3 \nu_3^i, \quad (9.149)$$

а усредненная константа спин-спинового взаимодействия между i - и j -м ядрами

$$\langle J_{ij} \rangle = x_1 J_1^{ij} + x_2 J_2^{ij} + x_3 J_3^{ij}, \quad (9.150)$$

где x_1 , x_2 и x_3 — мольные доли трех вращательных изомеров. Мольные доли можно выразить через относительные энергии вращательных изомеров (см. рис. 9.25). Относительные энергии равны $\Delta E_1 = E_1 - E_3$ и $\Delta E_2 = E_2 - E_3$ и отношение мольных долей изомеров можно выразить следующим образом:

$$x_1 : x_2 : x_3 = Q'_1 \exp(-\Delta E_1/RT) : Q'_2 \exp(-\Delta E_2/RT) : Q'_3, \quad (9.151)$$

где Q'_n — функция распределения вращательного изомера n без учета координаты ϕ внутреннего вращения.

В хорошем приближении $Q'_1 = Q'_2 = Q'_3$, тогда

$$\langle v_i \rangle = Q_\varphi^{-1} [v_1^i \exp(-\Delta E_1/RT) + v_2^i \exp(-\Delta E_2/RT) + v_3^i], \quad (9.152)$$

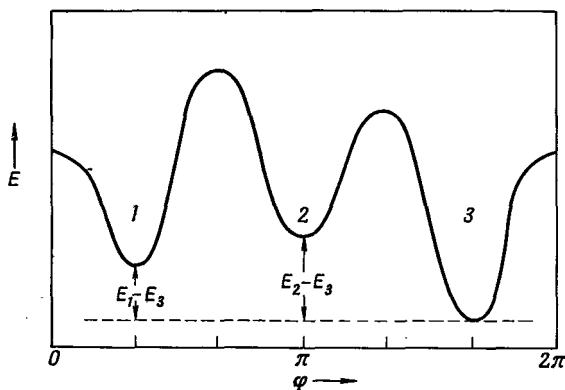
где Q_φ — функции распределения внутреннего вращения для трех вращательных изомеров при термическом равновесии

$$Q_\varphi = \exp(-\Delta E_1/RT) + \exp(-\Delta E_2/RT) + 1. \quad (9.153)$$

Предположив, что константы спин-спинового взаимодействия для отдельных изомеров не зависят от температуры [301], получаем

$$\langle J_{ij} \rangle = Q_\varphi^{-1} [J_1^{ij} \exp(-\Delta E_1/RT) + J_2^{ij} \exp(-\Delta E_2/RT) + J_3^{ij}]. \quad (9.154)$$

Таким образом, если температурная зависимость $\langle v_i \rangle$ и $\langle J_{ij} \rangle$ определяется только относительными равновесными количествами вращательных изомеров, можно вычислить относительные энергии, химические сдвиги и константы



Р и с. 9.25. Энергия замещенных этанов как функция двугранного угла между связями С — а и С — b в группе а — С — С — b.

спин-спинового взаимодействия для каждого изомера. Измерение констант спин-спинового взаимодействия является предпочтительным, так как на них не влияет ассоциация молекул; однако их величина может зависеть от температуры [344]. Конечное уравнение трудно решить; величина влияния температуры на J_{ij} в интервале 200° составляет лишь около 1 гц (в том же интервале температур v_i изменяется примерно на 2%). Несмотря на эти трудности, в некоторых случаях можно найти все неизвестные [374]. Дальнейшие успехи в этом направлении будут определяться совершенствованием приборов. Как было вычислено, существует следующая зависимость $J_{HH'}$ от двугранного угла (см. разд. 5.3.1):

$$J_{HH'} = 9 \cos^2 \varphi - 0,3 \text{ (гц)}, \quad (9.155)$$

но Фессенден и Уо [290] высказывают сомнение в том, что это уравнение применимо к случаям взаимодействия между ядрами водорода и фтора. Сопоставить уравнения (9.152) и (9.154) с наблюдаемой температурной зависимостью $\langle v_i \rangle$ и $\langle J_{ij} \rangle$ лучше всего с помощью цифровой вычислительной машины. Применение вычислительной машины необходимо даже в том случае, если обе *gosh*-формы одинаковы, что уменьшает количество неизвестных параметров с пяти до трех:

$$\Delta E (= E_2 - E_3 = E^{\text{транс}} - E^{\text{гош}}), \text{ а также } J^{\text{транс}} \text{ и } J^{\text{гош}} \text{ или } v^{\text{транс}} \text{ и } v^{\text{гош}}.$$

Таким образом, уравнение (9.154) сводится к виду

$$\langle J \rangle = \frac{2J^{\text{гош}} + J^{\text{транс}} \exp(-\Delta E/RT)}{2 + \exp(-\Delta E/RT)}, \quad (9.156)$$

в котором принимается, что $E_{\text{транс}} > E_{\text{гош}}$. Если значение ΔE принять равным некоторой величине или получить его из данных других методов, например инфракрасной спектроскопии, можно вычислить коэффициенты при $J^{\text{гош}}$ и $J^{\text{транс}}$ в уравнении (9.156) для каждой температуры $T_1, \dots, T_k$, при которой вычисляется $\langle J \rangle$. Тогда получаем k уравнений вида

$$\langle J_k \rangle = a_k J^{\text{гош}} + b_k J^{\text{транс}}, \quad (9.157)$$

которые линейны относительно неизвестных $J^{\text{гош}}$ и $J^{\text{транс}}$. Сведение уравнения к линейной форме позволяет применить для оценки наилучших пробных значений $J^{\text{гош}}$ и $J^{\text{транс}}$ метод наименьших квадратов. Зная эти значения и ΔE , можно рассчитать $\langle J \rangle$ из уравнения (9.156) как функцию температуры и получить сумму квадратов отклонений экспериментальных точек от теоретической кривой. Эти отклонения можно свести к минимуму, если провести ряд подобных расчетов, систематически варьируя ΔE .

Гутовский, Белфорд и Мак-Магон применяли этот метод для изучения молекул $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CHCl}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$, $\text{CHCl}_2\text{CHFCI}$, $\text{CF}_2\text{BrCFBrCl}$ (значения J , полученные авторами для этого соединения, не совпадают с результатами Ньюмарка и Седерхолма [269], которые вымораживали вращательные изомеры) и $\text{CFCl}_2\text{CHCl}_2$. Они нашли, что этот метод нельзя применять к молекулам $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)$, $\text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br}$, так как значения ΔE для них малы (35—90 кал/моль) и поэтому $\langle J_{\text{HH}}^{\text{вн}} \rangle$ фактически не зависит от температуры. Для таких систем использовали следующее приближенное уравнение:

$$\langle J \rangle = \frac{1}{2} |J^{\text{транс}} - J^{\text{гош}}| (\Delta E/RT) + I, \quad (9.158)$$

где $\Delta E = E_{\text{транс}} - E_{\text{гош}}$, а I — константа.

Результаты, полученные из измерений химических сдвигов, кажутся малонадежными из-за эффектов молекулярной ассоциации. Однако наблюдается хорошее совпадение значений ΔE , полученных с помощью метода ЯМР и из колебательных спектров, следовательно, сделанные выше приближения оправданы. Лучшим примером служит $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, для которого значение 1100 ± 35 кал/моль (полученное из данных по $\langle \nu_{\text{H}} \rangle$) очень хорошо согласуется со значениями 1050 ± 30 кал/моль (из данных по $\langle J_{\text{HH}} \rangle$) и 1080 ± 40 кал/моль (по данным колебательных спектров), несмотря на то, что на величину $\langle \nu_{\text{H}} \rangle$ влияет водородная связь.

Фессенден и Уо [290] отметили, что несколько непонятна большая разница в значениях $J^{\text{транс}}$ и $J^{\text{гош}}$ для $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ и $\text{CFCl}_2\text{CHCl}_2$ [280]: 10 и 5 гц и 18,1 и 1 гц соответственно. Из сравнения соединений $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$ [281] и $\text{CF}_2\text{BrCFBr}_2$ [275] видно, что при замещении одного фтора на бром наблюдается заметное увеличение значений $J^{\text{транс}}$ и $J^{\text{гош}}$, причем $J^{\text{транс}}$ возрастает больше.

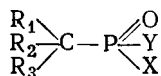
Рассматривая полученные значения ΔE , Гутовский, Белфорд и Мак-Магон пришли к выводу, что относительная стабильность вращательных изомеров определяется двумя факторами. Для родственных соединений $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CHCl}_2\text{CHF}_2$ и $\text{CFCl}_2\text{CHCl}_2$ наименьшей энергией обладает изомер, в котором два ядра водорода или, как в последнем соединении, ядра F и H находятся в *гош*-положении. Они имеют большие дипольные моменты, поэтому пространственные эффекты малы. Как пространственные, так и дипольные взаимодействия стабилизируют *гош*-форму. В соединениях с низкими значениями ΔE наиболее стабильная форма определяется пространственными факторами.

Были найдены интересные закономерности химических сдвигов. Для $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ сигнал протона в наиболее слабом поле принадлежит форме, в которой атомы водорода расположены ближе всего друг к другу. Аналогично для $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ у обеих групп атомов F резонансные сигналы для *транс*-формы, в которой все три атома фтора расположены по соседству друг с дру-

гом, находятся в наиболее слабых полях. В обоих соединениях сигналы в наиболее слабом поле, очевидно, принадлежат таким вращательным изомерам, в которых вицинальные заместители дают наиболее сильное суммарное электростатическое взаимодействие [291]. Такие корреляции полезны при установлении неизвестных молекулярных конфигураций. Правда, следует быть осторожным, так как Томсон, Ньюмарк и Седерхолм [288], которые измерили химические сдвиги F^{19} в спектрах изомеров, нашли, что эти химические сдвиги располагаются в следующем порядке: в самых слабых полях расположен сигнал атома F, находящегося в *gauche*-положении к атому F и атому Cl, затем сигнал атома F в *gauche*-положении к атомам Br и Cl и, наконец, сигнал атома F в *gauche*-положении к атомам F и Br. Таким образом, по своему влиянию на смещение сигнала F^{19} в сторону более сильного поля атомы неожиданно располагаются в следующий ряд: $Cl > F > Br$.

9.5.6. Связь C — P

До настоящего времени изучение конформаций проводилось только для соединений типа [292]



где R — атом водорода, фенильная или алкильная группа; X — атом Cl или фенильная группа; Y — группа OH, $OSCH_3$, $OSCH_2CH_3$ или атом Cl. Очевидно, основные закономерности, определяющие изомерию относительно связи C — C, сохраняют силу и в этом случае. С помощью метода ЯМР удалось доказать существование быстрого вращения вокруг связи C — P при комнатной температуре.

9.5.7. Природа барьера внутреннего вращения

О существовании потенциальных барьеров внутреннего вращения было известно с 1930 г., но до сих пор это явление не понято до конца. Величина барьера остается почти постоянной для соединений типа $CH_3CH_nX_{3-n}$, где X = H, F, Cl или Br. Вследствие этого было высказано предположение [240] о том, что главную роль здесь играет взаимодействие одного типа. Однако для такого заключения имеется мало экспериментальных данных необходимой точности.

Представление о связи C — C в этане, как имеющей цилиндрическую симметрию, исключается наличием угловой зависимости энергии барьера вращения. Привлечение орбиталей с высокой энергией, таких, как 4f-уровни углерода, практически бесполезно [298] в связи с тем, что максимальное перекрытие связывающих орбиталей будет способствовать образованию заслоненной (eclipsed) конфигурации, тогда как стабильной является трансoidная (staggered). Проблема осложняется еще и тем, что примесь d- или f-характеров в орбиталях углерода может быть значительной, но подходящие квантово-механические методы не достаточно разработаны. Другой значительный вклад может быть обусловлен частично двойным характером связи C — C (обычно называемый гиперконъюгацией), но и в этом случае, как оказывается, выгодной является заслоненная конфигурация.

Для решения проблемы использовались экспериментально определяемые величины, например дипольные моменты связей и пространственные силы отталкивания. Попытки объяснить барьеры вращения взаимодействием диполей, квадруполов, октуполов и т. д. на противоположных концах молекулы не дают исчерпывающего ответа [240]. Такие электростатические эффекты будут вносить свой вклад в величину барьера, только если есть полярные группы. Вильсон [240] пришел к выводу, что барьер в этане скорее всего

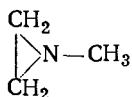
возникает потому, что орбитали атомов углерода для связей С — Н сконцентрированы в большей степени, чем *sp*-гибридные орбитали.

Перспективным может оказаться развитие таких теорий, которые позволяют вычислять константы спин-спинового взаимодействия J_{HH} (и сравнивать их с экспериментальными данными) для ряда значений двугранного угла HCC'/CC'H' (см. разд. 5.3.1) [299—301].

Был описан метод [302] прямого вычисления барьера внутреннего вращения в этане и подобных молекулах. Предполагается, что распределение электронов отвечает делокализации вокруг центральной связи, имеющей осевую симметрию. Эта модель позволяет предсказать разность энергий трансoidной и заслоненной форм, принимая во внимание только энергию межъядерного отталкивания, которая составляет около $5/3$ экспериментальной высоты барьера. Для вычисления барьера внутреннего вращения в этане (3,3 ккал/моль) было использовано приближение самосогласованного поля [345].

9.6. Инверсия соединений азота

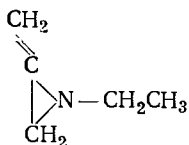
Кинкайд и Хенрикс [303] нашли, что энергия активации инверсии N-метилэтиленимина (1-метилазиридина)



составляет 25 ккал/моль. Они отметили, что практически невозможно различить изомеры, если константа скорости меньше 10^{-5} сек^{-1} ; это значение приблизительно равно значению, получаемому из уравнения Аррениуса, если в него подставить величину $\Delta E = 25 \text{ ккал/моль}$

$$k = 10^{-13} \exp(-\Delta E/RT). \quad (9.159)$$

Попытки разделить изомерные формы этого и других этилениминов кончались неудачей [304—306]. Было установлено, что пространственные эффекты разветвленных групп, таких, как *трет*-бутильная группа, присоединенная к атому азота, снижают энергию барьера. В циклических соединениях с атомом азота, включенным в ненапряженные пяти- и шестичленные кольца, инверсия практически должна происходить так же легко, как и в аналогичных соединениях с открытой цепью. Кинкайд и Хенрикс вычислили верхний предел энергии активации для инверсии триметиламина, равный 15 ккал/моль. Следовательно, по скорости инверсии этот процесс попадает в область исследований методом ЯМР. Боттини и Робертс [307] нашли, что при комнатной температуре в спектре ЯМР N-этилэтиленимина имеются два отдельных сигнала, которые можно отнести к CH_2 -группам кольца, находящимся в *цис*- и в *транс*-положении к этильной группе. При нагревании до 120° сигналы сливаются в один. Эти авторы нашли, что вследствие инверсии, происходящей со скоростью более 27 раз в секунду, соединение



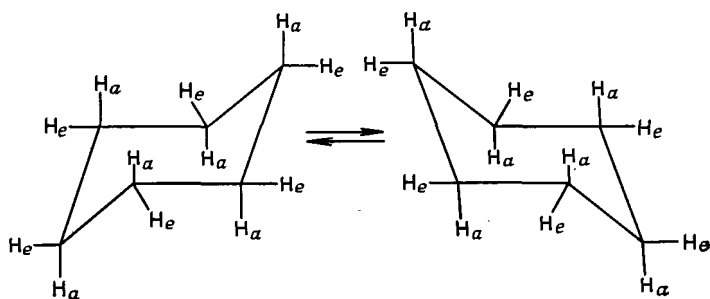
при комнатной температуре дает только один резонансный сигнал протонов метиленовой группы кольца; при температуре ниже -77° появляются две компоненты. Был исследован ряд других производных этиленимина при разных температурах и определены константы скорости по формуле $\rho \delta \nu_0 / \sqrt{2}$. Полученные до сих пор результаты показывают, что сопряжение с азотом играет большую роль в увеличении скорости инверсии.

Боттини и Робертс [308] нашли, что скорости инверсии возрастают, когда объемистые группы присоединены либо к атому азота, либо к углеродным атомам иминного кольца. Оказывается, замещение одного или двух *цис*-атомов водорода на алкильные группы приводит предпочтительно к конфигурации с заместителем у атома азота в *транс*-положении, а не к конфигурации с заместителем (или заместителями) кольца¹). Скорости инверсии азота для N-замещенных триметилениминов и больших иминных колец слишком велики, чтобы их можно было измерить методом ЯМР при температурах выше -77° .

9.7. Конформации насыщенных циклических соединений

9.7.1. Общее рассмотрение

Изучение конформаций циклических соединений методом ЯМР было проведено главным образом на производных циклогексана. При комнатной температуре циклогексан дает в протонном спектре один сигнал вследствие быстрого взаимного превращения «кресло — кресло»:



Быстрое равновесие усредняет химические сдвиги аксиальных и экваториальных атомов водорода, так как процессы взаимных переходов (вызываемые частичным вращением каждой связи С — С) ставят *экваториальный атом* водорода в *аксиальное* положение и наоборот. Это подтверждается следующим экспериментом. В спектре ЯМР растворов циклогексана в сероуглероде при понижении температуры наблюдается возрастающее уширение линий, которое при -70° приводит к появлению двух отдельных сигналов [309]. Сигнал в более слабом поле был отнесен к *экваториальному* протону [310]. Разность химических сдвигов *аксиальных* и *экваториальных* протонов, возможно, возникает вследствие эффекта дальнего экранирования, связанного с диамагнитной анизотропией связей С — С [311]. При более низких температурах расстояние между линиями (28 *гц*) остается постоянным при частоте 60 *Мгц*. При $-66,5^\circ$ константа скорости взаимного превращения «кресло — кресло» составляет 60 *сек*⁻¹. Величина свободной энергии активации равна 10,1 *ккал/моль*, и это значение было проверено в нескольких работах [312, 316, 317, 375, 376]. Можно принять, что энтальпия активации также равна этой величине [309]. По данным Харриса и Шеппарда [317] энтропия активации составляет $-7,9 \pm 1,0$ *кал/моль·град*. Аналогичные измерения были сделаны для перфторциклогексана в растворе трихлорфторметана и трифторметилбензола [312]. Константа скорости превращения ($3,5 \cdot 10^4$ *сек*⁻¹) была вычислена по уширению сигнала поглощения при $25,5^\circ$. Измерения при различных температурах для энергии и энтропии активации при 25° приводят к значениям $7,5 \pm 0,3$ *ккал/моль* и $-10,7$ *кал/моль·град* соответственно. Интересно, что найденное

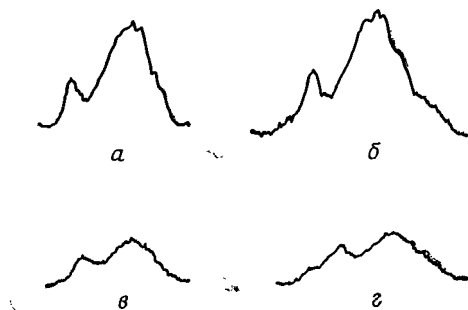
¹) Исследованию инверсии этилениминового цикла в связи с электронным строением молекул посвящены работы [394—398]. — Прим. ред.

значение константы скорости для перфторциклогексана почти совпадает со значением, полученным для циклогексана при $-66,5^\circ$. Тирс [312] объясняет высокую скорость конформационных переходов первого соединения существованием внутреннего напряжения, возникающего вследствие стерического или электростатического отталкивания между 1,3-диаксильными атомами фтора. В переходном состоянии это напряжение уменьшается.

В исследованиях такого рода нет необходимости рассматривать энергетически менее выгодную форму ванны для циклогексана [313]; заметные количества C_6H_{12} в форме ванны существуют только в молекулах с необычными 1,4-взаимодействиями [314].

Почти все исследования производных циклогексана методом ЯМР сводились к измерению усредненного химического сдвига при комнатной температуре, а индивидуальные химические сдвиги *аксиальных* и *экваториальных* протонов были определены для родственных молекул, имеющих фиксированные конформеры.

При использовании этого метода возникают трудности, связанные с большим числом констант спин-спинового взаимодействия; они усугубляются еще



Р и с. 9.26. Спектр протонного резонанса СНХ-групп при частоте 40 Мгц [313].

а — бромциклогексан при -88° ; б — бромциклогексан при -97° ; в — хлорциклогексан при -80° ; г — хлорциклогексан при $-92,5^\circ$.

малыми разностями химических сдвигов, имеющими величину от 0,1 до 1 м. д. Для определения конформации была также использована полуширина протонного сигнала [315]. *Аксиально-аксиальный* конформер имеет гораздо более широкую линию в спектре, чем *экваториально-экваториальная* форма. В фиксированных конформерах константы спин-спинового взаимодействия соседних протонов в *аксиально-аксиальном* положении приблизительно в 2—3 раза больше констант спин-спинового взаимодействия соседних протонов при других ориентациях [310]. Этот результат аналогичен данным, полученным для констант спин-спинового взаимодействия в *цис*- и *транс*-этиленах и *гош*- и *транс*-этанах [272]. Найдена корреляция между величиной химического сдвига и положением заместителя [310]. Например, протоны метильных групп в ацетоксизаместителях при *аксиальной* ориентации обычно дают сигналы в более слабом поле по сравнению с сигналом протонов *экваториальной* ориентации.

Циклогексилгалогениды были широко изучены методом инфракрасной спектроскопии, но полученные результаты являются предметом дискуссии [318, 319]. Ривс и Штримме [313] определяли соотношение двух изомеров при равновесии, измеряя относительные интенсивности двух сигналов α -протонов при охлаждении образца. На рис. 9.26 приводятся два сигнала протонов, соседних с атомами галогенов для бром- и хлорциклогексана в растворе в сероуглероде при низкой температуре. Температура, при которой наблюдается слияние этих линий, была использована для определения приблизительной величины

энергетического барьера инверсии цикла для вышеуказанных и других производных циклогексана [320, 377] (см. табл. 9.12). Из таблицы можно видеть,

Таблица 9.12

Соединение	Концентрация, мол. %	Растворитель	Равновесие	Концентрация одной из форм, %	Энергетический барьер, ккал/моль
Хлорциклогексан	54,5	Сероуглерод	$Cl_a \rightleftharpoons Cl_e$	77 Cl_a	10,9
Бромциклогексан	55,4	Сероуглерод	$Br_a \rightleftharpoons Br_e$	82 Br_e	10,9
1,2- <i>транс</i> -Дихлорциклогексан	40,0	Сероуглерод	$Cl_aCl_a \rightleftharpoons Cl_eCl_e$	35 Cl_aCl_a	12,0
	29,0	Циклогексан		33 Cl_aCl_a	12,0
1,2- <i>транс</i> -Дибромциклогексан	28,0	Сероуглерод	$Br_aBr_a \rightleftharpoons Br_eBr_e$	70,9 Br_aBr_a	12,0
	53,0	Сероуглерод		71,6 Br_aBr_a	12,0
	69,0	Сероуглерод		70,2 Br_aBr_a	12,0
	21,0	Ацетон		49,9 Br_aBr_a	
	34,0	Ацетон		54,2 Br_aBr_a	
	59,0	Ацетон		61,3 Br_aBr_a	
	73,0	Ацетон		64,0 Br_aBr_a	

что растворитель с наибольшей диэлектрической проницаемостью способствует образованию конформаций с более высоким дипольным моментом. Так, относительное содержание *экваториально-экваториальной* формы в 1,2-*транс*-дибромциклогексане возрастает с увеличением концентрации ацетона. Было показано, что 1,2-*транс*-хлоридциклогексан существует на 68 ± 3 мол. % в форме с диаксиальным положением галогенидов [321].

Инверсия цикла замещенных циклогексанов происходит, если обе конформации имеют одинаковое число заместителей, находящихся в *аксиальном* положении друг к другу, так как в противном случае энергии двух форм значительно отличаются. При шести одинаковых заместителях в 1,2,3,4,5,6-положениях протоны кольца испытывают одинаковые индуктивные влияния, но эффекты дальнего экранирования могут приводить к тому, что спектры ЯМР разных изомеров будут различны [322].

Браунштейн [322] наблюдал одинаковые спектры в тех случаях, когда все шесть заместителей были атомами хлора или гидроксильными группами. Он смог установить корреляцию между положениями сигналов от разных изомеров и расположением заместителей, причем стерически затрудненные протоны были экранированы меньше всего. Величина пространственных эффектов может достигать в этих соединениях 0,7 м. д. Во фторных спектрах 1,2,3,4,5,6-гексафторциклогексанов можно ожидать еще больших пространственных эффектов, поскольку в этом случае магнитное ядро находится в центре перекрывающихся *p*-орбиталей неподеленных пар. Эти соединения еще недоступны для изучения, но Финей и Сатклиф [323, 324] изучили пространственные эффекты в других фторциклогексанах — ундекафторциклогексане и декафторциклогексане — и пришли к выводу, что на химическое экранирование ядер фтора основное влияние атом водорода оказывает через связь. Пространственный эффект имеет значение в том случае, когда непосредственными соседями ядра фтора являются только атомы фтора. Из температурной зависимости спектров ЯМР было установлено, что в хлорундекафтор- и перфторметилциклогексане при комнатной температуре не происходит инверсии кольца. Анализ спектров фторированных циклогексанов упрощается, потому что спин-спиновое взаимодействие ограничивается *геминальными* магнитными ядрами. Следовательно, квартет типа АВ в спектре фторного резонанса [312, 324] (см. рис. 11.11) служит доказательством существования *аксиального* и *экваториального* атомов фтора, присоединенных к одному и тому же углероду

кольца, особенно если константа спин-спинового взаимодействия $J_{\text{гем}}$ равна примерно ~ 280 гц, а разность химических сдвигов составляет приблизительно 20 м. д. Теоретически предсказывая вид спектров для каждой конформационной формы и усредненного состояния, можно получить дополнительную информацию о конформационных состояниях изомеров [323, 333]. Для некоторых изомеров дигидродекафторциклогексана было установлено, что в *цис*-1Н, 3Н-соединении атомы водорода занимают *аксиальное* положение; *цис*-1Н, 4Н- и *цис*-1Н, 2Н-изомеры претерпевают быструю инверсию цикла при комнатной температуре, а *транс*-1Н, 2Н-соединение существует в виде фиксированного H_e, H_e -конформера в интервале температур от -30 до $+80^\circ$; спектр *транс*-1Н, 3Н-изомера показывает, что молекула претерпевает быструю инверсию кольца.

Хомер и Томас [333] получили фторные спектры некоторых моно- и дивалентных перфторциклогексанов, а также три- и тетразамещенных соединений. Из найденных корреляций они сделали вывод, что при комнатной температуре в *цис*-1Н, 3Н-изомере происходит быстрая инверсия цикла. Эти соединения по их поведению можно разделить на три группы:

а) молекулы с жесткой конформацией (или молекулы, в которых, возможно, происходит быстрая инверсия цикла, но содержание одного из конформеров очень мало);

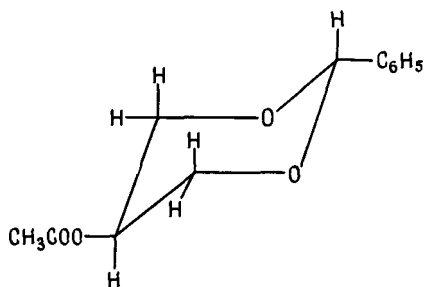
б) молекулы с быстрой инверсией между эквивалентными конформациями;

в) молекулы с быстрой инверсией между неэквивалентными конформациями.

К группе (а) относятся соединения с 1,2- или 1,4-диаксиальным расположением атомов водорода. К этому же типу относятся производные, у которых CH_3 -группа находится в экваториальном положении. Дополнительно рассмотрение фторированных циклогексанов проведено в разд. 11.13.3.

Были исследованы протонные спектры диметилциклогексанов и родственных соединений [332] в интервале температур от -130 до $+130^\circ$. Установлено, что только для 1,1-, 1,2-*цис*-, 1,3-*транс*- и 1,4-*цис*-диметилциклогексанов и *цис*-декалина спектры меняются при изменении температуры. Для каждого из этих соединений доказано, что при комнатной температуре они испытывают быструю инверсию кольца, но при температуре ниже -100° наблюдаются спектры конформационно-фиксированного состояния. Наблюдение относительно острых линий протонов кольца в спектре ЯМР не обязательно означает, что происходит быстрая инверсия цикла.

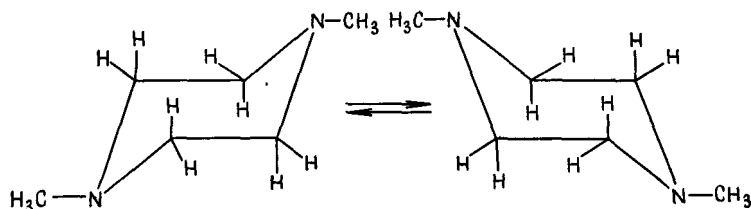
Для подтверждения данных конформационного анализа *транс*-5-ацетокси-2-фенил-1,3-диоксана использовали дейтерирование соединения [325]



В результате изучения спектра протонного резонанса был сделан вывод о том, что при комнатной температуре в хлороформном растворе этот изомер не испытывает инверсии цикла. *цис*-Изомер имеет более простой спектр, упрощение спектра свидетельствует в пользу того, что в *цис*-изомере протекает быстрая инверсия цикла. Однако можно было бы получить дополнительное доказательство этого, если бы в спектре при низких температурах происходило уширение

линии [326]. Анет [327], Премузик и Ривс [321] также использовали дейтерирование, чтобы упростить протонные спектры циклогексановых производных ¹).

Другим гетероциклическим шестичленным соединением, исследованным методом ЯМР, является N,N'-диметилпиперазин [328]



При комнатной температуре протонный спектр этого соединения, растворенного в CH_2Cl_2 , состоит из довольно узкого сигнала протонов метиленовых групп кольца в слабом поле и из узкого сигнала 6 протонов метильных групп в более сильном поле. При -40° сигнал в области слабого поля разрешается в спектр типа AA'BB' (см. разд. 8.16.2). Из значения температуры, при которой происходит слияние сигналов, и по уширению усредненного сигнала при быстром обмене [уравнение (9.137)] был вычислен энергетический барьер для взаимного перехода между двумя идентичными конформациями кресла ($13,3 \pm 0,3$ ккал/моль). Ривс и Штримме [328] отметили, что существенное увеличение энергии барьера на 1 моль в ряду циклогексан (9,7 ккал), хлор- и бромциклогексаны ($\sim 10,9$ ккал), *транс*-1,2-дихлор- и *транс*-1,2-дибромциклогексаны ($\sim 11,8$ ккал) и N,N'-диметилпиперазин (13,3 ккал) может быть обусловлено возрастанием размера заместителей. Из анализа спектра AA'BB' были найдены следующие константы спин-спиновой взаимодействия (в предположении, что $J_{a1a2} = 7,43$ гц): $J_{a1e1} = 13,2$ гц; $J_{e1e2} = 2,1$ гц; $J_{e1a2} = 2,4$ гц, а разность химических сдвигов аксиальных и экваториальных протонов составляет 0,27 м. д. Частота инверсии у атома азота в шестичленном кольце близка к частоте инверсии для аммиака, поэтому резонансный сигнал протонов метильных групп остается острым во всем изученном интервале температур.

Метод ЯМР был использован для изучения инверсии кольца в циклооктане [339].

9.7.2. Насыщенные конденсированные циклические соединения

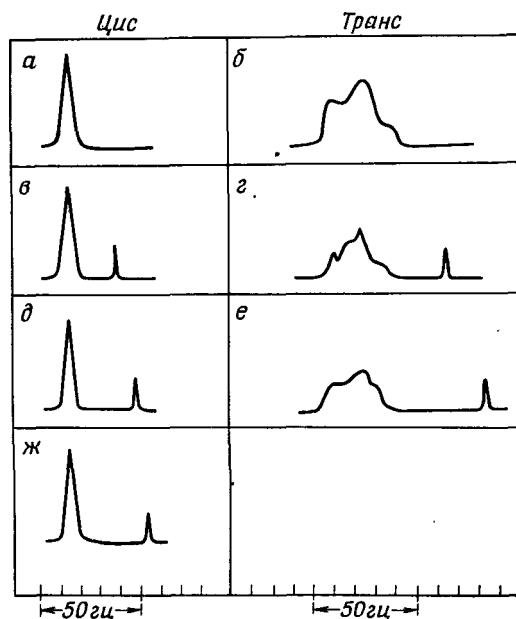
Машер и Ричардс [329] нашли, что протонные спектры высокого разрешения *цис*- и *транс*-декалина совершенно различны, как это видно из рис. 9.27. *цис*-Соединение всегда дает острый сигнал, а *транс*-форма — широкий. *транс*-Декалин имеет сравнительно жесткий углеродный скелет, поэтому атомы кольца можно рассматривать как аксиальные или экваториальные. Спин-спиновое взаимодействие между протонами приводит к тому, что в спектре наблюдается широкий неразрешенный сигнал. Быстрая самопроизвольная инверсия обоих кресел *цис*-декалина дает достаточное усреднение, в результате чего наблюдается острый синглет. Из экспериментальных данных можно заключить, что инверсия кольца должна происходить с частотами больше 30 гц.

Хомер и Томас [330] изучали спектр фторного резонанса *цис*- и *транс*-перфтордекалина при 34° (см. рис. 11.12). Как обсуждалось выше, большие химические сдвиги в этом случае позволяют провести более полный спектральный анализ, поскольку квартеты АВ легко распознать в спектре.

¹) Данные о конформационных переходах в некоторых замещенных пропандиол-1,3-карбонатах, 1,3-диоксанах и 1,3-диоксолахах приведены в работах [425, 426]. — Прим. ред.

Спектр *цис*-изомера указывает на существование быстрых переходов между конформациями, приводящих к потере аксиально-экваториальной идентичности ядер; поэтому положение атома в кольце становится единственным фактором, влияющим на экранирование.

цис- и *транс*-Декалины были изучены при низких температурах, и полученные спектры сравнивались со спектрами *цис*- и *транс*-гидринданов, снимавшимися в аналогичных условиях [331]. В спектре *цис*-декалина при -121°



Р и с. 9.27. Протонные спектры в растворе в сероуглероде при частоте 29,92 Мгц [329].

а — *цис*-декалин; *б* — *транс*-декалин; *в* — *цис*, *цис*-декалол-1; *г* — *транс*, *транс*-декалол-1; *д* — *цис*, *цис*-декалол-2; *е* — *транс*, *цис*-декалол-2; *ж* — *цис*, *транс*-декалол-2.

нет никаких признаков уширения линий, которое наблюдается в случае *цис*-гидриндана при более высоких температурах. Мониц и Диксон [316] предположили, что в *цис*-декалине энергетический барьер взаимных превращений ниже, чем в *цис*-гидриндане, и что несвязывающие взаимодействия в *цис*-декалине повышают энергию основного состояния в большей степени, чем напряжения, существующие в шестичленном кольце *цис*-гидриндана. Кольца *транс*-декалина и *транс*-гидриндана связаны таким образом, что в этих молекулах невозможны превращения кресло — кресло, поэтому их протонные спектры уширены и плохо разрешены. Спектр ЯМР *цис*-бицикло-[3,3,0]-октана (два конденсированных замещенных пятичленных кольца) необычен, так как в нем присутствует сигнал, имеющий химический сдвиг 2,4 м. д. в сторону более слабого поля относительно тетраметилсилана как внутреннего эталона. Эта линия была отнесена к атомам водорода, находящимся в голове моста. Разрешенная структура спектра свидетельствует о жестком углеродном скелете.

Исследование четырех изомеров 10-метилдекалолов-2 показало [326], что на положение сигнала протонов ангулярных метильных групп сильно влияет конфигурация кольца и что существует также более слабый эффект, обусловленный тем, находится гидроксильная группа в *цис*- или *транс*-положении относительно метильной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muller N., Goldenson J., J. Am. Chem. Soc., **78**, 5182 (1956).
2. Gutowsky H. S., McCall D. W., Slichter C. P., J. Chem. Phys., **21**, 279 (1953).
3. Gutowsky H. S., Saika A., J. Chem. Phys., **21**, 1688 (1953).
4. Gutowsky H. S., Holm C. H., J. Chem. Phys., **25**, 1228 (1956).
5. Grunwald E., Loewenstein A., Meiboom S., J. Chem. Phys., **27**, 630, 646 (1957).
6. Loewenstein A., Meiboom S., J. Chem. Phys., **27**, 1067 (1957).
7. Takeda M., Stejskal E. O., J. Am. Chem. Soc., **82**, 25 (1960).
8. McConnell H. M., J. Chem. Phys., **28**, 430 (1958).
9. Meiboom S., Luz Z., Gill D., J. Chem. Phys., **27**, 1411 (1957).
10. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г., Спектры ЯМР высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
11. Kubo R., Tomita K., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 888 (1954).
12. Rogers M. T., Woodbrey J. C., J. Phys. Chem., **66**, 540 (1962).
13. Sack R. A., Mol. Phys., **1**, 163 (1958).
14. Anderson P. W., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954).
15. Kubo R., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 935 (1954).
16. Solomon I., Bloembergen N., J. Chem. Phys., **25**, 261 (1956).
17. Kaplan J., J. Chem. Phys., **28**, 278 (1958); **29**, 462 (1958).
18. Loewenstein A., Meiboom S., J. Chem. Phys., **27**, 1067 (1957).
19. Tables of Exchanged Broadened NMR Multiplets, technical Note No. 2, contract No. AF 61 (052)-03, Weizmann Institute of Science.
20. Arnold J. T., Phys. Rev., **102**, 136 (1956).
21. Sheppard J. C., Wahl A. C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1020 (1957).
22. Myers O. E., Sheppard J. C., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4739 (1961).
23. Britt A. D., Yen W. M., J. Am. Chem. Soc., **83**, 4516 (1961).
24. Pople J. A., Mol. Phys., **1**, 168 (1958).
25. Ogg R. A., Ray J. D., Discuss. Faraday Soc., **19**, 239 (1955); J. Chem. Phys., **26**, 1339, 1515 (1957).
26. McConnell H. M., Thompson D. D., J. Chem. Phys., **31**, 85 (1959).
27. Patterson A., Eittinger R., Z. Elektrochem., **64**, 98 (1960).
28. См., например, Halpern J., Quart. Rev., **15**, 207 (1961).
29. Bruce C. R., Norberg R. E., Weissman S. I., J. Chem. Phys., **24**, 473 (1956).
30. McConnell H. M., Weaver H. E., J. Chem. Phys., **25**, 307 (1956).
31. Guiliano C. R., McConnell H. M., J. Inorg. Nuc. Chem., **9**, 171 (1959).
32. McConnell H. M., Berger S. B., J. Chem. Phys., **27**, 230 (1957).
33. Rowland T. J., Bromberg J. P., J. Chem. Phys., **29**, 626 (1958).
34. Grunwald E., Jumper C. F., Meiboom S., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4664 (1962).
35. Luz Z., Gill D., Meiboom S., J. Chem. Phys., **30**, 1540 (1959).
36. Grunwald E., Jumper C. F., Meiboom S., J. Am. Chem. Soc., **85**, 522 (1963).
37. Meiboom S., J. Chem. Phys., **34**, 375 (1961).
38. Reuben J., Tzalmona A., Samuel D., Proc. Chem. Soc., 353 (1962).
39. Loewenstein A., Szöke A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1151 (1962).
40. Anbar M., Loewenstein A., Meiboom S., J. Am. Chem. Soc., **80**, 2630 (1958).
41. Meiboom S., Loewenstein A., Alexander S., J. Chem. Phys., **29**, 969 (1958).
42. Emerson M. T., Grunwald E., Kromhout R. A., J. Chem. Phys., **33**, 547 (1960).
43. Emerson M. T., Grunwald E., Kaplan M. L., Kromhout R. A., J. Am. Chem. Soc., **82**, 6307 (1960).
44. Grunwald E., Karabatsos P. J., Kromhout R. A., Purlee E. L., J. Chem. Phys., **33**, 556 (1960).
45. Silver B., Luz Z., J. Am. Chem. Soc., **83**, 786 (1961).
46. Reeves L. W., Schneider W. G., Can. J. Chem., **36**, 793 (1958).
47. Berger A., Loewenstein A., Meiboom S., J. Am. Chem. Soc., **81**, 62 (1959).
48. Saika A., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3540 (1960).
49. Gillespie R. J., Birchall T., Can. J. Chem., **41**, 148 (1963).
50. Herbison-Evans D., Richards R. E., Trans. Faraday Soc., **58**, 845 (1962).
51. MacLean C., Mackor E. L., Discuss. Faraday Soc., **34**, 165 (1962).
52. Shooley J. N., Alder B. J., J. Chem. Phys., **23**, 805 (1955).

53. Fabricand B. P., Goldberg S., J. Chem. Phys., **34**, 1624 (1961).
54. Hindman J. C., J. Chem. Phys., **36**, 1000 (1962).
55. Connick R. E., Poulson R. E., J. Phys. Chem., **62**, 1002 (1958).
56. Wertz J. E., J. Chem. Phys., **24**, 484 (1956).
57. Wertz J. E., Jardetzky O., J. Chem. Phys., **25**, 357 (1956).
58. Itoh J., Yamagata Y., J. Phys. Soc. Japan, **13**, 1182 (1958).
59. Masuda Y., Kanda T., J. Phys. Soc. Japan, **8**, 432 (1953).
60. Hood G. C., Redlich O., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **22**, 2067 (1954).
61. Ogg R. A., Ray J. D., J. Chem. Phys., **25**, 1285 (1956).
62. Happe J. A., Whittaker A. G., J. Chem. Phys., **30**, 417 (1959).
63. Redlich O., Holt E. K., Bigeleisen J., J. Am. Chem. Soc., **66**, 13 (1944).
64. Redlich O., Bigeleisen J., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1883 (1943).
65. Axtmann R. C., Shuler W. E., Murray B. B., J. Phys. Chem., **64**, 57 (1960).
66. Hood G. C., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **27**, 1126 (1957).
67. Morin M. G., Paulett G., Hobbs M. E., J. Phys. Chem., **60**, 1594 (1956).
68. Gillespie R. J., White R. F. M., Can. J. Chem., **38**, 1371 (1960).
69. Hood G. C., Redlich O., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **23**, 2229 (1955).
70. Hood G. C., Reilly C. A., J. Chem. Phys., **28**, 329 (1958).
71. Hood G. C., Jones A. C., Reilly C. A., J. Phys. Chem., **63**, 101 (1959).
72. Redlich O., Chem. Rev., **39**, 333 (1946).
73. Kotin L., Nagasawa M., J. Am. Chem. Soc., **83**, 1026 (1961).
74. Dinus R. H., Choppin G. R., J. Phys. Chem., **66**, 268 (1962).
75. Brownstein S., Stillman A. E., J. Phys. Chem., **63**, 2061 (1959).
76. Musher J. I., J. Chem. Phys., **35**, 1989 (1961).
77. Jardetzky O., Wertz J. E., J. Am. Chem. Soc., **82**, 318 (1960).
78. Connick R. E., Poulson R. E., J. Phys. Chem., **63**, 568 (1959).
79. Saika A., Slichter C. P., J. Chem. Phys., **22**, 26 (1954).
80. Connick R. E., Poulson R. E., J. Am. Chem. Soc., **79**, 5153 (1957).
81. Carrington A., Dravnick F., Symons M. C. R., Mol. Phys., **3**, 174 (1960).
82. Gutowsky H. S., McGarvey B. R., Phys. Rev., **91**, 81 (1953).
83. Freeman R., Gasser R. P. H., Richards R. E., Wheeler D. H., Mol. Phys., **2**, 75 (1959).
84. Freeman R., Gasser R. P. H., Richards R. E., Mol. Phys., **2**, 301 (1959).
85. Gasser R. P. H., Richards R. E., Mol. Phys., **2**, 357 (1959).
86. Harbottle G., Dodson R. W., J. Am. Chem. Soc., **75**, 2442 (1951).
87. Armstrong A. M., Halpern J., Can. J. Chem., **35**, 1020 (1957).
88. Freeman R., Murray G. R., Richards R. E., Proc. Roy. Soc., **A242**, 455 (1957).
89. Dharmatti S. S., Kanekar C. R., J. Chem. Phys., **31**, 1436 (1960).
90. Griffith J. S., Orgel L. E., Trans. Faraday Soc., **53**, 601 (1957).
91. Gasser R. P. H., Richards R. E., Mol. Phys., **3**, 163 (1960).
92. Axtmann R. C., J. Chem. Phys., **30**, 340 (1959).
93. Bailar J. C., The Chemistry of Co-ordination Compounds, Reinhold, New York, 1956, p. 374, 387.
94. Jackson J. A., Lemons J. F., Taube H., J. Chem. Phys., **32**, 553 (1960).
95. Rutenberg A. C., Taube H., J. Chem. Phys., **20**, 825 (1952).
96. Baldwin H. W., Taube H., J. Chem. Phys., **33**, 206 (1960).
97. Pearson R. G., Palmer J., Anderson M. M., Alfred A. L., Z. Elektrochem., **64**, 110 (1960).
98. Broersma S., J. Chem. Phys., **24**, 153 (1956).
99. Connick R. E., Poulson R. E., J. Chem. Phys., **30**, 759 (1959).
100. Connick R. E., Stover E. D., J. Phys. Chem., **65**, 2075 (1961).
101. Swift T. J., Connick R. E., J. Chem. Phys., **37**, 307 (1962); **41**, 2553 (1964).
102. Bernheim R. A., Brown T. H., Gutowsky H. S., Woessner D. E., J. Chem. Phys., **30**, 950 (1959).
103. Basolo F., Palmer J. W., Pearson R. G., J. Am. Chem. Soc., **82**, 1073 (1960).
104. Bloembergen N., Morgan L. O., J. Chem. Phys., **34**, 842 (1961).
105. Conger R. L., Selwood P. W., J. Chem. Phys., **20**, 383 (1952).
106. McGarvey B. R., J. Phys. Chem., **61**, 1232 (1957).
107. Hickmott T. W., Selwood P. W., J. Chem. Phys., **20**, 1339 (1952).
108. Solomon I., Phys. Rev., **99**, 559 (1955).
109. Wishnia A., J. Chem. Phys., **32**, 871 (1960).
110. Nolle A. W., Morgan L. O., J. Chem. Phys., **26**, 642 (1957).
111. Laukien G., Schlüter J., Z. Phys., **146**, 113 (1956).
112. Morgan L. O., Nolle A. W., J. Chem. Phys., **31**, 365 (1959).
113. King J., Davidson N., J. Chem. Phys., **29**, 787 (1958).

114. Morgan L. O., Murphy J., Cox P. F., J. Am. Chem. Soc., **81**, 5043 (1959).
115. Cox P. F., Morgan L. O., J. Am. Chem. Soc., **81**, 6409 (1959).
116. Morgan L. O., Nolle A. W., Hull R. L., Murphy J., J. Chem. Phys., **25**, 206 (1956).
117. Brown T. H., Bernheim R. A., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **33**, 1593 (1960).
118. Diehl P., Ogg R. A., Nature, **180**, 1114 (1957).
119. Ogg R. A., Diehl P., J. Inorg. Nuc. Chem., **8**, 468 (1958).
120. Diehl P., Helv. Phys. Acta, **31**, 685 (1958).
121. Craig R. A., Richards R. E., Trans. Faraday Soc., **59**, 1962 (1963).
122. Happe J. A., J. Phys. Chem., **65**, 72 (1961).
123. Klinck R. E., Stothers J. B., Can. J. Chem., **40**, 2329 (1962).
124. Abraham R. J., Mol. Phys., **4**, 369 (1961).
125. Hatton J. V., Richards R. E., Mol. Phys., **3**, 253 (1960).
126. Hatton J. V., Richards R. E., Mol. Phys., **5**, 139, 153 (1962).
127. Hatton J. V., Schneider W. G., Can. J. Chem., **40**, 1285 (1962).
128. Schug J. C., Martin R. J., J. Phys. Chem., **66**, 1554 (1962).
129. Muettterties E. L., Phillips W. D., J. Am. Chem. Soc., **79**, 322 (1957).
130. Smith D. F., J. Chem. Phys., **21**, 609 (1953).
131. Burbank R. D., Bensey F. N., J. Chem. Phys., **21**, 602 (1953).
132. Schmitz H., Schumacher H. J., Z. Naturforsch., **2A**, 363 (1947).
133. Rogers M. T., Thompson H. B., Speirs J. L., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4841 (1954).
134. Rogers M. T., Speirs J. L., Thompson H. B., Panish M. B., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4843 (1954).
135. Hamer A. N., J. Inorg. Nuc. Chem., **9**, 98 (1959).
136. Muettterties E. L., Phillips W. D., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1084 (1959).
137. Cotton F. A., George J. W., Waugh J. S., J. Chem. Phys., **28**, 994 (1958).
138. Myers O. E., J. Chem. Phys., **28**, 1027 (1958).
139. Nordlander J. E., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., **81**, 1769 (1959).
140. Whitesides G. M., Nordlander J. E., Roberts J. D., Discuss. Faraday Soc., **34**, 185 (1962).
141. Hoffmann E. G., Z. Elektrochem., **64**, 144 (1960).
142. Muller N., Pritchard D. E., J. Am. Chem. Soc., **82**, 248 (1960).
143. Hoffmann E. G., Trans. Faraday Soc., **58**, 642 (1962).
144. Coyle T. D., Stone F. G. A., J. Chem. Phys., **32**, 1892 (1960).
145. Burke J. J., Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., **83**, 326 (1961).
146. Koski W. S., Kaufman J. J., Lauterbur P. C., J. Am. Chem. Soc., **79**, 2382 (1957).
147. Kaufman J. J., Koski W. S., J. Chem. Phys., **24**, 403 (1956).
148. Koski W. S., Kaufman J. J., Friedman L., Irsa A. P., J. Chem. Phys., **24**, 221 (1956).
149. Shapiro I., Lustig M., Williams R. E., J. Am. Chem. Soc., **81**, 838 (1959).
150. Hawthorne M. F., Miller J. J., J. Am. Chem. Soc., **80**, 754 (1958).
151. Lombardi E., Sogo P. B., J. Chem. Phys., **32**, 635 (1960).
152. Bell R. P., Clunie J. C., Trans. Faraday Soc., **48**, 439 (1952).
153. Пиментел Дж., Мак-Клеллан А., Водородная связь, изд. «Мир», 1964.
154. Richards R. E., Quart. Rev., **10**, 480 (1956).
155. Giulotto L., Nuovo Cimento, **9**, 101 (1958).
156. Lennard-Jones J., Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A205**, 155 (1951).
157. Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A205**, 163 (1951).
158. Schneider W. G., J. Chem. Phys., **23**, 26 (1955).
159. Murray F. E., Schneider W. G., Can. J. Chem., **33**, 797 (1955).
160. Coulson C. A., Research, **10**, 149 (1957).
161. Tsubomuro H., Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 445 (1954).
162. Pimentel G. C., J. Chem. Phys., **19**, 446 (1951).
163. Paolini L., J. Chem. Phys., **30**, 1045 (1959).
164. Fischer-Hjalmaris I., Grahm R., Acta Chem. Scand., **12**, 584 (1958).
165. Lippincott E. R., Schroeder R., J. Chem. Phys., **23**, 1099 (1955); J. Phys. Chem., **61**, 921 (1957).
166. Schneider W. G., Bernstein H. J., Pople J. A., J. Chem. Phys., **28**, 601 (1958).
167. Gutowsky H. S., Hoffman C. J., J. Chem. Phys., **19**, 1259 (1951).
168. Meyer L. H., Saika A., Gutowsky H. S., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4567 (1953).
169. Hamerka H. F., Nuovo Cimento, **11**, 382 (1959).
170. Huggins C. M., Pimentel G. C., Shoolery J. N., J. Phys. Chem., **60**, 1311 (1956).

171. Huggins C. M., Pimentel G. C., Shooley J. N., J. Chem. Phys., **23**, 1244 (1955).
172. Korinek G. J., Schneider W. G., Can. J. Chem., **35**, 1157 (1957).
173. Saunders M., Hyne J. B., J. Chem. Phys., **29**, 1319 (1958).
174. Mecke R., Discuss. Faraday Soc., **9**, 161 (1950).
175. Cohen A. D., Reid C., J. Chem. Phys., **25**, 790 (1956).
176. Becker E. B., Liddel U., Shooley J. N., J. Mol. Spect., **2**, 1 (1958).
177. Reid C., Connor T. M., Nature, **180**, 1192 (1957).
178. Saunders M., Hyne J. B., J. Chem. Phys., **29**, 253 (1958).
179. Feeney J., Sutcliffe L. H., J. Chem. Soc., **1962**, 1123.
180. Mavel G., J. Phys. Radium, **21**, 37 (1960).
181. Mavel G., Compt. Rend., **248**, 1505 (1959).
182. Reeves L. W., Schneider W. G., Trans. Faraday Soc., **54**, 314 (1958).
183. Reeves L. W., Trans. Faraday Soc., **55**, 1684 (1959).
184. Davis J. C., Pitzer K. S., J. Phys. Chem., **64**, 886 (1960).
185. Ebersson L., Forsén S., J. Phys. Chem., **64**, 767 (1960).
186. Reeves L. W., Can. J. Chem., **39**, 1711 (1961).
187. Arnold J. T., Packard M. E., J. Chem. Phys., **19**, 1608 (1951).
188. Davis J. C., Pitzer K. S., Rao C. N. R., J. Phys. Chem., **64**, 1744 (1960).
189. Drinkard W. C., Kivelson D., J. Phys. Chem., **62**, 1494 (1958).
190. Corio P. L., Rutledge R. L., Zimmerman J. R., J. Am. Chem. Soc., **80**, 3163 (1958).
191. Weinberg I., Zimmerman J. R., J. Chem. Phys., **23**, 748 (1955).
192. Schneider W. G., Reeves L. W., Annals N.Y. Acad. Sci., **70**, 858 (1958).
193. Rao B. D. N., Venkateswarlu P., Murphy A. S. N., Rao C. N. R., Can. J. Chem., **40**, 387 (1962).
194. Cantacuzene J., Gassier J., Lhermitte Y., Martin M., Compt. Rend., **251**, 866 (1960).
195. Connor T. M., Reid C., J. Mol. Spect., **7**, 32 (1961).
196. Taft R. W., Steric Effects in Organic Chemistry, Ed. M.S. Newman, John Wiley, New York, 1956.
197. Fujiwara S., Katayama M., Kamio S., Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 659 (1959).
198. Merril J. R., J. Phys. Chem., **65**, 2023 (1961).
199. Allan E. A., Reeves L. W., J. Phys. Chem., **66**, 613 (1962).
200. Gränacher I., Helv. Phys. Acta, **31**, 734 (1958).
201. Porte A. L., Gutowsky H. S., Hunsberger I. M., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5057 (1960).
202. Becker E. D., J. Chem. Phys., **31**, 269 (1959).
203. Saunders M., Hyne J. B., J. Chem. Phys., **31**, 270 (1959).
204. Batdorf R. L., Ph. D. thesis, University of Minnesota, 1955.
205. Reeves L. W., Allan E. A., Strømme K. O., Can. J. Chem., **38**, 1249 (1960).
206. Paterson W. G., Tipman N. R., Can. J. Chem., **40**, 2122 (1962).
207. Anet F. A. L., Muchowski J. M., Proc. Chem. Soc., 219 (1962).
208. Forsén S., Acta Chem. Scand., **13**, 1472 (1959).
209. Spurr R. A., Byers H. F., J. Phys. Chem., **62**, 425 (1958).
210. Gordy W., Stanford S. C., J. Am. Chem. Soc., **62**, 497 (1940).
211. Gordy W., J. Chem. Phys., **7**, 167 (1939).
212. Bushwell A. M., Downing J. R., Rodebush W. H., J. Am. Chem. Soc., **61**, 3252 (1939).
213. Kirby-Smith J. S., Bonner L. G., J. Chem. Phys., **7**, 880 (1939).
214. Fuson N., Josien M. L., Powell R. L., Utterback E. J., J. Chem. Phys., **20**, 145 (1952).
215. Forbes W. F., Dearden J. C., Can. J. Chem., **38**, 896 (1960).
216. Lambert J. D., Strong T., Proc. Roy. Soc., **A200**, 566 (1950).
217. Feeney J., Sutcliffe L. H., Proc. Chem. Soc., 118 (1961).
218. Sunners B., Piette L. H., Schneider W. G., Can. J. Chem., **38**, 681 (1960).
219. Reeves L. W., Schneider W. G., Can. J. Chem., **35**, 251 (1957).
220. Korinek G. J., Schneider W. G., Can. J. Chem., **35**, 1157 (1957).
221. Pajak Z., Compt. Rend., **249**, 1211 (1959).
222. Huggins C. M., Carpenter D. R., J. Phys. Chem., **63**, 238 (1959).
223. Jumper C. F., Emerson M. T., Howard B. B., J. Chem. Phys., **35**, 191 (1961).
224. Huggins C. M., J. Phys. Chem., **65**, 1881 (1961).
225. West R., Whatley L., Lake K. J., J. Am. Chem. Soc., **83**, 761 (1961).
226. Schaeffer T., Schneider W. G., J. Chem. Phys., **32**, 1218 (1960).
227. Campbell A. N., Kartzmark E. M., Can. J. Chem., **38**, 652 (1960).
228. Creswell C. J., Allred A. L., J. Am. Chem. Soc., **84**, 3966 (1962).

229. Jarrett H. S., Sadler M. S., Shoolery J. N., *J. Chem. Phys.*, **21**, 2092 (1953).
230. Bhar B. N., *Arkiv Kemi*, **10**, 223 (1956).
231. Bhar B. N., Lindström G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1958 (1955).
232. Bhar B. N., Forsling W., Lindström G., *Arkiv. Fys.*, **10**, 59 (1956).
233. Reeves L. W., *Can. J. Chem.*, **35**, 1351 (1957).
234. Calleja F. J. B., *Compt. Rend.*, **249**, 1102 (1959).
235. Forsén S., Nilsson M., *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1383 (1959).
236. Dudek G. O., Holm R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2099 (1961).
237. Dudek G. O., Holm R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2691 (1962).
238. Tiers G. V. D., Plován S., Searles S., *J. Org. Chem.*, **25**, 285 (1960).
239. Williams R. E., *J. Inorg. Nuc. Chem.*, **20**, 198 (1961).
240. Wilson E. B., *Advances Chem. Phys.*, **2**, 367 (1959).
241. Mizushima S., *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Academic Press, New York, 1954.
242. Looney C. E., Phillips W. D., Reilly E. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6136 (1957).
243. Barfield P. A., Lappert M. F., Lee J., *Proc. Chem. Soc.*, 421 (1961).
244. Ryschkewitsch G. E., Brey W. S., Saji A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1010 (1961).
245. Phillips W. D., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1363 (1955).
246. Паулинг Л., *Природа химической связи*, Госхимиздат, 1947.
247. Piette L. H., Ray J. D., Ogg R. A., *J. Mol. Spect.*, **2**, 66 (1958).
248. Sunners B., Piette L. H., Schneider W. G., *Can. J. Chem.*, **38**, 681 (1960).
249. Costain C. C., Dowling J. M., *J. Chem. Phys.*, **32**, 158 (1960).
250. Saika A., частное сообщение.
251. Gutowsky H. S., Holm C. H., *J. Chem. Phys.*, **25**, 1228 (1956).
252. Woodbrey J. G., Rogers M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 13 (1962).
253. Yamaguchi I., Brownstein S., *J. Phys. Chem.*, **67**, 525 (1963).
254. Dearden J. C., Forbes W. F., *Can. J. Chem.*, **38**, 1837 (1960).
255. Phillips W. D., *Annals N.Y. Acad. Sci.*, **70**, 817 (1958).
256. Tarte P., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1570 (1952).
257. Haszeldine R. N., Jander J., *J. Chem. Soc.*, **1954**, 691.
258. Haszeldine R. N., Mattinson B. J. H., *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4172.
259. Piette L. H., Ray J. D., Ogg R. A., *J. Chem. Phys.*, **26**, 1341 (1957).
260. Phillips W. D., Looney C. E., Spaeth C. P., *J. Mol. Spect.*, **1**, 35 (1957).
261. Piette L. H., Anderson W. A., *J. Chem. Phys.*, **30**, 899 (1959).
262. Jacobsohn B. A., Wangsness R. K., *Phys. Rev.*, **73**, 842 (1948).
263. Gray P., Reeves L. W., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1878 (1960).
264. Grant R. F., Davidson D. W., Gray P., *J. Chem. Phys.*, **33**, 1713 (1960).
265. Gray P., Pearson M. J., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 347 (1963).
266. Claeson G., Androes G. M., Calviñ M., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4428 (1960).
267. Pople J. A., *Mol. Phys.*, **1**, 3 (1958).
268. Lee J., Sutcliffe L. H., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 880 (1959).
269. Newmark R. A., Sederholm C. H., *J. Chem. Phys.*, **39**, 3131 (1963).
270. Nair P. M., Roberts J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4565 (1957).
271. Alberty R. A., Bender P., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 542 (1959).
272. Sheppard N., Turner J. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A252**, 506 (1959).
273. Lee J., Sutcliffe L. H., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 308 (1958).
274. Pople J. A., Schneider W. G., Bernstein H. J., *Can. J. Chem.*, **35**, 1060 (1957).
275. Manatt S. L., Elleman D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1305 (1962).
276. Gutowsky H. S., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2196 (1962).
277. Graham D. M., Waugh J. S., *J. Chem. Phys.*, **27**, 968 (1957).
278. Shoolery J. N., Crawford B., *J. Mol. Spect.*, **1**, 270 (1957).
279. Drysdale J. J., Phillips W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 319 (1957).
280. Abraham R. J., Bernstein H. J., *Can. J. Chem.*, **39**, 39 (1961).
281. Harris R. K., Sheppard N., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 606 (1963).
282. Anet F. A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 747 (1962).
283. Banwell C. N., Cohen A. D., Sheppard N., Turner J. J., *Proc. Chem. Soc.*, 266 (1959).
284. Abraham R. J., Pachler K. G. R., *Mol. Phys.*, **7**, 165 (1964).
285. Sheppard N., *Advances in Spectroscopy*, **1**, 288 (1959).
286. Ainsworth J., Karle J., *J. Chem. Phys.*, **20**, 425 (1952).
287. Whipple E. B., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1039 (1961).
288. Thompson D. S., Newmark R. A., Sederholm C. H., *J. Chem. Phys.*, **37**, 411 (1962).

289. Gutowsky H. S., Belford G. G., McMahon P. E., *J. Chem. Phys.*, **36**, 3353 (1962).
290. Fessenden R. W., Waugh J. S., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1466 (1962).
291. Frank P. J., Gutowsky H. S., *Arch. des Sci.*, **11**, 215 (1958).
292. Siddall T. H., Prohaska C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2502 (1962).
293. Gutowsky H. S., Takeda M., *J. Phys. Chem.*, **61**, 95 (1957).
294. Komaki T., Ichishima I., Kuratani K., Miyazawa K., Shimamouchi T., Mizushima S., *Bull. Chem. Soc., Japan*, **28**, 330 (1955).
295. Morino Y., Kuchitsu K., *J. Chem. Phys.*, **28**, 175 (1958).
296. Lamb J., *Z. Electrochem.*, **64**, 135 (1960).
297. Cohen A. D., Sheppard N., Turner J. J., *Proc. Chem. Soc.*, 118 (1958).
298. Gorin E., Walter J., Eyring H., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1876 (1939).
299. Karplus M., *J. Chem. Phys.*, **30**, 11 (1959).
300. Karplus M., *J. Chem. Phys.*, **33**, 316 (1960).
301. Schug J. C., McMahon P. E., Gutowsky H. S., *J. Chem. Phys.*, **33**, 843 (1960).
302. Karplus M., Parr R. G., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1547 (1963).
303. Kincaid J. F., Henriques F. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1474 (1940).
304. Cairns T. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 871 (1941).
305. Meisenheimer J., Chou L. H., *Ann.*, **539**, 70 (1939).
306. Kissman H. M., Tarbell D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4317 (1952).
307. Bottini A. T., Roberts J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5126 (1956).
308. Bottini A. T., Roberts J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5203 (1958).
309. Jensen F. R., Noyce D. S., Sederholm C. H., Berlin A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1256 (1960).
310. Lemieux R. U., Kullnig R. K., Bernstein H. J., Schneider W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6098 (1958).
311. Jackman L. M. *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, London, 1959.
312. Tiers G. V. D., *Proc. Chem. Soc.*, 389 (1960).
313. Reeves L. W., Strømme K. O., *Can. J. Chem.*, **38**, 1241 (1960).
314. Allinger N. L., Freiberg L. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2393 (1960).
315. Brownstein S., Miller R., *J. Org. Chem.*, **24**, 1886 (1959).
316. Moniz W. B., Dixon J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1671 (1961).
317. Harris R. K., Sheppard N., *Proc. Chem. Soc.*, 418 (1961).
318. Eliel E. L., *Chem. and Ind.*, 5681 (1959).
319. LeFèvre C. G., LeFèvre R. J. W., Roper E., Pierens R. K., *Proc. Chem. Soc.*, 117 (1960).
320. Reeves L. W., Strømme K. O., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 390 (1961).
321. Premuzic E., Reeves L. W., *Can. J. Chem.*, **40**, 1870 (1962).
322. Brownstein S., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1606 (1959).
323. Feeney J., Sutcliffe L. H., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1559 (1960).
324. Feeney J., Sutcliffe L. H., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1894 (1961).
325. Baggett N., Dobinson B., Foster A. B., Homer J., Thomas L. F., *Chem. and Ind.*, 106 (1961).
326. Musher J. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1146 (1961).
327. Anet F. A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1053 (1962).
328. Reeves L. W., Strømme K. O., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1711 (1961).
329. Musher J. I., Richards R. E., *Proc. Chem. Soc.*, 230 (1958).
330. Homer J., Thomas L. F., *Proc. Chem. Soc.*, 139 (1961).
331. Holmes J. R., Kivelson D., Drinkard W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4677 (1962).
332. Muller N., Tosch W. C., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1167 (1962).
333. Homer J., Thomas L. F., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2431 (1963).
334. Alexander S., *J. Chem. Phys.*, **37**, 967, 974 (1962).
335. Dietrich M. W., Wahl A. C., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1591 (1963).
336. Allan E. A., Reeves L. W., *J. Phys. Chem.*, **67**, 591 (1963).
337. Paterson W. G., *Can. J. Chem.*, **41**, 714 (1963).
338. Jackson J. A., Lemons J. F., Taube H., *J. Chem. Phys.*, **38**, 836 (1963).
339. Anet F. A. L., Hartman J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1204 (1963).
340. Johnson C. S., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2111 (1963).
341. Forsén S., Hoffman R. A., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2892 (1963).
342. Creswell C. J., Allred A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1723 (1963).
343. Hunt J. P., Dodgen H. W., Klanberg F., *Inorg. Chem.*, **2**, 478 (1963).
344. Brey W. S., Ramey K. C., *J. Chem. Phys.*, **39**, 844 (1963).
345. Pitzer R. M., Lipscomb W. N., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1995 (1963).
346. O'Reilly D. E., Schacher G. E., Schug K., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1756 (1963).
347. Richards R. E., Yorke B. A., *Mol. Phys.*, **6**, 289 (1963).
348. Fratiello A., Douglass D. C., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2017 (1963).

349. Snyder E. I., J. Am. Chem. Soc., 85, 2624 (1963).
350. Connick R. E., Fiat D. N., J. Chem. Phys., 39, 1349 (1963).
351. Grunwald E., Jumper C. F., J. Am. Chem. Soc., 85, 2051 (1963).
352. Grunwald E., Meiboom S., J. Am. Chem. Soc., 85, 2047 (1963).
353. Luz Z., Meiboom S., J. Chem. Phys., 39, 366 (1963).
354. Grunwald E., J. Phys. Chem., 67, 2208 (1963).
355. Grunwald E., J. Phys. Chem., 67, 2211 (1963).
356. Birchall T., Gillespie R. J., Can. J. Chem., 41, 2642 (1963).
357. Paterson W. G., Can. J. Chem., 41, 2472 (1963).
358. Paterson W. G., Spedding H., Can. J. Chem., 41, 2477 (1963).
359. Somers B. G., Gutowsky H. S., J. Am. Chem. Soc., 85, 3065 (1963).
360. Krakower E., Reeves L. W., Trans. Faraday Soc., 59, 2528 (1963).
361. Craig R. A., Richards R. E., Trans. Faraday Soc., 59, 1962 (1963).
362. Rutenberg A. C., Paliko A. A., Drury J. S., J. Am. Chem. Soc., 85, 2702 (1963).
363. Suzuki M., Kubo R., Mol. Phys., 7, 201 (1964).
364. Ramey K. C., частное сообщение.
365. Packer K. J., Muettterties E. L., Proc. Chem. Soc., 149 (1964).
366. Alexakos L. G., Cornwell C. D., J. Chem. Phys., 41, 2098 (1964).
367. Gates P. N., Моoney E. F., Smith D. C., J. Chem. Soc., 1964, 3511.
368. Быстров В. Ф., Лезина В. П., Опт. и спектр., 16, 430 (1964).
369. Crook J. R., Schug K., J. Am. Chem. Soc., 86, 4271 (1964).
370. LaPlanche L. A., Rogers M. T., J. Am. Chem. Soc., 86, 371 (1964).
371. Heidberg J., Weil J. A., Janusonis G. A., Anderson J. K., J. Chem. Phys., 41, 1033 (1964).
372. Brown H. W., Hollis D. P., J. Mol. Spect., 13, 305 (1964).
373. Finegold H., J. Chem. Phys., 41, 1808 (1964).
374. Boden N., Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H., Proc. Roy. Soc., A282, 559 (1964).
375. Anet F. A. L., Ahmad M., Hall L. D., Proc. Chem. Soc., 145 (1964).
376. Bovey F. A., Hood F. P., Anderson E. W., Kornegay R. L., Proc. Chem. Soc., 146 (1964).
377. Bovey F. A., Anderson E. W., Hood F. P., Kornegay R. L., J. Chem. Phys., 40, 3099 (1964).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

378. Fryer C. W., Conti F., Francioni C., Ric. scient., 8, 788 (1965).
379. Allerhard A., Gutowsky H. S., Jonas J., Meinzer R. A., J. Am. Chem. Soc., 88, 3185 (1966).
380. Loewenstein A., Сонног Т. М., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 280 (1963).
381. Johnson C. S., Jr., Advan. Magnetic Resonance, 1, 33 (1965).
382. Allerhard A., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., 41, 2115 (1964); 42, 1587 (1965).
383. Allerhard A., Chem F. M., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., 42, 3040 (1965).
384. «Водородная связь», сб. статей, изд. «Наука», М., 1964.
385. Соколов Н. Д., в сб. «Водородная связь», изд. «Наука», М., 1964, стр. 7.
386. Александров И. В., Соколов Н. Д., ДАН СССР, 124, 115 (1959).
387. Быстров В. Ф., в сб. «Водородная связь», изд. «Наука», М., 1964, стр. 253.
388. Быстров В. Ф., Гавар Р. А., Заводск. лаб., № 1, 46 (1962).
389. Быстров В. Ф., Дюмаев К. М., Лезина В. П., Никифоров Г. А., ДАН СССР, 148, 1077 (1963).
390. Быстров В. Ф., Лезина В. П., Опт. и спектр., 16, 1004 (1964).
391. Быстров В. Ф., Ершов В. В., Лезина В. П., Опт. и спектр., 17, 538 (1964).
- 391a. Быстров В. Ф., Грандберг И. И., Шарова Г. И., Опт. и спектр., 17, 63 (1964).
- 391b. Быстров В. Ф., Лезина В. П., Шостаковский С. М., в сб. «Молекулярная спектроскопия», III, изд. «Наука», Л., 1966, стр. 339.
392. Дюмаев К. М., Смирнов Л. Д., Быстров В. Ф., Изв. АН СССР, ОХН, 883 (1962).
393. Смирнов Л. Д., Лезина В. П., Быстров В. Ф., Дюмаев К. М., Изв. АН СССР, ОХН, 1836 (1965).
394. Костяновский Р. Г., Быстров В. Ф., Изв. АН СССР, ОХН, 1488 (1962); 171 (1963); ДАН СССР, 148, 839 (1963).
395. Костяновский Р. Г., Южакова О. А., Быстров В. Ф., Изв. АН СССР, ОХН, 1666 (1962).

396. Быстров В. Ф., Южакова О. А., Костяновский Р. Г., ДАН СССР, **147**, 843 (1962).
397. Быстров В. Ф., Костяновский Р. Г., Паньшин О. А., Степанянц А. У., Южакова О. А., Опт. и спектр., **19**, 217 (1965).
398. Loewenstein A., Neumег J. F., Roberts J. D., J. Am. Chem. Soc., **82**, 3599 (1960).
399. Бородин П. М., Скрипов Ф. И., Изв. высш. учебн. зав., Радиофизика, **1**, № 3, 37 (1958).
400. Ван-И-Цю, Скрипов Ф. И., ДАН СССР, **136**, 58 (1961).
401. Ван-И-Цю, Ж. структ. хим., **2**, 367 (1961).
402. Бородин П. М., Легин Е. К., Свентицкий Е. Н., Худисман М. Б., Щербаков В. А., Ж. структ. хим., **4**, № 2, 266 (1963).
403. Бородин П. М., Свентицкий Е. Н., в сб. «Ядерный магнитный резонанс», изд. ЛГУ, вып. **1**, 76 (1965).
404. Свентицкий Е. Н., Савоскина Г. П., Гладких Ю. Г., в сб. «Ядерный магнитный резонанс», изд. ЛГУ, вып. **2** (1967).
405. Бородин П. М., Свентицкий Е. Н., в сб. «Ядерный магнитный резонанс», изд. ЛГУ, вып. **2** (1967).
406. Утянская Э. З., Степанянц А. У., Винник М. И., Чирков Н. М., ДАН СССР, **124**, № 5, 1095 (1959).
407. Вдовенко В. М., Щербаков В. А., Ж. структ. хим., **1**, 28, 122, 268 (1960).
408. Вдовенко В. М., Щербаков В. А., Стебунов О. Б., Ж. структ. хим., **1**, № 4 (1960).
409. Чижики В. И., Хрипун М. К., в сб. «Ядерный магнитный резонанс», изд. ЛГУ, вып. **1**, 96 (1965).
410. Чижики В. И., в сб. «Структура и роль воды в живом организме», изд. ЛГУ, 1966.
411. Козырев Б. М., Ривкинд А. И., ЖЭТФ, **27**, 69 (1954); ДАН СССР, **98**, 97 (1954).
412. Ривкинд А. И., ДАН СССР, **100**, 933 (1965); **102**, 1107 (1955); **112**, 2239 (1957).
413. Ривкинд А. И., ЖНХ, **2**, 1263 (1957).
414. Коптюг В. А., Резвухин А. И., Заев Е. Е., Молин Ю. Н., Изв. АН СССР, ОХН, № 9, 1700 (1963).
415. Коптюг В. А., Резвухин А. И., Заев Е. Е., Молин Ю. Н., ЖОХ, **34**, № 12, 3999 (1964).
416. Бородин П. М., Сингх Р., Щербаков В. А., в сб. «Ядерный магнитный резонанс», изд. ЛГУ, вып. **2** (1967).
417. Михайлов Б. М., Богданов В. С., Лагодзинская Г. В., Поздnev В. Ф., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 386 (1966).
418. Богданов В. С., Лагодзинская Г. В., Поздnev В. Ф., Михайлов Б. М., Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 945 (1966).
419. Шапетько Н. Н., Шигорин Д. Н., Сколдинов А. П., Рябчикова Т. С., Решетова Л. Н., Ж. структ. хим., **6**, № 1, 155 (1965).
420. Шигорин Д. Н., Шапетько Н. Н., Сколдинов А. П., Рябчикова Т. С., ДАН СССР, **148**, № 5, 1141 (1963).
421. Шапетько Н. Н., Шигорин Д. Н., Сколдинов А. П., Рябчикова Т. С., Решетова Л. Н., Опт. и спектр., **17**, 459 (1964).
422. Шапетько Н. Н., Теорет. и эксп. хим., **1**, № 4, 542 (1965).
423. Попова Е. Г., Шигорин Д. Н., Шапетько Н. Н., Сколдинов А. П., Гольдер Г. А., ЖФХ, **39**, № 11, 2726 (1965).
424. Арбузов Б. А., Самитов Ю. Ю., Коновалов А. И., Изв. АН СССР, ОХН, **27**, 82 (1963).
425. Самитов Ю. Ю., Аминова Р. М., Ж. структ. хим., **5**, № 2, 207 (1964).
426. Самитов Ю. Ю., Аминова Р. М., Ж. структ. хим., **5**, № 4, 538 (1964).

Приложения

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Свойства ядер

Изотоп (* — радиоактивный)	Частота ЯМР (в поле 10 кэ), Мгц	Естественное содержание, %	Относительная интенсивность (при равном числе ядер)		Магнитный момент μ в ядерных магнетонах $eh/4\pi Mc$	Спин I в единицах $h/2\pi$	Электрический квадрупольный момент Q , $e \cdot 10^{-24}$ см ²
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
¹ Н*	29,165		0,322	0,685	—1,9130	$\frac{1}{2}$	
¹ Н	42,577	99,9844	1,000	1,000	2,79270	$\frac{1}{2}$	
² Н	6,536	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$9,64 \cdot 10^{-3}$	0,409	0,85738	1	$2,77 \cdot 10^{-3}$
³ Н*	45,414		1,21	1,07	2,9788	$\frac{1}{2}$	
³ He	32,434	10^{-5} — 10^{-7}	0,443	0,762	—2,1274	$\frac{1}{2}$	
⁶ Li	6,265	7,43	$8,51 \cdot 10^{-3}$	0,392	0,82191	1	$4,6 \cdot 10^{-4}$
⁷ Li	16,547	92,57	0,294	1,94	3,2560	$\frac{3}{2}$	$-4,2 \cdot 10^{-2}$
⁹ Be	5,983	100	$1,39 \cdot 10^{-2}$	0,703	—1,1774	$\frac{3}{2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
¹⁰ Be	4,575	18,83	$1,99 \cdot 10^{-2}$	1,72	1,8006	3	0,111
¹¹ B	13,660	81,17	0,165	1,60	2,6880	$\frac{3}{2}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$
¹³ C	10,705	1,108	$1,59 \cdot 10^{-2}$	0,251	0,70216	$\frac{1}{2}$	

¹⁴ N	3,076	99,635	$1,01 \cdot 10^{-3}$	0,193	0,40357	$\frac{1}{2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
¹⁵ N	4,315	0,365	$1,04 \cdot 10^{-3}$	0,101	-0,28304	$\frac{1}{2}$	
¹⁷ O	5,772	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$	1,58	-1,8930	$\frac{5}{2}$	$-4 \cdot 10^{-3}$
¹⁹ F	40,055	100	0,834	0,941	2,6273	$\frac{1}{2}$	
²¹ Ne		0,257				$\frac{3}{2}$	
²² Na*	4,434		$1,81 \cdot 10^{-2}$	1,67	1,745	$\frac{3}{2}$	
²³ Na	11,262	100	$9,27 \cdot 10^{-2}$	1,32	2,2161	$\frac{3}{2}$	0,1
²⁵ Mg	2,606	10,05	$2,68 \cdot 10^{-2}$	0,714	-0,85471	$\frac{5}{2}$	
²⁷ Al	11,094	100	0,207	3,04	3,6385	$\frac{5}{2}$	0,149
²⁹ Si	8,460	4,70	$7,85 \cdot 10^{-2}$	0,199	-0,55477	$\frac{1}{2}$	
³¹ P	17,235	100	$6,64 \cdot 10^{-2}$	0,405	1,1305	$\frac{1}{2}$	
³³ S	3,266	0,74	$2,26 \cdot 10^{-3}$	0,384	0,64274	$\frac{3}{2}$	$-6,4 \cdot 10^{-2}$
³⁵ S*	5,08		$8,50 \cdot 10^{-3}$	0,599	1,00	$\frac{3}{2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
³⁵ Cl	4,172	75,4	$4,71 \cdot 10^{-3}$	0,490	0,82089	$\frac{3}{2}$	$-7,97 \cdot 10^{-2}$
³⁶ Cl*	4,893		$1,21 \cdot 10^{-2}$	0,919	1,2838	$\frac{2}{2}$	$-1,68 \cdot 10^{-2}$
³⁷ Cl	3,472	24,6	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,408	0,68329	$\frac{3}{2}$	$-6,21 \cdot 10^{-2}$
³⁹ K	1,987	93,08	$5,08 \cdot 10^{-4}$	0,233	0,39094	$\frac{3}{2}$	
⁴⁰ K*	2,470	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$5,21 \cdot 10^{-3}$	1,55	-1,296	$\frac{4}{2}$	
⁴¹ K	1,092	6,91	$8,39 \cdot 10^{-5}$	0,128	0,21453	$\frac{3}{2}$	

Изотоп (* — радиоактивный)	Частота ЯМР (в поле 10 кэ), Мгц	Естественное содержание, %	Относительная интенсивность (при равном числе ядер)		Магнитный момент μ в ядерных магнетонах $eh/4\pi Mc$	Спин I в единицах $h/2\pi$	Электрический квадрупольный момент Q , е. 10^{-24} см ²
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
⁴³ Ca	2,865	0,13	$6,39 \cdot 10^{-2}$	1,41	-1,3153	$\frac{7}{2}$	
⁴⁶ Se	10,343	100	0,301	5,10	4,7491	$\frac{7}{2}$	
⁴⁷ Ti	2,400	7,75	$2,10 \cdot 10^{-3}$	0,659	-0,78712	$\frac{5}{2}$	
⁴⁹ Ti	2,401	5,51	$3,76 \cdot 10^{-3}$	1,19	-1,1023	$\frac{7}{2}$	
⁵⁰ V	4,245	0,24	$5,53 \cdot 10^{-2}$	5,58	3,3413	6	
⁵¹ V	11,193	~100	0,383	5,53	5,1392	$\frac{7}{2}$	0,3
⁵³ Cr	2,406	9,54	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,29	-0,4735	$\frac{3}{2}$	
⁵⁵ Mn	10,553	100	0,178	2,89	3,4610	$\frac{5}{2}$	0,5
⁵⁷ Fe		2,245			$\leq 0,05$		
⁵⁷ Co*	10,0		0,274	4,95	4,6	$\frac{7}{2}$	
⁵⁸ Co*	13,3		0,25	2,5	3,5	2	
⁵⁹ Co	10,103	100	0,281	4,83	4,6388	$\frac{7}{2}$	0,5
⁶⁰ Co*	4,6		$5 \cdot 10^{-2}$	4,3	3,0	5?	
⁶¹ Ni		1,25			$< 0,25$		
⁶³ Cu	11,285	69,09	$9,38 \cdot 10^{-2}$	1,33	2,2206	$\frac{3}{2}$	-0,15
⁶⁵ Cu	12,090	30,91	0,116	1,42	2,3790	$\frac{3}{2}$	-0,14

⁶⁷ Zn	2,635	4,12	$2,86 \cdot 10^{-3}$	0,730	0,8735	$\frac{5}{2}$	
⁶⁹ Ga	10,218	60,2	$6,93 \cdot 10^{-2}$	1,201	2,0108	$\frac{3}{2}$	0,2318
⁷¹ Ga	12,984	39,8	0,142	1,525	2,5549	$\frac{3}{2}$	0,1461
⁷³ Ge	1,485	7,61	$1,40 \cdot 10^{-3}$	1,15	-0,8768	$\frac{9}{2}$	-0,2
⁷⁵ As	7,292	100	$2,51 \cdot 10^{-2}$	0,856	1,4349	$\frac{3}{2}$	0,3
⁷⁷ Se	8,131	7,50	$6,97 \cdot 10^{-3}$	0,191	0,5333	$\frac{1}{2}$	
⁷⁸ Se*	2,210		$2,94 \cdot 10^{-3}$	1,12	-1,015	$\frac{7}{2}$	0,9
⁷⁹ Br	10,667	50,57	$7,86 \cdot 10^{-2}$	1,26	2,0990	$\frac{3}{2}$	0,33
⁸¹ Br	11,498	49,43	$9,84 \cdot 10^{-2}$	1,35	2,2626	$\frac{3}{2}$	0,28
⁸³ Kr	1,64	11,55	$1,89 \cdot 10^{-3}$	1,27	-0,968	$\frac{9}{2}$	0,15
⁸⁵ Rb	4,111	72,8	$1,05 \cdot 10^{-2}$	1,13	1,3483	$\frac{5}{2}$	0,31
⁸⁷ Rb	13,932	27,2	0,177	1,64	2,7415	$\frac{3}{2}$	0,15
⁸⁷ Sr	1,845	7,02	$2,69 \cdot 10^{-3}$	1,43	-1,0893	$\frac{9}{2}$	
⁸⁹ Y	2,086	100	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-2}$	-0,1368	$\frac{1}{2}$	
⁹¹ Zr	4,0	11,23	$9,4 \cdot 10^{-3}$	1,04	-1,3	$\frac{5}{2}$	
⁹³ Nb	10,407	100	0,482	8,06	6,1435	$\frac{9}{2}$	$-0,4 \pm 0,3$
⁹⁵ Mo	2,774	15,78	$3,22 \cdot 10^{-3}$	0,761	-0,9099	$\frac{5}{2}$	

Изотоп (* — радиоактивный)	Частота ЯМР (в поле 10 кэ), Мгц	Естественное содержание, %	Относительная интенсивность (при равном числе ядер)		Магнитный момент μ в ядерных магнетонах $e\hbar/4\pi Mc$	Спин I в единицах $\hbar/2\pi$	Электрический квадрупольный момент $Q, e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
^{97}Mo	2,833	9,60	$3,42 \cdot 10^{-3}$	0,776	-0,9290	$\frac{5}{2}$	
$^{99}\text{Tc}^*$	9,583		0,376	7,43	5,6572	$\frac{9}{2}$	0,3
^{99}Ru		12,81				$\frac{6}{2}$	
^{101}Ru		16,98				$\frac{5}{2}$	
^{103}Rh	1,340	100	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$	-0,0879	$\frac{1}{2}$	
^{105}Pd	1,74	22,23	$7,79 \cdot 10^{-4}$	0,47	-0,57	$\frac{5}{2}$	
^{107}Ag	1,722	51,35	$6,69 \cdot 10^{-5}$	$4,03 \cdot 10^{-2}$	-0,1130	$\frac{1}{2}$	
^{109}Ag	1,981	48,65	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$4,66 \cdot 10^{-2}$	-0,1299	$\frac{1}{2}$	
^{111}Cd	9,028	12,86	$9,54 \cdot 10^{-3}$	0,212	-0,5922	$\frac{1}{2}$	
^{113}Cd	9,444	12,34	$1,09 \cdot 10^{-2}$	0,222	-0,6195	$\frac{1}{2}$	
^{113}In	9,310	4,16	0,345	7,22	5,4960	$\frac{9}{2}$	1,144
$^{115}\text{In}^*$	9,329	95,84	0,348	7,23	5,5072	$\frac{9}{2}$	1,161
^{115}Sn	13,22	0,35	$3,50 \cdot 10^{-2}$	0,327	-0,9132	$\frac{1}{2}$	
^{117}Sn	15,77	7,67	$4,53 \cdot 10^{-2}$	0,356	-0,9949	$\frac{1}{2}$	

¹¹⁹ Sn	15,87	8,68	$5,18 \cdot 10^{-2}$	0,373	-1,0409	$\frac{1}{2}$	
¹²¹ Sb	10,19	57,25	0,160	2,79	3,3417	$\frac{5}{2}$	-0,8
¹²³ Sb	15,518	42,75	$4,57 \cdot 10^{-2}$	2,72	2,5334	$\frac{7}{2}$	-1,0
¹²³ Te	11,59	0,89	$1,80 \cdot 10^{-2}$	0,262	-0,7319	$\frac{1}{2}$	
¹²⁵ Te	13,45	7,03	$3,16 \cdot 10^{-2}$	0,316	-0,8824	$\frac{1}{2}$	
¹²⁷ I	8,519	100	$9,35 \cdot 10^{-2}$	2,33	2,7939	$\frac{5}{2}$	-0,75
¹²⁹ I*	5,669		$4,96 \cdot 10^{-2}$	2,80	2,6030	$\frac{7}{2}$	-0,43
¹²⁹ Xe	11,78	26,24	$2,12 \cdot 10^{-2}$	0,277	-0,7726	$\frac{1}{2}$	
¹³¹ Xe	3,490	21,24	$2,77 \cdot 10^{-3}$	0,410	0,6868	$\frac{3}{2}$	-0,12
¹³³ Cs	5,585	100	$4,74 \cdot 10^{-2}$	2,75	2,5642	$\frac{7}{2}$	$\leq 0,3$
¹³⁴ Cs*	5,64		$6,21 \cdot 10^{-2}$	3,53	2,96	4	
¹³⁶ Cs*	5,94		$5,70 \cdot 10^{-2}$	2,94	2,727	$\frac{7}{2}$	
¹³⁷ Cs*	6,19		$6,44 \cdot 10^{-2}$	3,05	2,84	$\frac{7}{2}$	
¹³⁵ Ba	4,25	6,59	$4,99 \cdot 10^{-3}$	0,499	0,837	$\frac{3}{2}$	
¹³⁷ Ba	4,76	11,32	$6,97 \cdot 10^{-3}$	0,559	0,936	$\frac{3}{2}$	
¹³⁸ La*	5,617	0,089	$9,18 \cdot 10^{-2}$	2,64	3,6844	5	2,7
¹³⁹ La	6,014	99,911	$5,92 \cdot 10^{-2}$	2,97	2,7615	$\frac{7}{2}$	0,9
¹⁴¹ Ce*	0,35		$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,17	0,16	$\frac{7}{2}$	

Изотоп (* — радиоактивный)	Частота ЯМР (в поле 10 кэ), Мгц	Естественное содержание, %	Относительная интенсивность (при равном числе ядер)		Магнитный момент μ в ядерных магнетонах $eh/4\pi Mc$	Спин I в единицах $h/2\pi$	Электрический квадрупольный момент Q , $e \cdot 10^{-24}$ см ²
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
¹⁴¹ Pr	11,3	100	0,234	3,18	3,8	$\frac{5}{2}$	$-5,4 \cdot 10^{-2}$
¹⁴³ Nd	2,2	12,20	$2,81 \cdot 10^{-3}$	1,07	-1,1	$\frac{7}{2}$	$\cong 1,2$
¹⁴⁵ Nd	1,4	8,30	$6,70 \cdot 10^{-4}$	0,666	-0,69	$\frac{7}{2}$	$\cong 1,2$
¹⁴⁷ Sm	1,47	15,07	$8,8 \cdot 10^{-4}$	0,725	-0,68	$\frac{7}{2}$	0,72
¹⁴⁹ Sm	1,19	13,84	$4,7 \cdot 10^{-4}$	0,591	-0,55	$\frac{7}{2}$	0,72
¹⁵¹ Eu	10	47,77	0,168	2,84	3,4	$\frac{5}{2}$	$\sim 1,2$
¹⁵³ Eu	4,6	52,23	$1,45 \cdot 10^{-2}$	1,25	1,5	$\frac{5}{2}$	$\sim 2,5$
¹⁵⁵ Gd		14,68			-0,19	$\left(\frac{7}{2}\right)$	
¹⁵⁷ Gd		15,64			-0,33	$\left(\frac{7}{2}\right)$	
¹⁵⁹ Tb		100				$\frac{3}{2}$	
¹⁶¹ Dy		18,73				$\frac{7}{2}$	
¹⁶³ Dy		24,97				$\frac{7}{2}$	
¹⁶⁵ Ho		100				$\frac{7}{2}$	
¹⁶⁷ Er		22,82					~ 10

^{169}Tm		100				$\frac{1}{2}$	
^{171}Yb	6,9	14,27	$4,19 \cdot 10^{-3}$	0,161	0,45	$\frac{1}{2}$	
^{173}Yb	1,98	16,08	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,543	-0,65	$\frac{5}{2}$	3,9
^{175}Lu	5,7	97,40	$4,94 \cdot 10^{-2}$	2,79	2,6	$\frac{7}{2}$	5,9
$^{176}\text{Lu}^*$		2,60			4,2	$\cong 7$	6—8
^{177}Hf		18,39				$\frac{1}{2}$ или $\frac{3}{2}$	
^{179}Hf		13,78				$\frac{1}{2}$ или $\frac{3}{2}$	
^{181}Ta	4,6	100	$2,60 \cdot 10^{-2}$	2,26	2,1	$\frac{7}{2}$	6,5
^{183}W	1,75	14,28	$6,98 \cdot 10^{-5}$	4,12	0,115	$\frac{1}{2}$	
^{185}Re	9,586	37,07	0,133	2,63	3,1437	$\frac{5}{2}$	2,8
^{187}Re	9,684	62,93	0,137	2,65	3,1760	$\frac{5}{2}$	2,6
^{189}Os	3,307	16,1	$2,24 \cdot 10^{-3}$	0,385	0,6507	$\frac{3}{2}$	2,0
^{191}Ir	0,81	38,5	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,16	$\frac{3}{2}$	$\sim 1,2$
^{193}Ir	0,86	61,5	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,104	0,17	$\frac{3}{2}$	$\sim 1,0$
^{195}Pt	9,153	33,7	$9,94 \cdot 10^{-3}$	0,215	0,6004	$\frac{1}{2}$	
^{197}Au	0,691	100	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	0,136	$\frac{3}{2}$	0,56
^{199}Hg	7,612	16,86	$5,72 \cdot 10^{-3}$	0,179	0,4993	$\frac{1}{2}$	

Изотоп (* — радиоактивный)	Частота ЯМР (в поле 10 кэ), Мгц	Естественное содержание, %	Относительная интенсивность (при равном числе ядер)		Магнитный момент μ в ядерных магнетонах $e\hbar/4\pi Mc$	Спин I в единицах $\hbar/2\pi$	Электрический квадрупольный момент Q , $e \cdot 10^{-24}$ см ²
			при постоянном поле	при постоянной частоте			
²⁰¹ Hg	3,08	13,24	$1,90 \cdot 10^{-3}$	0,362	—0,607	$\frac{3}{2}$	0,5
²⁰³ Tl	24,33	29,52	0,187	0,571	1,5960	$\frac{1}{2}$	
²⁰⁵ Tl	24,57	70,48	0,192	0,577	1,6114	$\frac{1}{2}$	
²⁰⁷ Pb	8,899	21,11	$9,13 \cdot 10^{-3}$	0,209	0,5837	$\frac{1}{2}$	
²⁰⁹ Bi	6,842	100	0,137	5,30	4,0389	$\frac{9}{2}$	—0,4
²³⁵ U*		0,71				$\frac{5}{2}$	
²³⁷ Np*	~20		1,0	5,0	$6 \pm 2,5$	$\frac{5}{2}$	
²³⁹ Pu*	6,1		$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,14	0,4	$\frac{1}{2}$	
²⁴¹ Pu*	4,3		$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,2	1,4	$\frac{5}{2}$	
Свободный электрон	27,994		$2,85 \cdot 10^8$	658	—1836	$\frac{1}{2}$	

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Теоретически вычисленные значения вкладов в экранирование, обусловленных кольцевыми токами в ароматических углеводородах, в единицах химического сдвига δ , м. д.

[Johnson C. E., Bovey F. A., J. Chem. Phys., 29, 1012—1014 (1958)].

Ось z проходит через центр ароматического кольца перпендикулярно его плоскости. Расстояния по этой оси измеряются в долях радиуса кольца ($1,39 \text{ \AA}$). Величины z указаны через каждую $0,1$ радиуса кольца в интервале $0,0—4,0$.

Для каждого приведенного значения z указаны величины химического сдвига, соответствующие различным расстояниям по оси p (в плоскости кольца), также заданным в долях радиуса кольца. Причем отражены изменения этого расстояния в интервале $0,0—4,0$ через каждую $0,1$ радиуса кольца. Значение экранирования, соответствующее $p = 0,00$, помещено в левом верхнем углу каждого участка таблицы; далее значения p возрастают слева направо и сверху вниз. Отрицательные величины экранирования соответствуют уменьшению эффективного поля, положительные значения — увеличению.

Пример: при $p = 1,1$ и $z = 0,00$ вклад в экранирование равен $-2,74135$ м. д.

При расчете таблицы были приняты следующие параметры:
половина расстояния между контурами токов $= 0,459062$ радиуса кольца;
число электронов $N = 6$.

Расстояние по оси z 0,5000

-13,92210	-13,97703	-14,14980	-14,46723	-14,98542	-15,81486	-17,18189	-19,60085	-24,47603	-36,77486
-8,52196	20,03063	9,28547	5,38154	3,57595	2,60040	2,01286	1,62761	1,35684	1,15557
0,99924	0,87370	0,77036	0,68371	0,61007	0,54683	0,49207	0,44436	0,40256	0,36576
0,33324	0,30440	0,27873	0,25582	0,23531	0,21689	0,20031	0,18536	0,17183	0,15957
0,14843									

Расстояние по оси z 0,6000

-13,12224	-13,16898	-13,31496	-13,57888	-13,99675	-14,62977	-15,57249	-16,93121	-18,54461	-17,95949
-6,34783	4,79494	5,28846	3,96214	2,92030	2,22823	1,76695	1,44786	1,21719	1,04323
0,90710	0,79729	0,70655	0,63017	0,56497	0,50870	0,45974	0,41684	0,37906	0,34564
0,31595	0,28949	0,26583	0,24462	0,22555	0,20837	0,19285	0,17880	0,16605	0,15446
0,14390									

Расстояние по оси z 0,7000

-12,13972	-12,17092	-12,26648	-12,43182	-12,67341	-12,98999	-13,34329	-13,56464	-13,09568	-10,62213
-5,31492	-0,25698	1,86266	2,18503	1,96663	1,66886	1,40767	1,19859	1,03364	0,90213
0,79533	0,70689	0,63236	0,56864	0,51353	0,46543	0,42313	0,38573	0,35251	0,32288
0,29637	0,27258	0,25118	0,23189	0,21445	0,19865	0,18432	0,17129	0,15943	0,14860
0,13870									

Расстояние по оси z 0,8000

-11,03398	-11,04694	-11,08436	-11,14045	-11,19980	-11,22464	-11,12733	-10,71985	-9,66256	-7,57683
-4,60012	-1,76752	0,02113	0,82062	1,06801	1,07961	1,00817	0,91582	0,82510	0,74288
0,67030	0,60660	0,55061	0,50116	0,45729	0,41818	0,38318	0,35176	0,32348	0,29797
0,27491	0,25402	0,23507	0,21786	0,20219	0,18791	0,17488	0,16297	0,15207	0,14208
0,13291									

Расстояние по оси z 0,9000

-9,87544	-9,87177	-9,85742	-9,82093	-9,73836	-9,56478	-9,22185	-8,58809	-7,51893	-5,94635
-4,04396	-2,23292	-0,87952	-0,05523	0,37252	0,56343	0,62956	0,63477	0,61209	0,57780
0,53971	0,50147	0,46472	0,43016	0,39802	0,36830	0,34093	0,31577	0,29266	0,27146
0,25201	0,23417	0,21780	0,20278	0,18898	0,17631	0,16466	0,15394	0,14408	0,13498
0,12659									

Расстояния по оси z 1,5000

-4,32308	-4,29926	-4,22754	-4,10729	-3,93796	-3,71987	-3,45519	-3,14901	-2,81008	-2,45081
-2,08629	-1,73223	-1,40261	-1,10763	-0,85285	-0,63942	-0,46512	-0,32566	-0,21590	-0,13064
-0,06515	-0,01534	0,02214	0,05000	0,07041	0,08503	0,09520	0,10193	0,10601	0,10808
0,10860	0,10797	0,10646	0,10431	0,10170	0,09877	0,09562	0,09234	0,08900	0,08564
0,08230									

Расстояния по оси z 1,6000

-3,74793	-3,72696	-3,66406	-3,55937	-3,41350	-3,22795	-3,00574	-2,75193	-2,47386	-2,18101
-1,88425	-1,59462	-1,32198	-1,07384	-0,85480	-0,66655	-0,50841	-0,37807	-0,27227	-0,18747
-0,12021	-0,06734	-0,02613	0,00572	0,03010	0,04853	0,06226	0,07227	0,07934	0,08411
0,08707	0,08861	0,08905	0,08864	0,08759	0,08604	0,08413	0,08196	0,07961	0,07714
0,07459									

Расстояния по оси z 1,7000

-3,25667	-3,23855	-3,18437	-3,09466	-2,97055	-2,81405	-2,62829	-2,41785	-2,18875	-1,94830
-1,70451	-1,46542	-1,23818	-1,02848	-0,84008	-0,67478	-0,53271	-0,41274	-0,31288	-0,23076
-0,16391	-0,10995	-0,06673	-0,03234	-0,00519	0,01607	0,03257	0,04521	0,05476	0,06181
0,06686	0,07031	0,07248	0,07364	0,07400	0,07373	0,07297	0,07183	0,07041	0,06877
0,06698									

Расстояния по оси z 1,8000

-2,83798	-2,82253	-2,77638	-2,70026	-2,59548	-2,46410	-2,30907	-2,13433	-1,94479	-1,74610
-1,54433	-1,34546	-1,15485	-0,97687	-0,81460	-0,66978	-0,54294	-0,43364	-0,34073	-0,26268
-0,19774	-0,14416	-0,10026	-0,06453	-0,03563	-0,01240	0,00615	0,02084	0,03236	0,04129
0,04810	0,05318	0,05687	0,05941	0,06103	0,06191	0,06220	0,06201	0,06145	0,06060
0,05952									

Расстояния по оси z 1,9000

-2,48129	2,46820	-2,42919	-2,36498	-2,27688	-2,16682	-2,03742	-1,89201	-1,73453	-1,56943
-1,40137	-1,23489	-1,07411	-0,92245	-0,78245	-0,65568	-0,54287	-0,44398	-0,35842	-0,28521
-0,22316	0,17100	-0,12744	-0,09131	-0,06149	-0,03703	-0,01707	-0,00087	0,01217	0,02260
0,03086	0,03732	0,04229	0,04603	0,04877	0,05067	0,05190	0,05258	0,05281	0,05268
0,05225									

Расстояние по оси z 2,5000

-1,19610	-1,19142	-1,17747	-1,15459	-1,12328	-1,08427	-1,03843	-0,98678	-0,93044	-0,87061
-0,80849	-0,74525	-0,68201	-0,61976	-0,55937	-0,50156	-0,44686	-0,39567	-0,34823	-0,30466
-0,26496	-0,22904	-0,19674	-0,16787	0,14220	-0,11946	-0,09942	-0,08181	-0,06639	-0,05294
-0,04123	-0,03108	-0,02231	-0,01474	-0,00824	-0,00268	0,00207	0,00610	0,00951	0,01238
0,01477									

Расстояние по оси z 2,6000

-1,07237	-1,06840	-1,05658	-1,03717	-1,01060	-0,97746	-0,93846	-0,89446	-0,84636	-0,79514
-0,74177	-0,68724	-0,63245	-0,57824	-0,52535	-0,47439	-0,42584	-0,38008	-0,33734	-0,29778
-0,26144	-0,22828	-0,19822	-0,17111	-0,14680	-0,12509	-0,10578	-0,08868	-0,07357	-0,06027
-0,04860	-0,03839	-0,02948	-0,02172	-0,01499	-0,00916	-0,00414	0,00018	0,00388	0,00703
0,00971									

Расстояние по оси z 2,7000

-0,96460	-0,96122	-0,95116	-0,93465	-0,91202	-0,88377	-0,85049	-0,81287	-0,77165	-0,72764
-0,68164	-0,63446	-0,58686	-0,53953	-0,49310	-0,44810	-0,40497	-0,36404	-0,32556	-0,28967
-0,25645	-0,22592	-0,19802	-0,17268	-0,14976	-0,12914	-0,11065	-0,09414	-0,07945	-0,06641
-0,05488	-0,04471	-0,03575	-0,02789	-0,02101	-0,01501	-0,00978	-0,00523	-0,00130	0,00209
0,00500									

Расстояние по оси z 2,8000

-0,87038	-0,86750	-0,85892	-0,84482	-0,82549	-0,80133	-0,77282	-0,74054	-0,70510	-0,66715
-0,62737	-0,58643	-0,54494	-0,50352	-0,46267	-0,42288	-0,38451	-0,34789	-0,31323	-0,28069
-0,25037	-0,22230	-0,19648	-0,17285	-0,15133	-0,13182	-0,11421	-0,09837	-0,08417	-0,07147
-0,06016	-0,05011	-0,04119	-0,03331	-0,02636	-0,02024	-0,01486	-0,01015	-0,00604	-0,00246
0,00065									

Расстояние по оси z 2,9000

-0,78774	-0,78527	-0,77793	-0,76585	-0,74927	-0,72854	-0,70404	-0,67624	-0,64566	-0,61284
-0,57833	-0,54268	-0,50643	-0,47008	-0,43408	-0,39882	-0,36466	-0,33185	-0,30063	-0,27114
-0,24348	-0,21772	-0,19386	-0,17189	-0,15174	-0,13335	-0,11664	-0,10151	-0,08785	-0,07557
-0,06454	-0,05467	-0,04587	-0,03803	-0,03106	-0,02488	-0,01942	-0,01460	-0,01035	-0,00662
-0,00335									

Расстояние по оси z 3,5000

-0,45790	-0,45686	-0,45375	-0,44863	-0,44157	-0,43268	-0,42210	-0,40998	-0,39649	-0,38183
-0,36618	-0,34974	-0,33272	-0,31530	-0,29767	-0,28000	-0,26244	-0,24514	-0,22822	-0,21177
-0,19590	-0,18067	-0,16612	-0,15231	-0,13924	-0,12694	-0,11539	-0,10460	-0,09455	-0,08521
-0,07657	-0,06858	-0,06122	-0,05445	-0,04824	-0,04255	-0,03763	-0,03261	-0,02829	-0,02437
-0,02080									

Расстояние по оси z 3,6000

-0,42178	-0,40286	-0,41814	-0,41365	-0,40746	-0,39966	-0,39036	-0,37969	-0,36781	-0,35486
-0,34101	-0,32644	-0,31130	-0,29578	-0,28002	-0,26417	-0,24838	-0,23276	-0,21743	-0,20248
-0,18800	-0,17404	-0,16067	-0,14791	-0,13579	-0,12433	-0,11354	-0,10341	-0,09393	-0,08509
-0,07687	0,06924	-0,06218	-0,05566	-0,04965	-0,04413	-0,03906	-0,03442	-0,03017	-0,02629
-0,02275									

Расстояние по оси z 3,7000

-0,38931	-0,38851	-0,38612	-0,38217	-0,37673	-0,36986	-0,36166	-0,35225	-0,34175	-0,33028
-0,31800	-0,30505	-0,29156	-0,27770	-0,26358	-0,24935	-0,23512	-0,22101	-0,20711	-0,19351
-0,18028	-0,16749	-0,15518	-0,14340	-0,13217	-0,12151	-0,11142	-0,10192	-0,09300	-0,08464
-0,07683	-0,06956	-0,06281	-0,05655	-0,05075	-0,04540	-0,04048	-0,03594	-0,03178	-0,02796
-0,02446									

Расстояние по оси z 3,8000

-0,36006	-0,35935	-0,35725	-0,35377	-0,34896	-0,34290	-0,33566	-0,32733	-0,31802	-0,30785
-0,29693	-0,28539	-0,27335	-0,26094	-0,24827	-0,23547	-0,22263	-0,20986	-0,19724	-0,18486
-0,17277	-0,16105	-0,14972	-0,13884	-0,12844	-0,11852	-0,10910	-0,10020	-0,09180	-0,08391
-0,07651	-0,06960	-0,06315	-0,05715	-0,05157	-0,04641	-0,04163	-0,03722	-0,03315	-0,02940
-0,02596									

Расстояние по оси z 3,9000

-0,33364	-0,33301	-0,33115	-0,32808	-0,32383	-0,31846	-0,31204	-0,30465	-0,29639	-0,28734
-0,27760	-0,26730	-0,25653	-0,24540	-0,23402	-0,22248	-0,21088	-0,19931	-0,18784	-0,17655
-0,16550	-0,15475	-0,14432	-0,13428	-0,12463	-0,11541	-0,10663	-0,09829	-0,09040	-0,08295
-0,07595	-0,06938	-0,06323	-0,05749	-0,05214	-0,04716	-0,04254	-0,03826	-0,03430	-0,03064
-0,02726									

Расстояние по оси z 4,0000

-0,30971	-0,30916	-0,30751	-0,30479	-0,30102	-0,29626	-0,29055	-0,28398	-0,27662	-0,26855
-0,25986	-0,25064	-0,24098	-0,23099	-0,22074	-0,21032	-0,19983	-0,18933	-0,17890	-0,16860
-0,15848	-0,14861	-0,13902	-0,12974	-0,12080	-0,11222	-0,10403	-0,09623	-0,08882	-0,08180
-0,07519	-0,06895	-0,06310	-0,05761	-0,05249	-0,04770	-0,04324	-0,03909	-0,03524	-0,03168
-0,02837									

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Объемная диамагнитная восприимчивость органических соединений

В методе внешнего эталонирования (см. разд. 7.2.1) требуется знание точных данных о диамагнитной восприимчивости. В этом приложении указаны значения диамагнитной восприимчивости для 750 органических соединений.

Если вещество с намагниченностью I (магнитный момент на единицу объема) поместить в магнитное поле с напряженностью H , то магнитная индукция B (гс) определяется выражением

$$B = H + 4\pi I,$$

или

$$B = H + 4\pi\chi_v H = H(1 + 4\pi\chi_v),$$

где χ_v — объемная восприимчивость (безразмерная величина).

В приложении III приведены значения удельной восприимчивости χ и молярной восприимчивости χ_M :

$$\chi = \chi_v / \rho,$$

где ρ — плотность образца (г/см³);

$$\chi_M = M\chi = M\chi_v / \rho,$$

где M — молекулярный вес.

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
Азарон	131,4	(0,631)	(0,735) (18°)
Азобензол	(106,8)	0,586	0,611 (70,5°)
<i>m</i> -Азотолуол	(127,8)	0,608	0,643 (58°)
Акридин	(123,3)	0,688	(0,757) (20°)
Аллилацетат	(56,7)	0,566	(0,525) (20°)
Аллиловый спирт	36,70	0,632	0,540 (20°)
<i>n</i> -Амиламин	69,4	(0,796)	(0,606) (20°)
<i>изо</i> -Амиламин	71,6	(0,821)	(0,616) (20°)
<i>n</i> -Амилацетат	89,06	0,6845	0,5979 (20,7°)
<i>изо</i> -Амилацетат	89,40	0,687	0,599 (20°)
<i>n</i> -Амилбензол	112,55	(0,759)	(0,652) (20°)
<i>изо</i> -Амил бромистый	(88,7)	0,587	(0,706) (20°)
<i>изо</i> -Амил- <i>n</i> -бутират	113,52	0,7174 (25°)	(0,616) (25°)
<i>n</i> -Амилвалерат	124,55	0,7239	(0,638) (0°)
<i>изо</i> -Амилен	(53,7)	0,766	(0,480) (20°)
Амил нодистый	(118,7)	0,5996 (18°)	(0,910) (20°)
<i>n</i> -Амилметилкетон	80,50	0,7053	(0,580) (15°)
<i>n</i> -Амиловый спирт	(67,5)	0,766	(0,624) (20°)
γ -Амиловый спирт	(71,0)	0,8060	(0,655) (25°)
<i>изо</i> -Амиловый спирт	68,96	0,7823 (25°)	(0,64) (15°)
<i>втор</i> -Амиловый спирт	69,1	0,785	(0,635) (20°)
<i>трет</i> -Амиловый спирт	(70,9)	0,804	(0,654) (15°)
<i>изо</i> -Амиловый эфир	(129)	0,813	(0,635) (15°)
<i>изо</i> -Амилпропионат	101,73	0,7054 (25°)	(0,609) (25°)
<i>изо</i> -Амилформиат	78,38	0,6748	(0,591) (25°)
<i>изо</i> -Амил хлористый	(79,0)	0,741	(0,662) (20°)
<i>изо</i> -Амил цианистый	73,4	(0,755)	(0,609) (20°)
Ангидрид триметилциклопен- тандикарбоновой кислоты	(113)	0,620	(0,740) (20°)
Анетол	(96,0)	0,648	(0,644) (15°)
Анизидин	(80,5)	0,654	(0,72) (20°)
Анизол	72,79	(0,673)	(0,672) (15°)
Анилин	62,95	(0,676)	(0,691) (20°)
Антрахинон	(119,6)	0,575	(0,825) (20°)
Антрацен	(130)	0,731	(0,914) (27°)
Арабиноза	85,70	0,571	(0,905) (20°)
Аспарагин	69,5	(0,526)	(0,812) (15°)
Аспарагиновая кислота	64,2 $\pm$ 0,4	(0,482)	(0,800) (12°)
Аценафтен	109,3	(0,709)	(0,726) (99°)
Ацеталь	81,39	0,688 (32°)	(0,568) (32°)
Ацетальдегид	22,70	0,5153	(0,403) (18°)
Ацетамид	31,5	(0,533)	(0,618) (20°)
Ацетилацетон	54,88	0,5481	(0,535) (20°)
Ацетил хлористый	81,5	(1,038)	(0,548) (20°)
Ацетоксим	44,42	0,6076	(0,480) (20°)
Ацетон	33,78	0,5814	(0,460) (20°)
Ацетонилацетон	62,51	0,5476	(0,531) (20°)
Ацетонитрил	28,0	(0,682)	(0,534) (20°)
Ацетофенон	72,05	0,5998	(0,615) (20°)
Бензальдегид	60,78	(0,573)	(0,602) (15°)
Бензальдоксим	(69,8)	0,576	(0,639) (20°)
Бензамид	(72,3)	0,597	(0,801) (4°)
Бензидин	110,9	0,603	(0,754) (20°)
Бензил	(118,6)	0,564	(0,616) (100°)
Бензиламин	75,26	(0,702)	(0,690) (19°)
Бензилацетат	93,18	(0,620)	(0,655) (16°)
Бензилиден хлористый	(97,9)	0,608	(0,763) (14°)
Бензилметилкетон	83,44	0,6219	(0,624) (20°)
Бензиловый спирт	71,83	(0,664)	(0,697) (15°)
Бензилформиат	81,43	(0,598)	(0,646) (20°)
Бензил хлористый	81,98	(0,647)	(0,713) (18°)
Бензоилацетон	(95,0)	0,586	(0,639) (60°)
Бензоил хлористый	(75,8)	0,539 (20°)	(0,657) (15°)

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
Бензойная кислота	70,28	(0,575)	(0,728) (15°)
Бензойный ангидрид	(124,9)	0,552	(0,662) (15°)
Бензол	54,84	0,702 (32°)	0,611
Бензонитрил	65,19	(0,632)	(0,638) (15°)
Бензофенон	109,60	0,6013	(0,66) (50°)
Борнеол	126,0	(0,817)	(0,826) (20°)
Бромбензол	78,92	0,5030 (20°)	(0,753) (20°)
Бромдихлорметан	66,3±0,3	(0,405)	(0,812) (15°)
α -Бромнафталин	115,90	0,560	0,840 (20°)
Бромформ	82,60	0,327	0,948 (20°)
<i>m</i> -Бромтолуол	(93,4)	0,546	(0,770) (20°)
Бромтрихлорметан	73,1±0,7	(0,369)	(0,758) (0°)
Бромхлорметан	55,0±0,6	(0,425)	(0,846) (19°)
Бутандиол-1,4	61,5	(0,682)	(0,696) (20°)
Бутанол-4-он-2	(52)	0,55	(0,573) (14°)
<i>n</i> -Бутиламин	58,9	(0,805)	(0,596) (20°)
<i>n</i> -Бутилацетат	77,47	0,6669 (25°)	(0,583) (25°)
<i>n</i> -Бутилбензоат	116,69	0,6548	(0,656) (25°)
<i>n</i> -Бутилбензол	100,79	(0,751)	(0,646) (20°)
<i>трет</i> -Бутилбензол	102,5	(0,764)	(0,662) (20°)
Бутил бромистый	77,14	0,563 (20°)	(0,730) (20°)
Бутил водистый	(93,6)	0,5086 (18°)	(0,822) (20°)
<i>трет</i> -Бутилметилкетон	69,86	0,6979	(0,558) (16°)
<i>n</i> -Бутиловый спирт	56,536 (20°)	(0,7627)	(0,6176) (20°)
<i>втор</i> -Бутиловый спирт	57,683 (20°)	(0,7782)	(0,629) (20°)
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	57,42	0,7747 (25°)	(0,611) (20°)
Бутилсульфид	(113,7)	0,7774 (27,4°)	(0,652) (16°)
Бутилтиоцианат	(79,38)	0,891 (27,4°)	(0,659) (25°)
<i>n-трет</i> -Бутилфенол	108,0	(0,719)	(0,653) (114°)
<i>n</i> -Бутилформат	65,83	0,6446	(0,571) (25°)
1- <i>n</i> -Бутил хлористый	67,10	0,725	0,642 (20°)
2- <i>n</i> -Бутил хлористый	67,40	0,728	0,635 (20°)
<i>n</i> -Бутил цианистый	(62,8)	0,7558 (27,4°)	(0,606) (20°)
<i>трет</i> -Бутилциклогексан	115,09	0,8205	0,6670 (20°)
<i>n</i> -Бутилэтилкетон	80,73	0,7072	(0,579) (20°)
<i>изо</i> -Бутиральдоксим	56,12	0,6443	(0,576) (20°)
Бутиронитрил	49,4	(0,715)	(0,569) (15°)
<i>n</i> -Валериановая кислота	66,85	0,6548	(0,617) (20°)
<i>изо</i> -Валериановая кислота	(67,7)	0,663	(0,621) (15°)
<i>изо</i> -Валериановый альдегид	(57,5)	0,668	(0,536) (17°)
Винил хлористый	35,9	0,574	(0,528) (жидк., 15°)
Вода	(13,00)	0,7218 (20°)	(0,7205) (20°)
Вода (обычно используемое стандартное значение)	(12,97)	0,720 (20°)	(0,719) (20°)
Галловая кислота	90,0	(0,529)	(0,896) (4°)
Гваякол	(79,2)	0,638	(0,720) (21°)
Гексабромэтан	(148,0)	0,294	(1,124) (20°)
<i>n</i> -Гексадекан	187,63	0,8286	0,6421 (20°)
Гексадиен-1,5	(55,1)	0,671	(0,462) (20°)
2,2,4,7,9,9-Гексаметилдекан	191,52	0,8458	0,6596 (20°)
<i>n</i> -Гексан	(74,6)	0,8654 (27,4°)	(0,565)
<i>n</i> -Гексанол	79,20	0,774	0,637 (20°)
Гексахлорбензол	(147,5)	0,518	(1,059) (24°)
Гексахлорэтан	(112,7)	0,476	(0,995) (20°)
<i>n</i> -Гексилбензол	124,23 (20°)	(0,767)	(0,685) (20°)
<i>n</i> -Гексилметилкетоксим	102,58	0,7162	(0,634) (20°)
<i>n</i> -Гексилметилкетон	91,42	0,7131	(0,583)
<i>n</i> -Гептан	85,24	0,8507	0,5817 (20°)
Гептанол-4	91,5	0,789	(0,647) (20°)
<i>n</i> -Гептиламин	193,1	(0,808)	(0,628) (20°)
<i>n</i> -Гептилбензол	134,41	0,7625	0,6528 (20°)
Гептилциклогексан	47,40	0,8084	0,6559 (20°)
Гептин-1	77,0	(0,801)	(0,584) (25°)

Продолжение приложения III

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
Гептин-2	79,5	(0,826)	(0,615) (25°)
Гераниолформнат	(119,9)	0,658	(0,610) (20°)
Гидринден	(78,5)	0,664	(0,639) (16°)
Гидрохинон	66,47	0,6040	(0,797) (20°)
Гликоль	38,80	0,624	0,698 (20°)
Глицерин	57,06	0,619	0,779 (20°)
Глицин	40,3	(0,537)	(0,846) (50°)
D-Глюкоза	101,5	(0,563)	(0,869) (25°)
Дейтероинден	80,88		(0,692) (13°)
Декалин	106,70	0,7718	0,6814 (20°)
цис-Декалин	(107,0)	0,774	(0,686) (35°)
транс-Декалин	(107,7)	0,779	(0,670) (35°)
n-Декан	119,74	(0,8416)	(0,6143) (20°)
Диазоуксусный эфир	57	(0,50)	(0,54) (24°)
Ди-изо-амиламин	(133,1)	0,846	(0,649) (21°)
Дибензил	(126,8)	0,696	0,671 (54,5°)
n-Дибромбензол	(101,4)	0,430	0,786 (100°)
Дибромдихлорметан	81,1±0,4	(0,334)	(0,808) (25°)
1,2-Дибромтетрахлорэтан	(126,0)	0,387	(1,049)
1,2-Дибром-2-фторэтан	(78,0)	0,379	(0,855) (17°)
1,2-Дибромэтилен	(71,7)	0,386	(0,877) (17,5°)
Ди-n-бутиламин	103,7	(0,802)	(0,767) (20°)
Ди-втор-бутиламин	105,9	(0,819)	(0,641) (0°)
Ди-изо-бутиламин	105,7	(0,817)	(0,609) (20°)
Ди-изо-бутилкетон	104,30	0,7335	(0,591) (20°)
Дибутилфталат	175,1	(0,629)	(0,657) (21°)
Дигидронафталин	(85,1)	0,654	(0,652) (12°)
Диметилаллилацетофенон	122,4	(0,650)	(0,635) (16°)
Диметилацетофенон	96,8	(0,653)	(0,645) (16°)
2,2-Диметилбутан	76,24	0,8848	0,5744 (20°)
2,3-Диметилбутан	76,22	0,8845	0,5853 (20°)
2,3-Диметилбутен-2	65,9	(0,783)	(0,557)
2,3-Диметилгексан	98,77	0,8648	0,6164 (20°)
2,5-Диметилгексан	98,15	0,8593	0,5969 (20°)
3,4-Диметилгексан	99,06	0,8673	0,6240 (20°)
Диметилкетотетрагидрофуран	(68,5)	0,600	
Диметилмалонат	69,69	0,5277	(0,609) (20°)
N,N-Диметилмочевина	55,1	(0,625)	(0,784)
N,N'-Диметилмочевина	56,3	(0,639)	(0,730)
2,4-Диметилнонан	134,68	(0,862)	(0,636) (20°)
3,4-Диметилнонан	134,70	(0,862)	(0,647) (20°)
4,5-Диметилнонан	134,52	(0,861)	(0,647) (20°)
Диметилосалат	(55,7)	0,472	(0,542) (54°)
2,6-Диметилоктан	122,54	(0,861)	(0,627) (20°)
2,2-Диметилпентан	86,97	0,8680	0,5849 (20°)
2,3-Диметилпентан	87,51	0,8733	0,6070 (20°)
2,4-Диметилпентан	87,48	0,8732	0,5876 (20°)
2,4-Диметилпиррол	69,64	0,732 (20°)	(0,679) (14°)
2,5-Диметилпиррол	71,92	0,756 (20°)	(0,707) (20°)
2,2-Диметилпропан	63,1	(0,875)	(0,536) (0°)
Диметилсукцинат	81,50	0,5581	(0,625) (18°)
Диметилсульфат	(62,2)	0,493	(0,657) (20°)
Диметилсульфид	(44,9)	0,723	(0,612) (21°)
2,5-Диметилфуран	66,37	0,687 (20°)	(0,620) (18°)
1,2- и 1,3-Диметилциклопентаны	81,31	0,8281	0,6224 (20°)
o-Диметоксibenзол	87,39	0,6329	(0,686) (25°)
m-Диметоксibenзол	87,21	0,6316	(0,682) (0°)
p-Диметоксibenзол	86,65	0,6275	(0,661) (55°)
Диметоксиметан	(47,3)	0,621	(0,532)
o-Динитробензол	65,98	0,3921	(0,614) (17°)
m-Динитробензол	70,53	0,4197	(0,659) (0°)
p-Динитробензол	68,30	0,4064	(0,660) (30°)
2,4-Динитрофенол	(73,1)	0,397	(0,668) (24°)

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
1,4-Диоксан	52,16	0,592 (32°)	(0,606) (32°)
Ди-изо-пропилкетон	81,14	0,7110	(0,573) (20°)
Ди-н-пропилкетон	80,45	0,7050	(0,576) (20°)
Дипропилоксалат	105,27	0,6046	(0,628) (0°)
м, м'-Дитолил	(127,4)	0,6993 (27,4°)	(0,699) (16°)
Дифенил	(104,2)	0,676	0,664 (73°)
Дифениламин	(109,7)	0,648	0,686 (55,5°)
1,6-Дифенилгексан	171,81	0,7208	0,6877 (20°)
Дифенилметан	(115,7)	0,688	0,684 (35,5°)
N,N-Дифенилмочевина	126,3	(0,595)	(0,759)
N,N'-Дифенилмочевина	127,5	(0,600)	(0,743) (20°)
1,1-Дифенилнонан	206,32	0,7357	0,6935 (20°)
Дифенилхлорарсин	(145,5)	0,550	(0,871) (40°)
1,1-Дифенилэтилен	(118,0)	0,655	(0,680) (14°)
1-Дифтор-2-дибромэтан	(85,5)	0,382	(0,883) (20°)
1,1-Дифтор-2,2-дихлорэтиламино- вый эфир	129,84	(0,587)	(0,694) (20°)
1,1-Дифтор-2,2-дихлорэтилбутило- вый эфир	119,48	(0,577)	(0,703) (20°)
1,1-Дифтор-2,2-дихлорэтилметило- вый эфир	80,68	(0,489)	(0,696) (20°)
1,1-Дифтор-2,2-дихлорэтилпропи- ловый эфир	107,19	(0,555)	(0,701) (20°)
1,1-Дифтор-2,2-дихлорэтилэтило- вый эфир	96,13	(0,537)	(0,723) (20°)
м-Дихлорбензол	83,19	0,5661	(0,729) (20°)
о-Дихлорбензол	84,26	0,5734	(0,748) (20°)
п-Дихлорбензол	82,93	0,5644	(0,823) (20,5°)
Дихлордиформетан	52,2	0,432	(0,642) (-30°)
Дихлоруксусная кислота	58,2	(0,451)	(0,705) (20°)
1,1-Дихлорэтилен	49,2	0,508	(0,635) (15°)
транс-1,2-Дихлорэтилен	48,9	0,504	(0,638) (15°)
цис-1,2-Дихлорэтилен	51,0	0,526	(0,679) (15°)
Дициандиамид	44,55	(0,530)	(0,742) (14°)
Дициклогексил	129,31	0,7776	0,6889 (20°)
1,1-Дициклогексильонан	231,98	0,7930	0,7001 (20°)
Диэтиллалилацетофенон	146,2	(0,676)	(0,663) (16°)
Диэтиллалилмаонат	118,8	(0,593)	(0,602) (14°)
Диэтиламин	56,8	(0,777)	(0,552) (18°)
Диэтилацетальдегид	70,71	0,7059	(0,576) (20°)
Диэтилкетон	58,14	0,6751	(0,551) (19°)
Диэтилмалонат	(92,6)	0,5782	(0,611) (20°)
Диэтилоксалат	81,71	0,5595	(0,603) (15°)
Диэтилсебацнат	(177,0)	0,685	(0,661) (20°)
Диэтилсукцинат	105,07	0,6035	(0,628) (20°)
Диэтилсульфат	(86,8)	0,563	(0,667) (15°)
Диэтилсульфид	(67,9)	0,753	(0,630) (20°)
Диэтилтартрат	(113,4)	0,550	(0,662) (20°)
Диэтилциклогексильонан	(124,5)	0,802	(0,699) (0°)
Диэтилэтилмалонат	115,2	(0,612)	(0,614) (20°)
Додекаол	147,70	0,7849 (20,7°)	(0,652) (24°)
Дульцит	112,40	0,617	(0,905) (15°)
Изобутиламин	59,8	(0,818)	(0,599) (20°)
Изобутилацетат	78,52	0,6760	(0,584) (25°)
Изобутилбензол	101,81	(0,759)	(0,648) (20°)
Изобутил бромистый	79,88	0,583 (20°)	(0,737) (20°)
Изобутилметилкетон	70,05	0,6995	(0,561) (20°)
Изобутиловый спирт	57,704 (20°)	(0,7785)	(0,624) (20°)
Изобутилформиат	66,79	0,6540	(0,574) (25°)
Изопропилацетат	67,04	0,6564	(0,566) (25°)
Изопропил бромистый	(65,1)	0,529	(0,693) (20°)
Изопропиловый спирт	45,794 (20°)	(0,7621)	(0,5985) (20°)
Изопропилциклогексан	102,65	0,8131	0,6528 (20°)

Продолжение приложения III

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
Инден (природн.)	84,79	(0,730)	(0,723) (25°)
Инден (синтет.)	80,89	(0,696)	(0,690) (25°)
Иодбензол	92,00	0,451	0,826 (20°)
Иодоформ (в растворе)	117,1	0,2974 (20°)	(1,192) (17°)
<i>m</i> -Иодтолуол	(112,3)	0,5152 (30°)	(0,875) (20°)
<i>o</i> -Иодтолуол	(112,2)	0,5145 (30°)	(0,874) (20°)
<i>p</i> -Иодтолуол	101,31	(0,465)	(0,780) (40°)
Итаконная (метилеянтарная) кислота	57,57	(0,443)	(0,723)
Какодил	(99,9)	0,476	(0,689) (15°)
Камфора	(103)	0,68	(0,67) (25°)
Камфарная кислота	129,0	(0,644)	(0,791) (20°)
<i>n</i> -Каприловая кислота	101,60	0,7053	(0,642) (20°)
<i>n</i> -Капроновая кислота	78,55	0,6762	(0,624) (25°)
Карбанилид	134,05	(0,6316)	(0,783) (20°)
Карвакрол	(109,1)	0,726	(0,709) (20°)
Карвон	(92,2)	0,614	(0,590) (20°)
Коричная кислота	78,36	0,529	(0,660) (4°)
Коричный альдегид	(74,8)	0,566	(0,629) (15°)
Коричный спирт	(87,2)	0,650	(0,679) (20°)
<i>m</i> -Крезилметилловый эфир	77,91	0,638 (40°)	(0,623) (15°)
<i>o</i> -Крезилметилловый эфир	81,94	0,671 (40°)	(0,661) (15°)
<i>p</i> -Крезилметилловый эфир	79,13	0,648 (40°)	(0,629) (19°)
<i>m</i> -Крезол	71,4	0,661 (26°)	(0,690) (20°)
<i>o</i> -Крезол	70,80	0,655	0,706 (20°)
<i>p</i> -Крезол	72,1	0,667 (26°)	(0,690) (20°)
Ксилоза	84,80	0,565	(0,862) (20°)
<i>m</i> -Ксилол	76,56	0,7212	0,6235 (20°)
<i>o</i> -Ксилол	77,78	0,7327	0,6440 (20°)
<i>p</i> -Ксилол	76,78	0,7232	0,6226 (20°)
Кумарин	82,5	(0,565)	(0,528) (20°)
Кумол	(88,9)	0,74	(0,642)
Маленновая кислота	49,71	(0,428)	(0,681) (20°)
Маленновый ангидрид	(35,8)	0,365	(0,341) (20°)
Малоновая кислота	(46,3)	0,4453	(0,726) (15°)
Манноза	102,90	0,571	(0,879)
<i>n</i> -Масляная кислота	55,10	0,625	0,598 (20°)
<i>изо</i> -Масляная кислота	56,06	0,6363 (25°)	(0,601) (25°)
<i>n</i> -Масляный альдегид	46,08	0,6394	(0,522) (20°)
<i>изо</i> -Масляный альдегид	46,38	0,6436	(0,511) (20°)
Мезитилен	92,32	0,7682 (20°)	(0,665) (20°)
Метил нодистый	(57,2)	0,403	(0,918) (20°)
Метиламин	(27,0)	0,870	(0,608) (—11°)
<i>N</i> -Метиланилин	82,74	(0,773)	(0,762) (20°)
9-Метилантрацен	146,5	(0,762)	(0,812) (99°)
Метилацетат	42,60	0,575	0,537 (20°)
Метилацетоацетат	59,60	0,5132	(0,553) (20°)
Метилбензоат	81,59	0,5993	(0,651) (25°)
Метил- <i>o</i> -бензоилбензоат	139,4	(0,580)	(0,690) (19°)
Метил бромистый	(57,3)	0,603	(1,044) (0°)
2-Метилбутан	64,40	0,8925	0,5531 (20°)
2-Метилбутен-2	54,14	(0,772)	(0,516) (13°)
Метилбутилкетон	(69,1)	0,690	(0,563) (15°)
Метил- <i>изо</i> -бутилкетон	(69,3)	0,692	(0,554) (20°)
Метил- <i>трет</i> -бутилкетон	(70,4)	0,703	(0,562) (16°)
Метилбутират	(66,4)	0,6498	(0,588) (16°)
5-Метилгексадиен-1,2	73,6	(0,765)	(0,553) (19°)
2-Метилгексан	86,24	0,8607	0,5841 (20°)
Метилгексилкетон	(93,3)	0,728	(0,596) (20°)
3-Метилгептан	97,99	0,8580	0,6056 (20°)
Метилен бромистый	65,10	0,375	0,935 (20°)
Метилен нодистый	93,10	0,348	1,156 (20°)
Метилен хлористый	(46,6)	0,549	(0,733) (20°)

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
Метилмалеиновая кислота	57,84	(0,446)	(0,721)
Метил- <i>о</i> -метоксибензоат	95,6	(0,575)	(0,665) (19°)
Метил- α -метоксизобутират	(81,9)	0,620	
N-Метилмочевина	44,6	(0,602)	(0,725)
1-Метилнафталин	102,15	(0,718)	(0,736) (14°)
2-Метилнафталин	108,83	(0,765)	(0,743) (20°)
4-Метилнонан	121,39	(0,853)	(0,625) (20°)
Метиловый спирт	21,40	0,668	0,530 (20°)
4-Метилоктан	109,63	(0,855)	(0,618) (20°)
2-Метилпентан	75,26	0,8734	0,5705 (20°)
3-Метилпентан	75,52	0,8764	0,5823 (20°)
4-Метилпентанол-2	80,4	0,788	(0,641) (20°)
1-Метилпиррол	58,56	0,722 (20°)	(0,664) (10°)
2-Метилпиррол	60,10	0,741 (20°)	(0,700)
Метилизопропилкетон	58,45	0,6790	(0,545) (20°)
Метил- <i>н</i> -пропилкетон	57,41	0,6664	(0,541) (15°)
Метилпропионат	(55,0)	0,6240	(0,571) (20°)
Метилсалицилат	86,30	0,567	0,668 (20°)
α -Метилстирол	(80,1)	0,678	(0,620) (20°)
2-Метилтиофен	66,35	0,676 (20°)	(0,689) (20°)
Метилтрихлорацетат	84,2	(0,475)	(0,707) (19°)
Метилфенилацетат	92,73	(0,618)	(0,645) (16°)
Метилформиат	(32,0)	0,5327	(0,519) (20°)
Метилфумаровая кислота	56,98	(0,438)	(0,642)
Метилхлорацетат	58,1	(0,535)	(0,661) (20°)
Метилциклогексан	78,91	0,8038	0,6181 (20°)
2-Метилциклогексанон	(74,0)	0,660	(0,610) (18°)
3-Метилциклогексанон	(74,8)	0,667	(0,610) (20°)
4-Метилциклогексанон	(63,5)	0,566	(0,516) (24°)
Метилциклопентан	70,17	0,8338	0,6245 (20°)
Метилэтилаллилацетофенон	133,3	(0,659)	(0,643) (16°)
Метилэтилкетон	45,58	0,6322	(0,509) (20°)
<i>о</i> -Метоксибензальдегид	76,0	(0,558)	(0,632) (20°)
<i>п</i> -Метоксибензальдегид	78,0	(0,572)	(0,642) (20°)
<i>о</i> -Метоксибензиловый спирт	87,9	0,637	(0,664) (25°)
1-Метоксинафталин	107,0	(0,676)	(0,741) (14°)
Миристиновая кислота	176,0	(0,771)	(0,661) (60°)
Морфолин	55,0	(0,631)	(0,631)
Мочевина	33,4	(0,556)	(0,742) (20°)
Муравьиная кислота	19,90	0,432	0,527 (20°)
Нафталин	(91,9)	0,717	(0,821) (20°)
1-Нафтиламин	91,85	(0,641)	(0,757) (54°)
	101,8	(0,711)	(0,798) (25°)
2-Нафтиламин	98,0	(0,684)	(0,726) (98°)
1-Нафтол	95,22	(0,660)	(0,834) (4°)
2-Нафтол	98,25	(0,682)	(0,819) (4°)
α -Нафтонитрил	103,3	(0,674)	(0,753) (5°)
β -Нафтонитрил	101,0	(0,659)	(0,721) (60°)
α -Нафтохинон	73,5	(0,465)	(0,661)
Никотин	113,328	(0,699)	(0,705) (20°)
<i>о</i> -Нитроанилин	66,47	(0,481)	(0,694) (15°)
<i>м</i> -Нитроанилин	70,09	(0,507)	(0,725) (20°)
<i>п</i> -Нитроанилин	66,43	(0,481)	(0,691) (14°)
<i>п</i> -Нитробензальдегид	66,57	0,4407	(0,507) (0°)
<i>м</i> -Нитробензойная кислота	80,22	0,4802	(0,717) (4°)
<i>о</i> -Нитробензойная кислота	76,11	0,4556	(0,718) (4°)
<i>п</i> -Нитробензойная кислота	78,81	0,4718	(0,731) (32°)
Нитробензол	61,80	0,502	0,604 (20°)
<i>о</i> -Нитробромбензол	87,3	(0,432)	(0,700) (80°)
<i>м</i> -Нитробромбензол	89,5	(0,443)	(0,755) (20°)
<i>п</i> -Нитробромбензол	89,6	(0,444)	(0,859) (22°)
N-Нитрозодиэтиламин	59,3	(0,580)	(0,546) (20°)
<i>п</i> -Нитрозодиэтиланилин	92,6	(0,520)	(0,644) (15°)

Продолжение приложения III

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
Нитрозопиперидин	(63,4)	0,555	(0,590) (20°)
Нитрометан	21,1	0,3457	(0,391) (25°)
1-Нитронафталин	98,47	(0,569)	(0,696) (62°)
2-Нитропропан	45,73	0,5135	(0,509) (20°)
o-Нитротолуол	72,28	0,5272	(0,613) (20°)
m-Нитротолуол	72,71	0,5304	(0,614) (20°)
p-Нитротолуол (в растворе)	72,06	0,5257	(0,676) (20°)
o-Нитрофенол	68,97	(0,496)	(0,873) (20°)
m-Нитрофенол	65,91	(0,474)	(0,756)
p-Нитрофенол	(67,1)	0,482	(0,740)
Нитроэтан	(35,4)	0,472	(0,497) (20°)
n-Нонан	108,13	0,8431	0,6057 (20°)
Оксамид	(39,0)	0,443	(0,738)
p-Оксибензальдегид	(66,8)	(0,547)	(0,618) (130°)
n-Октан	96,63	0,8460	0,5949 (20°)
Октанол	102,65	0,7766 (20°)	(0,640) (20°)
Октен	(89,5)	0,798	(0,576) (17°)
Октил хлористый	(114,9)	0,773	(0,676) (20°)
Октилциклогексан	158,09	0,8051	0,6578 (20°)
Олеиновая кислота	208,5	(0,738)	(0,661) (18°)
Пальмитиновая кислота	198,6	(0,775)	(0,661) (62°)
Паральдегид	(86,2)	0,652	(0,648) (20°)
Пентадиен-2,3	49,1	(0,721)	(0,501) (20°)
n-Пентан	63,05	0,8739	0,5472 (20°)
Пентахлорэтан	(99,1)	0,490	(0,819) (25°)
Пергидроантрацен	146,01	0,7592	0,7178 (20°)
Пикриновая кислота	84,38	(0,368)	(0,649)
Пиперидин	64,2	(0,754)	(0,650) (20°)
Пиразин	37,6	(0,469)	(0,484) (61°)
Пирен	147,9	0,731	(0,933) (0°)
Пиридин	49,21	(0,622)	(0,611) (20°)
Пирокатехин	68,76	0,6248	(0,857) (15°)
Пиррол	47,6	(0,709)	(0,688) (20°)
Пирролидин	54,8	(0,771)	(0,567) (23°)
Пропан	40,5	(0,919)	(0,538) (-45°)
Пропен	31,5	(0,749)	(0,456) (-47°)
n-Пропилацетат	65,91	0,6453 (25°)	(0,569) (25°)
n-Пропилбензоат	105,00	(0,640)	(0,646) (25°)
n-Пропилбензол	89,24	(0,742)	(0,640) (20°)
n-Пропил бромистый	(65,6)	0,533	(0,721) (20°)
Пропилбутират	(89,4)	0,6867	(0,604) (15°)
Пропилена окись	42,5	(0,732)	(0,629) (0°)
Пропилендиамин	(58,1)	0,784	(0,688) (15°)
Пропил иодистый	(84,3)	0,4958 (30°)	(0,864) (20°)
n-Пропиловый спирт	45,176 (20°)	(0,7518)	(0,6047) (20°)
Пропилпропионат (экстрапол.)	(77,95)	0,6711	(0,593) (20°)
Пропилсульфид	(92,1)	0,7787 (27,4°)	(0,634) (17°)
Пропилформиат	(55,0)	0,6248	(0,563) (20°)
n-Пропил хлористый	56,10	0,715	0,633 (20°)
Пропионитрил	38,5	(0,699)	(0,547) (21°)
Пропионовая кислота	43,50	0,586	0,582 (20°)
Пропионовый альдегид	34,32	0,5910	(0,477) (20°)
Пропиофенон	83,73	0,6240	(0,631) (20°)
Псевдокумол	(101,6)	0,845 (20°)	(0,740) (20°)
Рамноза	99,20	0,605	(0,890) (20°)
Резорцин	67,26	0,6112	(0,785) (15°)
Салигенин	76,9	0,620	(0,720) (25°)
Салициловая кислота	72,23	0,523	(0,755) (20°)
Салициловый альдегид	64,4	(0,527)	(0,615) (20°)
Салол	(123,2)	0,575	0,678 (45°)
Сафрол и изо-сафрол	(97,5)	0,601	(0,66) (20°)
Сероуглерод	(41)	0,54	(0,699) (22°)
Стеариновая кислота	220,8	(0,776)	(0,657) (69°)

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_c \cdot 10^6$
Стильбен	(120,0)	0,666	(0,646) (125°)
Стирол	(68,2)	0,655	(0,594) (20°)
Сукцинимид	(47,3)	0,477	(0,674) (16°)
Сульфамид	44,4	(0,462)	(0,832)
Терефталевая кислота	83,51	0,5029	0,759
Терпинеол	111,9	(0,725)	(0,678) (Комн. темп.)
1,1,2,2-Тетрабромэтан	(123,4)	0,357	(1,058) (20°)
Тетрагидрохинолин	(89,0)	0,668	(0,715) (4°)
Тетраиодэтилен	(164,3)	0,309	(0,922) (20°)
Тетранитрометан	43,02	0,2195	(0,360) (20°)
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	(89,8)	0,535	(0,856) (20°)
Тетрахлорэтилен	81,6	0,492	(0,802) (15°)
Тиазол	50,55	0,595 (20°)	(0,714) (17°)
Тиофен	57,38	0,682 (20°)	(0,726) (20°)
Толан (дифенилацетилен)	(118,9)	0,667	(0,644) (100°)
m-Толуидин	74,6	0,697 (25°)	(0,689) (20°)
o-Толуидин	76,0	0,710 (24°)	(0,709) (20°)
p-Толуидин	72,1	0,673 (25°)	(0,704) (20°)
α -Толунитрил	76,87	(0,656)	(0,666) (18°)
Толуол	66,11	0,7176	0,6179 (20°)
Три-изо-амиламин	(156,6)	0,845	(0,647) (25°)
1,2,3-Трибромпропан	(117,9)	0,420	(1,023) (23°)
Три-изо-бутиламин	(156,8)	0,846	(0,646) (25°)
Триметилацетофенон	108,2	(0,667)	(0,648) (16°)
2,2,3-Триметилбутан	88,36	0,8818	0,6086 (20°)
2,2,3-Триметилпентан	99,86	0,8743	0,6261 (20°)
2,2,4-Триметилпентан	98,34	0,8610	0,5958 (20°)
1,3,5-Тринитробензол	74,55	(0,350)	(0,591) (20°)
Трифенилвисмут	(196,8)	0,447	(0,708) (20°)
Трифенилкарбинол	(175,7)	0,675	(0,802) (20°)
Трифенилметан	(165,6)	0,678	0,686 (100°)
Трифенилфосфин	(166,8)	0,636	(0,759)
Трифенилфосфит	(183,7)	0,592	(0,701) (18°)
Трихлорнитрометан	(75,3)	0,458	(0,756) (20°)
Трихлоруксусная кислота (в растворе)	73,0	(0,44)	(0,723) (46°)
Трихлорэтилен	65,8	0,501	(0,734) (20°)
Триэтиламин	81,4	(0,804)	(0,586) (20°)
Триэтилфосфат	(125,3)	0,688	(0,735) (20°)
Триэтилфосфин	(90,0)	0,762	(0,610) (15°)
Триэтилфосфит	(104,8)	0,631	(0,611) (20°)
Триэтилцитрат	(161,9)	0,586	(0,666) (20°)
Углерод четырехбромистый	93,73	0,2826 (20°)	(0,966)
Углерод четырехиодистый	(136)	0,261	(1,13) (20°)
Углерод четыреххлористый	66,60	0,433	0,691 (20°)
Уксусная кислота	31,54	0,525 (32°)	(0,551) (32°)
Уксусный ангидрид	(52,8)	0,517	(0,562) (15°)
Ундекан	131,84	(0,8435)	(0,6247) (20°)
Уретан	(57)	0,64	(0,63) (21°)
Фенантрен	(127,9)	0,718	(0,763) (100°)
Фенантренхинон	104,5	0,502	(0,698)
p-Фенетидин	(96,8)	0,706 (25°)	(0,749) (15°)
Фенетол	(84,5)	0,692	(0,689) (20°)
Фенилацетальдегид	72,01	0,5994	(0,614) (20°)
Фенилацетат	82,04	(0,603)	(0,647) (25°)
Фенилацетилен	72,01	(0,705)	(0,655) (20°)
4-Фенилбутен-1	93,49	(0,7077)	(0,6239) (20°)
Фенилгидразин	67,82	(0,627)	(0,688) (23°)
m-Фенилендиамин	70,53	0,6529	(0,723) (58°)
Фенилмеркаптан	(70,8)	0,6425 (27,4°)	(0,693) (20°)
1-Фенил-2-метилбутан	113,53	(0,766)	(0,660) (20°)
N-Фенилмочевина	82,1	(0,603)	(0,785)

Продолжение приложения III

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
Фениловый эфир	(108,1)	0,635	(0,681) (20°)
Фенилпропионат	93,79	(0,625)	(0,654) (25°)
Фенилсульфон	(129,0)	0,591	(0,740) (20°)
Фенилтиоцианат	(81,5)	0,6027 (27,4°)	(0,677) (24°)
Фенил-изо-тиоцианат	(86,0)	0,6365 (27,4°)	(0,719) (24°)
1-Фенил-4,6,6-триметилгептан	173,90	(0,796)	(0,682) (20°)
Фенилуксусная кислота	82,72	(0,608)	(0,657) (80°)
Фенил-изо-цианат	(72,7)	0,610	(0,699) (20°)
Фенол	60,21	(0,640)	(0,675) (45°)
Флуорен	(108,9)	0,655	(0,788) (0°)
Флуоренон	(98,9)	0,549	(0,623) (100°)
Формальдегид	(18,6)	0,62	(0,51) (-20°)
Формамид	(21,9)	0,486	(0,551) (20°)
Фталевая кислота	83,61	0,5035	(0,802) (20°)
Фталевый ангидрид	67,31	(0,454)	(0,694) (4°)
Фторбензол	(58,4)	0,608	(0,623) (20°)
Фтордихлорметан	48,8	0,474	(0,676) (0°)
Фтортрихлорметан	58,7	0,427	(0,638) (17°)
Фтортрихлорэтилен	72,5	0,485	(0,742) (25°)
Фульвен (измерение для бензола дало $\chi_M = 49$)	42,9	(0,549)	(0,452) (20°)
Фульвен ($\times \frac{54,8}{49}$)	48,0	(0,614)	(0,505) (20°)
Фумаровая кислота	49,11	(0,423)	(0,692) (20°)
Фуран	43,09	0,633 (20°)	(0,598) (15°)
Фурфурол	47,1	(0,490)	(0,568) (20°)
Хинолин	86,0	(0,666)	(0,729) (20°)
Хинон	38,4	(0,355)	(0,468) (20°)
Хлораль	(67,7)	0,459	(0,694) (20°)
Хлорацетил хлористый	53,7	(0,475)	(0,710) (0°)
Хлорацетон	(50,9)	0,550	(0,633) (20°)
Хлорбензол	69,97	(0,6216)	(0,688) (20°)
Хлордибромметан	75,1 $\pm$ 0,4	(0,361)	(0,883) (15°)
<i>n</i> -Хлоридбензол	99,42	(0,417)	(0,786) (57°)
α -Хлорнафталин	107,60	0,661	0,789 (20°)
<i>m</i> -Хлорнитробензол	(74,8)	0,475	0,638 (48°)
Хлороформ	59,30	0,497	0,740 (20°)
Хлоруксусная кислота	48,1	(0,509)	(0,804) (20°)
<i>o</i> -Хлорфенол	77,4	(0,602)	(0,747) (18°)
<i>p</i> -Хлорфенол	77,6	(0,604)	(0,789) (20°)
Холестерин	(284,2)	0,735	(0,784) (20°)
Цетиловый спирт	(183,5)	0,757 (17,5°)	(0,619) (50°)
Циамелид	(56,1)	0,435	(0,490) (15°)
Цианоген (дициан)	(21,6)	0,415	(0,359) (жидк., 17°)
Циануровая кислота	50,5 (10°)	(0,391)	(0,842) (0°)
Циклобутанкарбоновая кислота	58,16	0,5816 (30°)	(0,613) (30°)
Циклогексадиен-1,3	48,6	(0,607)	(0,510) (20°)
Циклогексадиен-1,4	48,7	(0,608)	(0,515) (20°)
Циклогексан	68,13	0,8100 (27,5°)	(0,627) (20°)
Циклогексанкарбоновая кислота	83,24	0,6499 (30°)	(0,668) (30°)
Циклогексанол	73,40	0,732	0,694 (20°)
Циклогексанон	62,04	0,6323	(0,599) (20°)
Циклогексен	57,5	(0,700)	(0,567) (20°)
Циклооктан	91,4	(0,815)	(0,684) (20°)
Циклооктен	84,6	(0,769)	(0,654) (20°)
Циклопентан	59,18	0,8439	0,6290 (20°)
Циклопентанкарбоновая кислота	73,48	0,6446 (30°)	(0,677) (30°)
Циклопентанон	51,63	0,6141 (30°)	(0,582) (30°)
Циклопропан	39,9	(0,948)	(0,683) (-79°)
Циклопропанкарбоновая кислота	45,33	0,5271 (30°)	(0,569) (30°)
<i>n</i> -Цимол	(103,2)	0,769	(0,656) (20°)
Цитраль	(98,9)	0,650	(0,577) (20°)

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
Щавелевая кислота	60,05	(0,4763)	(0,787)
Эвгенол и изовэгенол	(102,1)	0,622	(0,663) (20°)
Эвкалиптол	(116,3)	0,754	(0,699) (20°)
Элаидиновая кислота	204,8	(0,725)	(0,619) (79°)
Энантовая кислота	88,60	0,680	0,626 (20°)
	89,74	0,6900	(0,630) (25°)
Энантовый альдегид	81,02	0,7096	(0,603) (20°)
Эритрит	73,80	0,604	(0,876) (20°)
Этан	27,37	(0,910)	(0,511) (-100°)
Этилаллилацетофенон	122,5	(0,651)	(0,634) (16°)
Этиланилин	89,30	(0,737)	(0,709)
9-Этилантацен	153,0	(0,741)	(0,771) (99°)
Этилацетат	54,10	0,614	0,554 (20°)
Этилацетоацетат	71,67	0,5508	(0,565) (20°)
Этилацетофенон	95,5	(0,644)	(0,639) (16°)
Этилбензилмалонат	(154,5)	0,6172	(0,663) (20°)
Этилбензоат	93,32	0,6211	(0,648) (25°)
Этилбензоилацетат	(115,3)	0,600	(0,673) (20°)
Этилбензол	77,20	0,7272	0,6341 (20°)
Этилбромацетат	(82,8)	0,496	(0,747) (20°)
Этил бромистый	54,70	0,502	0,915 (20°)
Этилбутилмалонат	(74,9)	0,6442	(0,629) (20°)
Этил-н-бутират	(77,7)	0,6693	(0,585) (25°)
Этилизобутират	78,32	0,6743	(0,583) (25°)
Этилизовалерат	(91,1)	0,700	(0,607) (20°)
Этилдиллилацетофенон	147,4	(0,646)	(0,636) (16°)
Этилдихлорацетат	85,2	(0,543)	(0,696) (20°)
Этилдиетилацетоацетат	(117,9)	0,6328	(0,615) (20°)
Этилдиетилмалонат	(140,4)	0,6492	(0,641) (20°)
Этилен	12,0	(0,428)	(0,242) (-102°)
	15,30	0,546 (32°)	(0,309) (-102°)
Этилен бромистый	18,80	0,419	0,915 (20°)
Этилендиамин	46,26	0,771 (32°)	(0,686) (20°)
Этилена окись	30,7	(0,697)	(0,618) (7°)
Этилен иодистый	104,7	0,371 (32°)	(0,791) (10°)
Этилен хлористый	59,62	0,602 (32°)	(0,757) (20°)
Этилиден хлористый	(57,4)	0,580	(0,681) (20°)
Этилизотиоцианат	(45,6)	0,642	(0,582) (16°)
Этил иодистый	(69,7)	0,4470 (17,5°)	(0,864) (20°)
Этилиодоацетат	(97,6)	0,456	(0,829) (13°)
Этиллактат	(72,6)	0,615	(0,633) (25°)
Этилметиладельацетоацетат	(81,9)	0,5684	(0,569) (20°)
Этилметилкетоксим	57,32	0,6580	(0,530) (20°)
Этилметилфенилмалонат	(153,2)	0,6121	(0,658) (20°)
N-Этилмочевина	55,5	(0,630)	(0,764) (18°)
Этиловый спирт	33,60	0,728	0,575 (20°)
Этиловый эфир	55,10	0,743	0,534 (20°)
Этиловый эфир этилацетоуксусной кислоты	(84,4)	0,5937	0,582 (20°)
Этиловый эфир этилбутилмалоно-вой кислоты	(163,3)	0,6683	0,650 (20°)
Этиловый эфир этилпропилмалоно-вой кислоты	(152,4)	0,6619	(0,648) (20°)
Этилоксамат (диэтилоксамид)	62,0	(0,529)	(0,427) (19°)
Этилпропилацетоацетат	(105,7)	0,6135	(0,593) (20°)
Этил-н-пропилкетон	69,03	0,6891	(0,560) (22°)
Этилпропионат	(66,5)	0,6514	(0,584) (15°)
Этилсульфит	(75,4)	0,546	(0,604) (0°)
Этилтиоацетат	(62,7)	0,6019 (27,4°)	(0,586) (25°)
Этилтиоцианат	(55,7)	0,6392 (27,4°)	(0,637) (25°)
Этилизотиоцианат	(59,0)	0,6772 (27,4°)	(0,680) (15°)
Этилтрибромацетат	(119,5)	0,368	(0,821) (20°)
Этилтрихлорацетат	(99,6)	0,520	(0,719) (20°)

Продолжение приложения III

Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
Этилфенлацетат	104,27	(0,635)	(0,656) (20°)
Этилфенилмалонат	(142,2)	0,6017	(0,659) (20°)
Этилфенилпропионат	(104,2)	0,598	(0,636) (13°)
Этилформиат	43,00	0,580	0,531 (20°)
Этилфосфат	(98,2)	0,539	(0,576) (25°)
Этилхлорацетат	(72,3)	0,590	(0,684) (20°)
Этилцианоацетат	(67,3)	0,595	(0,632) (20°)
Этилциклогексан	91,09	0,8118	0,6324 (20°)
Этилциннамат	(107,5)	0,610	(0,640) (20°)
1-Этоксинафталин	119,9	(0,696)	(0,738) (20°)
2-Этоксинафталин	119,2	(0,692)	(0,734) (25°)
Янтарная кислота	(57,9)	0,4902	(0,767) (15°)
Янтарный ангидрид	(47,5)	0,475	(0,524)

Формула	Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
COCl_2	Фосген	48	0,485	(0,675) (19°)
CNCl	Циан хлористый	32,4	0,527	(0,642) (4°)
CCl_2S	Тиофосген	50,6	0,440	(0,664) (15°)
CH_2N_2	Цианамид	24,8	0,590	(0,639)
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	Тиомочевина	42,4	0,557	(0,782) (20°)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OS}$	Тиоуксусная кислота	38,4	0,505	(0,542) (10°)
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$	Меркаптоуксусная кислота	50,0	0,543	(0,720) (20°)
$\text{C}_2\text{H}_6\text{SiCl}_2$	Диметилдихлорсилан	82,45	0,6392	
$\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}$	Пропионил хлористый	51	0,55	(0,59)
$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$	Меламин	61,8	0,490	(0,771) (250°)
$\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$	Пропилмеркаптан	58,5	0,768	(0,642) (25°)
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	Винилацетат	46,4	0,539	(0,502)
$\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}$	Бутирил хлористый	62,1	0,582	(0,598) (20°)
$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$	N-Аллилтиомочевина	69,0	0,595	(0,725) (20°)
$\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_3$	Ацетонсемикарбазон	66,29	0,5758	(0,716) (20°)
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$	Этилдисульфид	83,6	0,684	(0,679) (20°)
$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$	Мочевая кислота	66,2	0,394	(0,746)
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Метилметакрилат	57,3	0,572	(0,535) (20°)
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	Циклопентанол	64,0	0,743	(0,705) (20°)
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}$	Метил-n-пропилкетоксим	68,82	0,6796	(0,618) (20°)
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}_3$	Этилметилкетонсемикарбазон	77,93	0,6034	(0,710) (20°)
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{ON}_2$	N,N,N',N'-Тетраметилмочевина	75,7	0,652	(0,634) (15°)
$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$	1-Хлор-2,4-динитробензол	84,4	0,417	(0,708) (22°)
$\text{C}_6\text{H}_6\text{NBr}$	m-Броманилин	84,89	0,494	(0,780) (20,4°)
$\text{C}_6\text{H}_6\text{NBr}$	p-Броманилин	84,06	0,489	(0,880)
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	2-Метилпиридин	60,3	0,648	(0,616) (15°)
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	3-Метилпиридин	59,8	0,642	(0,617) (15°)
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	4-Метилпиридин	59,8	0,642	(0,614) (15°)
C_6H_{10}	2,3-Диметилбутадиен-1,3	57,2	0,696	(0,539) (0°)
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3$	Тетраметилтиурамсульфид	118,4	0,568	(0,795)
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$	Тетраметилтиурамдисульфид	140,6	0,585	(0,755) (20°)
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$	Метил-n-бутилкетоксим	79,97	0,6942	(0,623) (20°)
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}_3$	Метил-n-пропилкетонсемикарбазон	89,47	0,6249	(0,669) (20°)
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}_3$	Диэтилкетонсемикарбазон	90,68	0,6333	(0,730) (20°)
C_6H_{14}	3-Этилпентан	86,21	0,8610	(0,601) (20°)
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	Изопропиловый эфир	79,4	0,777	(0,564) (20°)
$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$	o-Хлорбензойная кислота	83,56	0,534	(0,824) (20°)
$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$	2-Меркаптобензотиазол	99,4	0,594	(0,843) (20°)
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	o-Хлортолуол	81,98	0,648	(0,701) (20°)
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	m-Хлортолуол	80,07	0,633	(0,679) (20°)
$\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$	p-Хлортолуол	80,07	0,633	(0,677) (20°)
$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$	N-Фенилтиомочевина	87,4	0,574	(0,75)

Формула	Соединение	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_D \cdot 10^6$
C_7H_9ON	<i>o</i> -Анизидин	80,44	0,654	(0,714) (20°)
C_7H_9ON	<i>m</i> -Анизидин	79,95	0,650	(0,712) (20°)
C_7H_9ON	<i>p</i> -Анизидин	80,56	0,655	(0,702) (55°)
C_7H_9N	2,4-Диметилпиридин	71,50	0,667	(0,633) (0°)
C_7H_9N	2,6-Диметилпиридин	71,72	0,669	(0,630) (0°)
$C_7H_{15}ON$	Метиламилкетоксим	91,24	0,7062	(0,630) (20°)
$C_7H_{15}ON_3$	Метил- <i>n</i> -бутилкетонсемикарбазон	100,40	0,6386	(0,643) (20°)
$C_7H_{16}O$	Гептанол-I	91,7	0,790	(0,649) (20°)
C_8H_7OC1	Фенилацетил хлористый	88,5	0,572	(0,668) (20°)
$C_8H_8O_2$	<i>o</i> -Толуиловая кислота	80,83	0,594	(0,626) (112°)
$C_8H_{11}N$	2,4,6-Триметилпиридин	83,22	0,687	(0,630) (20°)
$C_8H_{16}O_2$	Гексилacetат	100,9	0,700	(0,623) (0°)
$C_8H_{17}ON_3$	Метилэтилкетонсемикарбазон	112,25	0,6555	(0,687) (20°)
C_8H_{18}	3-Метил-3-этилпентан	99,9	0,875	(0,623)
C_8H_{18}	4-Метилгептан	97,30	0,8517	(0,614)
C_8H_{18}	3-Этилгексан	97,76	0,8558	(0,614) (20°)
C_9H_7N	Изохинолин	83,9	0,650	(0,714) (20°)
$C_9H_{10}O_4N_4$	Ацетон-2,4-динитрофенилгидразон	110,62	0,4644	(0,653) (20°)
$C_9H_{19}ON_3$	Метил- <i>n</i> -гексилкетонсемикарбазон	123,60	0,6662	(0,716) (20°)
$C_9H_{20}O$	Диизобутилкарбинол	116,9	0,810	(0,667) (0°)
$C_{10}H_{12}$	1,2,3,4-Тетрагидронафталин	93,3	0,706	(0,685)
$C_{10}H_{12}O_4N_4$	Этилметилкетон-2,4-динитрофенилгидразон	124,11	0,4921	(0,631) (20°)
$C_{10}H_{14}$	Дурол	101,2	0,754	(0,632) (81°)
$C_{10}H_{14}$	<i>втор</i> -Бутилбензол	101,31	0,7549	(0,651) (20°)
$C_{11}H_{14}O_2$	Бензилбутират	116,3	0,653	(0,663) (17,5°)
$C_{11}H_{14}O_4N_4$	Диэтилкетон-2,4-динитрофенилгидразон	135,16	0,5076	(0,670) (20°)
$C_{11}H_{14}O_4N_4$	Метил- <i>n</i> -пропилкетон-2,4-динитрофенилгидразон	135,70	0,5097	(0,623) (20°)
$C_{12}H_8$	Аценафтилен	111,6	0,733	(0,659) (16°)
$C_{12}H_8O_4N_2$	2,2'-Динитро-1,1'-дифенил	116,5	0,477	(0,703) (20°)
$C_{12}H_8Cl_2$	4,4'-Дихлор-1,1'-дифенил	133,1	0,597	(0,859) (20°)
$C_{12}H_8Br_2$	4,4'-Дибром-1,1'-дифенил	151,3	0,485	(0,920) (20°)
$C_{12}H_9O_2N$	2-Нитро-1,1'-дифенил	109	0,547	(0,788) (20°)
$C_{12}H_{10}O_4$	Хингидрон	105	0,481	(0,674) (20°)
$C_{12}H_{10}S$	Фенилсульфид	119,2	0,640	(0,716) (20°)
$C_{12}H_{16}O_4N_4$	Метил- <i>n</i> -бутилкетон-2,4-динитрофенилгидразон	147,65	0,5268	(0,643) (20°)
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Сахароза	189,1	0,552	(0,877) (15°)
$C_{13}H_{18}O_4N_4$	Метиламилкетон-2,4-динитрофенилгидразон	156,84	0,5329	(0,651) (20°)
$C_{14}H_{12}O_2$	Бензилбензоат	132,2	0,622	(0,693) (18°)
$C_{14}H_{20}O_4N_4$	Метил- <i>n</i> -гексилкетон-2,4-динитрофенилгидразон	171,73	0,5570	(0,655) (20°)
$C_{15}H_{12}O$	Халькон (бензальацетофенон)	125,7	0,604	(0,646) (62°)
$C_{18}H_{15}SiCl$	Трифенилхлорсилан	186,7	0,6333	(0,814) (0°)

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Частоты и относительные интенсивности линий в спектрах AB_2

[Corio P. L., Chem. Rev., 60, 363 (1960)]

Номер линии	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
8	0,00	2,00000	1,00000	0,05	1,89640	1,02628
6		2,00000	1,00000		2,09615	0,97622
5		2,00000	1,00000		2,10361	0,97506
7		2,00000	1,00000		1,90386	1,02494
4		1,00000	0,00000		1,10361	0,04872
1		1,00000	0,00000		0,90386	-0,05122
2		1,00000	0,00000		0,99254	-0,00250
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,00000	2,00000		0,00000	2,00250
8	0,10	1,78632	1,05523	0,15	1,67123	1,08701
6		2,18430	0,95474		2,26433	0,93537
5		2,21366	0,95049		2,32866	0,92664
7		1,81568	1,04951		1,73556	1,07336
4		1,21368	0,09477		1,32877	0,13799
1		0,81570	-0,10474		0,73567	-0,16036
2		0,97064	-0,00997		0,93568	-0,02237
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,00002	2,00997		0,00011	2,02237
8	0,20	1,55300	1,12170	0,25	1,43377	1,15936
6		2,33643	0,91789		2,40100	0,90212
5		2,44667	0,90381		2,56548	0,88224
7		1,66324	1,09619		1,59826	1,11776
4		1,44700	0,17830		1,56623	0,21564
1		0,66357	-0,21789		0,59900	-0,27712
2		0,88976	-0,03959		0,83552	-0,06149
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,00034	2,03959		0,00074	2,06149
8	0,30	1,31579	1,20000	0,35	1,20117	1,24355
6		2,45859	0,88788		2,50981	0,87500
5		2,68284	0,86212		2,79660	0,84355
7		1,54004	1,13788		1,48796	1,15645
4		1,68421	0,25000		1,79883	0,28145
1		0,54141	-0,33788		0,49020	-0,40000

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
2	0,30	0,77575	-0,08788	0,35	0,71321	-0,11855
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,00137	2,08788		0,00223	2,11855
8	0,40	1,09175	1,28990	0,45	0,98894	1,33890
6		2,55529	0,86332		2,59566	0,85272
5		2,90496	0,82657		3,00656	0,81118
7		1,44142	1,17343		1,39984	1,18882
4		1,90825	0,31010		2,01107	0,33610
1		0,44471	-0,46332		0,40434	-0,52772
2		0,65033	-0,15322		0,58910	-0,19163
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,00329	2,15322		0,00450	2,19163
8	0,50	0,89366	1,39039	0,55	0,80641	1,44415
6		2,63151	0,84307		2,66335	0,83426
5		3,10054	0,79732		3,18647	0,78489
7		1,36270	1,20268		1,32953	1,21511
4		2,10634	0,35961		2,19359	0,38085
1		0,36850	-0,59037		0,33665	-0,65926
2		0,53097	-0,23346		0,47688	-0,27842
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,00580	2,23346		0,00712	2,27842
8	0,60	0,72727	1,50000	0,65	0,65603	1,55772
6		2,69169	0,82621		2,71695	0,81882
5		3,26433	0,77379		3,33436	0,76390
7		1,29991	1,22621		1,27345	1,23610
4		2,27273	0,40000		2,34397	0,41728
1		0,30831	-0,72621		0,28306	-0,79382
2		0,42737	-0,32621		0,38258	-0,37655
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,00840	2,32621		0,00960	2,37655
8	0,70	0,59227	1,61714	0,75	0,53542	1,67805
6		2,73950	0,81203		2,75968	0,80578
5		3,39704	0,75510		3,45294	0,74728
7		1,24982	1,24490		1,22868	1,25272
4		2,40773	0,43286		2,46458	0,44695
1		0,26050	-0,86203		0,24032	-0,93078
2		0,34245	-0,42917		0,30674	-0,48383
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,01069	2,42917		0,01164	2,48383
8	0,80	0,48487	1,74031	0,85	0,43998	1,80376
6		2,77778	0,80000		2,79405	0,79465
5		3,50269	0,74031		3,54691	0,73411
7		1,20978	1,25969		1,19284	1,26589
4		2,51513	0,45969		2,56002	0,47124
1		0,22222	-1,00000		0,20595	-1,06965
2		0,27509	-0,54031		0,24714	-0,59841
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,01245	2,54031		0,01311	2,59841

Продолжение приложения IV

Номер линии	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
8	0,90	0,40014	1,80827	0,95	0,36477	1,93372
6		2,80871	0,78969		2,82196	0,78508
5		3,58623	0,72858		3,62120	0,72364
7		1,17766	1,27142		1,16401	1,27636
4		2,59986	0,48173		2,63523	0,49128
1		0,19129	-1,13969		0,17804	-1,21008
2		0,22249	-0,65796		0,20076	-0,71879
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,01363	2,65796		0,01403	2,71879
8	1,00	0,33333	2,00000	2,00	0,88579	3,41421
6		2,83395	0,78078		2,94338	0,73205
5		3,65235	0,71922		3,90354	0,68216
7		1,15174	1,28078		1,04595	1,31784
4		2,66667	0,50000		2,91421	0,58579
1		0,16605	-1,28078		0,05662	-2,73205
2		0,18160	-0,78078		0,03984	-2,14626
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,01432	2,78078		0,01067	4,14626
8	3,00	0,03699	4,88600	4,00	0,02034	6,37228
6		2,97225	0,71221		2,98365	0,70156
5		3,95651	0,67379		3,97543	0,67072
7		1,02125	1,32621		1,01212	1,32928
4		2,96302	0,61400		2,97966	0,62772
1		0,02775	-4,21221		0,01635	-5,70156
2		0,01574	-3,59822		0,00822	-5,07384
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,00650	5,59822		0,00423	7,07384
8	5,00	0,01281	7,86421	10,00	0,00309	15,34847
6		2,98925	0,69493		2,99717	0,68115
5		3,98425	0,66927		3,99605	0,66732
7		1,00781	1,33073		1,00197	1,33268
4		2,98719	0,63579		2,99691	0,65153
1		0,01075	-7,19493		0,00283	-14,68115
2		0,00501	-6,55914		0,00112	-14,02961
3		1,00000	0,00000		1,00000	0,00000
9		0,00294	8,55914		0,00086	16,02961
8	∞	0,00000	∞			
6		3,00000	0,66667			
5		4,00000	0,66667			
7		1,00000	1,33333			
4		3,00000	0,66667			
1		0,00000	$-\infty$			
2		0,00000	$-\infty$			
3		1,00000	0,00000			
9		0,00000	∞			

ПРИЛОЖЕНИЕ V

Частоты и относительные интенсивности линий в спектрах AB_3

[Corio P. L., Chem. Rev., 60, 363 (1960)]

Номер линии	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
10	0,00	3,00000	1,00000	0,05	2,83863	1,02697
14		3,00000	1,00000		3,13899	0,97678
8		2,00000	1,00000		1,90012	1,02562
13		2,00000	1,00000		2,09988	0,97562
12		4,00000	1,00000		4,19900	0,97571
7		3,00000	1,00000		2,86104	1,02429
11		3,00000	1,00000		3,16141	0,97448
9		4,00000	1,00000		3,80099	1,02552
1		1,00000	0,00000		1,16137	0,07303
6		1,00000	0,00000		0,86101	-0,07678
3		2,00000	0,00000		2,09988	0,02438
5		2,00000	0,00000		1,90012	-0,02562
4		1,00000	0,00000		0,94000	-0,02928
2		1,00000	0,00000		1,03765	0,02054
15		0,00000	2,00000		0,00000	2,02928
16		0,00000	2,00000		0,00001	1,97946
10	0,10	2,65465	1,05826	0,15	2,45004	1,09441
14		3,25724	0,95678		3,35710	0,93949
8		1,80099	1,05249		1,70332	1,08059
13		2,19901	0,95249		2,29668	0,93059
12		4,39218	0,95313		4,57449	0,93252
7		2,74271	1,04687		2,64269	1,06748
11		3,34525	0,94836		3,54948	0,92239
9		3,60767	1,05164		3,42481	1,07761
1		1,34535	0,14174		1,54996	0,20559
6		0,74276	-0,15678		0,64290	-0,23949
3		2,19901	0,04751		2,29668	0,06941
5		1,80099	-0,05249		1,70332	-0,08059
4		0,86506	-0,06668		0,78262	-0,11151
2		1,04698	0,03184		1,02522	0,03358
15		0,00005	2,06668		0,00021	2,11151
16		0,00009	1,96816		0,00049	1,96643
10	0,20	2,22942	1,13589	0,25	2,00000	1,18301
14		3,44115	0,92450		3,51186	0,91144
8		1,60777	1,10990		1,51493	1,14039
13		2,39223	0,90990		2,48507	0,89039

Продолжение приложения V

Номер линии	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
12	0,20	4,74226	0,91402	0,25	4,89345	0,89758
7		2,55833	1,08598		2,48717	1,10242
11		3,76904	0,89737		3,99641	0,87400
9		3,25567	1,10263		3,10198	1,12600
1		1,77058	0,26411		2,00000	0,31699
6		0,55885	-0,32450		0,48814	-0,41144
3		2,39223	0,09010		2,48507	0,10961
5		1,60777	-0,10990		1,51493	-0,14039
4		0,69889	-0,16302		0,61841	-0,22045
2		0,97375	0,02559		0,89802	0,00797
15		0,00052	2,16302		0,00098	2,22045
16		0,00155	1,97441		0,00359	1,99203
10	0,30	1,77053	1,23589	0 35	1,54997	1,29441
14		2,57143	0,90000		3,62177	0,88993
8		1,42530	1,17202		1,33930	1,20474
13		2,57470	0,87202		2,66070	0,85474
12		5,02745	0,88310		5,14475	0,87040
7		2,42703	1,11690		2,37606	1,12960
11		4,22266	0,85279		4,43912	0,83408
9		2,96425	1,14721		2,84216	1,16592
1		2,22942	0,36411		2,45004	0,40559
6		0,42857	-0,50000		0,37823	-0,58993
3		3,57470	0,12798		2,66070	0,14526
5		1,42580	-0,17202		1,33930	-0,20474
4		0,54398	-0,28310		0,47702	-0,35026
2		0,80634	-0,01899		0,70780	-0,05474
15		0,00155	2,28310		0,00218	2,35026
16		0,00676	2,01899		0,01092	2,05474
10	0,40	1,34535	1,35826	0,45	1,16137	1,42697
14		3,66448	0,88102		3,70088	0,87310
8		1,25722	1,23852		1,17927	1,27329
13		2,74278	0,83852		2,82073	0,82329
12		5,24658	0,85929		5,33451	0,84958
7		2,33271	1,14071		2,29570	1,15042
11		4,63898	0,81795		4,81807	0,80429
9		2,73493	1,18205		2,64151	1,19571
1		2,65465	0,44174		2,83863	0,47303
6		0,33552	-0,68102		0,29912	-0,77310
3		2,74278	0,16148		2,82073	0,17671
5		1,25722	-0,23852		1,17927	-0,27329
4		0,41790	-0,42134		0,36637	-0,49579
2		0,61041	-0,09857		0,51986	-0,14965
15		0,00281	2,42134		0,00342	2,49579
16		0,01568	2,09857		0,02056	2,14965
10	0,50	1,00000	1,50000	0,55	0,86101	1,57678
14		3,73205	0,86603		3,75888	0,85967
8		1,10557	1,30902		1,03616	1,34564
13		2,89443	0,80902		2,96384	0,79564
12		5,41025	0,84108		5,47545	0,83363
7		2,26399	1,15892		2,23669	1,16637
11		4,97487	0,79289		5,10993	0,78348
9		2,56066	1,20711		2,49106	1,21652

Номер линии	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота
1	0,50	3,00000	0,50000	0,55	3,13899	0,52322
6		0,26795	—0,86603		0,24112	—0,95967
3		2,89443	0,19098		2,96384	0,20436
5		1,10557	—0,30902		1,03616	—0,34564
4		0,32180	—0,57313		0,28343	—0,65297
2		0,43934	—0,20711		0,36995	—0,27009
15	0,60	0,00396	2,57313	0,65	0,00443	2,65297
16		0,02513	2,20711		0,02906	2,27009
10		0,74276	1,65678		0,64290	1,73949
14		3,78208	0,85394		3,80225	0,84875
8		0,97101	1,38310		0,91002	1,42134
13		3,02899	0,78310		3,08999	0,77134
12	0,70	5,53162	0,82709	0,75	5,58012	0,82131
7		2,21309	1,17291		2,19261	1,17869
11		5,22503	0,77575		5,32257	0,76943
9		2,43135	1,22425		2,38022	1,23057
1		3,25724	0,54322		3,35710	0,56051
6		0,21792	—1,05394		0,19775	—1,14875
3	0,80	3,02899	0,21690	0,85	3,08998	0,22866
5		0,97101	—0,38310		0,91002	—0,42134
4		0,25046	—0,73496		0,22214	—0,81881
2		0,31141	—0,33780		0,26268	—0,40955
15		0,00482	2,73496		0,00513	2,81881
16		0,03221	2,33780		0,03453	2,40955
10	0,90	0,55885	1,82450	0,95	0,48814	1,91144
14		3,81987	0,84403		3,83533	0,83972
8		0,85308	1,46033		0,80000	1,50000
13		3,14692	0,76033		3,20000	0,75000
12		5,62210	0,81620		5,65857	0,81166
7		2,17476	1,18380		2,15914	1,18834
11	0,95	5,40507	0,76427	1,00	5,47489	0,76005
9		2,33645	1,23573		2,29893	1,23995
1		3,44115	0,57550		3,51186	0,58856
6		0,18013	—1,24403		0,16467	—1,33972
3		3,14692	0,23967		3,20000	0,25000
5		0,85308	—0,46033		0,80000	—0,50000
4	1,00	0,19777	—0,90426	1,05	0,17676	—0,99111
2		0,22240	—0,48473		0,18921	—0,56283
15		0,00537	2,90426		0,00553	2,99111
16		0,03608	2,48473		0,03697	2,56283
10	1,10	0,42857	2,00000	1,15	0,37823	2,08993
14		3,84895	0,83578		3,86100	0,83216
8		0,75061	1,54031		0,70470	1,58122
13		3,24939	0,74031		3,29530	0,73122
12		5,69035	0,80762		5,71816	0,80100
7		2,14541	1,19238		2,13330	1,19600
11	1,15	5,53414	0,75660	1,20	5,58460	0,75378
9		2,26671	1,24340		2,23896	1,24622
1		3,57143	0,60000		3,62177	0,61007
6		0,15105	—1,43578		0,13900	—1,53216
3		3,24939	0,25969		3,29530	0,26878
5		0,75061	—0,54031		0,70470	—0,58122

Продолжение приложения V

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
4 2	0,80	0,15859 0,16186	-1,07918 -0,64340	0,85	0,14284 0,13927	-1,16831 -0,72609
15 16		0,00564 0,03729	3,07918 2,64340		0,00570 0,03717	3,16831 2,72609
10 14 8 13 12 7 11 9		0,33552 3,87171 0,66207 3,33793 5,74259 2,12257 5,62777 2,21497	2,18102 0,82882 1,62268 0,72268 0,80074 1,19926 0,75146 1,24854		0,29912 3,88127 0,62250 3,37750 5,76413 2,11303 5,66488 2,19416	2,27310 0,82574 1,66466 0,71466 0,79781 1,20219 0,74956 1,25044
1 6 3 5 4 2		3,66448 0,12829 3,33793 0,66207 0,12912 0,12055	0,61898 -1,62882 0,27732 -0,62268 -1,25838 -0,81059		3,70088 0,11873 3,37750 0,62250 0,11714 0,10496	0,62690 -1,72574 0,28534 -0,66466 -1,34928 -0,89665
15 16		0,00572 0,03671	3,25838 2,81059		0,00570 0,03600	3,34928 2,89665
10 14 8 13 12 7 11 9	1,00	0,26795 3,88982 0,58579 3,41421 5,78319 2,10452 5,69694 2,17604	2,36603 0,82288 1,70711 0,70711 0,79516 1,20484 0,74799 1,25201	2,00	0,05855 3,96396 0,21115 3,78885 5,93683 2,03259 5,92525 2,04352	4,30278 0,79129 2,61803 0,61803 0,77026 1,22974 0,74122 1,25878
1 6 3 5 4 2		3,73205 0,11018 3,41421 0,58579 0,10663 0,09191	0,63397 -1,82288 0,29289 -0,70711 -1,44091 -0,98406		3,94145 0,03604 3,78885 0,21115 0,02713 0,01503	0,69722 -3,79129 0,38197 -1,61803 -3,35284 -2,86433
15 16		0,00566 0,03511	3,44091 2,98406		0,00345 0,01620	5,35284 4,86433
10 14 8 13 12 7 11 9	3,00	0,02434 3,98248 0,10263 3,89737 5,97075 2,01548 5,96729 2,01884	6,28388 0,77872 3,58114 0,58114 0,76266 1,23734 0,74250 1,25750	4,00	0,01320 3,98970 0,05972 3,94029 5,98324 2,00898 5,98178 2,01042	8,27492 0,77200 4,56155 0,56155 0,75913 1,24087 0,74379 1,25621
1 6 3 5 4 2		3,97566 0,01752 3,89737 0,10263 0,01173 0,00550	0,71612 -5,77872 0,41886 -2,58114 -5,32010 -4,82526		3,98680 0,01030 3,94029 0,05972 0,00646 0,00278	0,72508 -7,77200 0,43845 -3,56155 -7,30313 -6,80605

Продолжение приложения V

Номер линии	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
15 16	3,00	0,00204 0,00837	7,32010 6,82526	4,00	0,00132 0,00502	9,30313 8,80605
10 14 8 13 12 7 11 9	5,00	0,00826 3,99323 0,03884 3,96116 5,98916 2,00585 5,98841 2,00660	10,26970 0,76783 5,54951 0,54951 0,75711 1,24289 0,74476 1,25524	10,00	0,00197 3,99822 0,00993 3,99007 5,99724 2,00151 5,99714 2,00161	20,25961 0,75914 10,52494 0,52494 0,75335 1,24665 0,74712 1,25288
1 6 3 5 4 2		3,99174 0,00677 3,96116 0,03884 0,00407 0,00166	0,73030 -9,76783 0,45049 -4,54951 -9,29276 -8,79463		3,99803 0,00178 3,99007 0,00993 0,00098 0,00036	0,74039 -19,75914 0,47506 -9,52494 -19,27163 -18,77210
15 16		0,00091 0,00333	11,29276 10,79463		0,00027 0,00089	21,27163 20,77210
10 14 8 13 12 7 11 9 1 6 3 5 4 2 15 16	∞	0,00000 4,00000 0,00000 4,00000 6,00000 2,00000 6,00000 2,00000 4,00000 0,00000 4,00000 0,00000 0,00000 0,00000 0,00000 0,00000	∞ 0,75000 ∞ 0,50000 0,75000 1,25000 0,75000 1,25000 0,75000 - ∞ 0,50000 - ∞ - ∞ - ∞ ∞ ∞			

ПРИЛОЖЕНИЕ VI

Частоты и относительные интенсивности линий в спектрах АВ₂

[Corio P. L., Chem. Rev., 60, 363 (1960)]

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
1	0,000	1,00000	0,00000	1	0,050	0,82120	0,10232
2		1,00000	0,00000	2		0,89172	0,05597
3		1,00000	0,00000	3		0,97791	0,00748
4		1,00000	0,00000	4		1,08555	-0,04347
5		1,00000	0,00000	5		1,22365	-0,09731
7		3,00000	0,00000	7		2,71157	0,05122
8		3,00000	0,00000	8		2,97762	0,00250
9		3,00000	0,00000	9		3,31082	-0,04872
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,00000	-1,00000	10		4,17880	-0,97732
11		6,00000	-1,00000	11		6,28708	-0,97632
12		4,00000	-1,00000	12		3,82119	-1,02368
13		6,00000	-1,00000	13		6,30918	-0,97519
14		6,00000	-1,00000	14		5,71290	-1,02481
15		4,00000	-1,00000	15		4,22364	-0,97386
16		6,00000	-1,00000	16		5,69080	-1,02614
17		4,00000	-1,00000	17		3,77635	-1,02769
18		6,00000	-1,00000	18		6,28843	-0,97622
19		6,00000	-1,00000	19		6,31081	-0,97506
20		6,00000	-1,00000	20		5,71156	-1,02494
21		6,00000	-1,00000	21		5,68918	-1,02628
22	0,025	0,00000	-2,00000	22	0,075	0,00001	-2,05597
23		0,00000	-2,00000	23		0,00001	-2,00748
24		0,00000	-2,00000	24		0,00001	-1,95653
25		0,00000	-2,00000	25		0,00001	-2,00250
1		0,90547	0,05060	1		0,74621	0,15503
2		0,94757	0,02653	2		0,83439	0,08810
3		0,99440	0,00187	3		0,95139	0,01676
4		1,04679	-0,02340	4		1,11390	-0,06002
5		1,10578	-0,04935	5		1,35428	-0,14371
7		2,85286	0,02531	7		2,57629	0,07770
8		2,99438	0,00062	8		2,94999	0,00562
9		3,15276	-0,02468	9		3,47374	-0,07209
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10	0,025	4,09453	-0,98810	10	0,075	4,25379	-0,96753
11		6,14697	-0,98782	11		6,41940	-0,96554

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
12	0,025	3,90546	-1,01218	12	0,075	3,74618	-1,03446
13		6,15257	-0,98752	13		6,46804	-0,96312
14		5,85303	-1,01248	14		5,58050	-1,03688
15		4,10578	-0,98720	15		4,35421	-0,96011
16		5,84743	-1,01280	16		5,53182	-1,03989
17		3,89422	-1,01315	17		3,64572	-1,04379
18		6,14714	-0,98781	18		6,42371	-0,96520
19		6,15276	-0,98751	19		6,47372	-0,96271
20		5,85286	-1,01249	20		5,57627	-1,03729
21		5,84724	-1,01282	21		5,52626	-1,04041
22		0,00000	-2,02653	22		0,00003	-2,08810
23		0,00000	-2,00187	23		0,00007	-2,01676
24		0,00000	-1,97660	24		0,00007	-1,93998
25		0,00000	-2,00062	25		0,00002	-2,00562
1	0,100	0,67950	0,20863	1	0,200	0,47816	0,43007
2		0,77716	0,12273	2		0,56913	0,28215
3		0,91620	0,02963	3		0,72349	0,11443
4		1,12970	-0,07286	4		1,04679	-0,08454
5		1,49795	-0,18839	5		2,18991	-0,34689
7		2,44711	0,10474	7		1,99071	0,21789
8		2,91192	0,00997	8		2,66929	0,03959
9		3,64104	-0,09466	9		4,34100	-0,17830
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,32050	-0,95863	10		4,52184	-0,93007
11		6,54334	-0,95547	11		6,95271	-0,92201
12		3,67942	-1,04453	12		3,47758	-1,07994
13		6,62722	-0,95144	13		7,22981	-0,91027
14		5,45639	-1,04856	14		5,04459	-1,08973
15		4,49771	-0,94607	15		5,18513	-0,89077
16		5,37234	-1,05393	16		4,76329	-1,10923
17		3,50205	-1,06161	17		2,81009	-1,15311
18		6,55289	-0,95474	18		7,00929	-0,91789
19		6,64097	-0,95049	19		7,33999	-0,90381
20		5,44704	-1,04951	20		4,98971	-1,09619
21		5,35896	-1,05523	21		4,65900	-1,12170
22		0,00008	-2,12273	22		0,00058	-2,28215
23		0,00020	-2,02963	23		0,00212	-2,11443
24		0,00024	-1,92714	24		0,00478	-1,91546
25		0,00007	-2,00997	25		0,00101	-2,03959
1	0,150	0,56732	0,31810	1	0,250	0,40682	0,54404
2		0,66761	0,19863	2		0,48391	0,37198
3		0,82661	0,06568	3		0,61937	0,17443
4		1,11786	-0,08683	4		0,92811	-0,06580
5		1,82314	-0,27198	5		2,57809	-0,41230
7		2,20701	0,16037	7		1,79701	0,27712
8		2,80703	0,02237	8		2,50654	0,06149
9		3,98631	-0,13799	9		4,69868	-0,21564
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,43268	-0,94310	10		4,59318	-0,91904
11		6,76507	-0,93743	11		7,10926	-0,90889
12		3,56705	-1,06257	12		3,40585	-1,09111
13		6,93873	-0,92962	13		7,49086	-0,89357

Продолжение приложения VI

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
14	0,150	5,23382	-1,07038	14	0,250	4,88578	-1,10643
15		4,82171	-0,91787	15		5,56674	-0,86620
16		5,05901	-1,08213	16		4,49381	-1,13380
17		3,17686	-1,10302	17		2,42191	-1,21270
18		6,79299	-0,93565	18		7,20299	-0,90212
19		6,98596	-0,92664	19		7,69645	-0,88224
20		5,20667	-1,07336	20		4,79478	-1,11767
21		5,01369	-1,08701	21		4,30132	-1,15936
22	0,00027	0,00027	-2,19863	22	0,00097	0,00097	-2,37198
23		0,00084	-2,06568	23		0,00399	-2,17443
24		0,00143	-1,91317	24		0,01134	-1,93420
25		0,00034	-2,02237	25		0,00223	-2,06149
1	0,300	0,34927	0,65918	1	0,400	0,26393	0,89443
2		0,41185	0,46698	2		0,30171	0,66902
3		0,52272	0,24417	3		0,36581	0,40705
4		0,78405	-0,03122	4		0,50668	0,07967
5		2,96072	-0,46803	5		3,61803	-0,55279
7		1,62425	0,33788	7		1,33413	0,46332
8		2,32725	0,08788	8		1,95100	0,15322
9		5,05263	-0,25000	9		5,72474	-0,31010
6		2,00000	-0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,65073	-0,90962	10		4,73607	-0,89443
11	0,300	7,23888	-0,89775	11		7,43436	-0,88017
12		3,34788	-1,10225	12		3,26180	-1,11983
13		7,71755	-0,87944	13		8,07068	-0,85786
14		4,75355	-1,12056	14		4,55305	-1,14214
15		5,93969	-0,84517	15		6,57446	-0,81476
16		4,25523	-1,15483	16		3,87529	-1,18524
17		2,03928	-1,28197	17		1,38197	-1,44721
18		7,37575	-0,88788	18		7,66587	-0,86332
19		8,04851	-0,86212	19		8,71487	-0,82657
20		4,62012	-1,13788	20		4,32425	-1,17343
21		3,94737	-1,20000	21		3,27526	-1,28990
22	0,00139	0,00139	-2,46698	22	0,00214	0,00214	-2,66902
23		0,00619	-2,24417	23		0,01046	-2,40705
24		0,02103	-1,96878	24		0,04357	-2,07967
25		0,00412	-2,08788	25		0,00988	-2,15322
1	0,350	0,30242	0,77649	1	0,450	0,23203	1,01324
2		0,35168	0,56625	2		0,26028	0,77470
3		0,43781	0,32216	3		0,30606	0,49768
4		0,63805	0,01787	4		0,39740	0,15217
5		3,31270	-0,51453	5		3,87164	-0,58406
7		1,47059	0,40000	7		1,21301	0,52772
8		2,13963	0,11855	8		1,76730	0,19163
9		5,39648	-0,28145	9		6,03319	-0,33610
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,69758	-0,90149	10		4,76797	-0,88824
11	0,350	7,34590	-0,88827	11		7,50769	-0,87322
12		3,30063	-1,11173	12		3,22960	-1,12678
13		7,90988	-0,86764	13		8,20405	-0,84977
14		4,64388	-1,13236	14		4,47773	-1,15023
15		6,28003	-0,82807	15		6,81881	-0,80472
16		4,04925	-1,17193	16		3,73096	-1,19528

Продолжение приложения VI

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
17	0,350	1,68730	-1,36047	17	0,450	1,12836	-1,54094
18		7,52941	-0,87500	18		7,78699	-0,85272
19		8,38978	-0,84355	19		9,01968	-0,81118
20		4,46389	-1,15645	20		4,19950	-1,18882
21		3,60352	-1,24355	21		2,96681	-1,33890
22		0,00179	-2,56625	22		0,00243	-2,77470
23		0,00843	-2,32216	23		0,01215	-2,49768
24		0,03244	-2,01787	24		0,05283	-2,15217
25		0,00670	-2,11855	25		0,01351	-2,19163
1	0,500	0,20536	1,13278	1	0,600	0,16378	1,37361
2		0,22587	0,88278	2		0,17316	1,10468
3		0,25706	0,59307	3		0,18447	0,79501
4		0,31080	0,23346	4		0,19310	0,41602
5		4,07648	-0,60961	5		4,36852	-0,64792
7		1,10549	0,59307	7		0,02493	0,72621
8		1,59290	0,23346	8		1,28210	0,32621
9		6,31902	-0,35961	9		6,81818	-0,40000
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,79464	-0,88278	10		4,83622	-0,87361
11		7,56877	-0,86728	11		7,66306	-0,85746
12		3,20270	-1,13278	12		3,16084	-1,14254
13		8,31437	-0,84307	13		8,48153	-0,83287
14		4,41512	-1,15693	14		4,31908	-1,16713
15		7,01702	-0,79732	15		7,30336	-0,78814
16		3,61272	-1,20268	16		3,43838	-1,21186
17		0,92352	-1,64039	17		0,63148	-1,85208
18		7,89451	-0,84307	18		8,07507	-0,82621
19		9,30161	-0,79732	19		9,79297	-0,77379
20		4,08808	-1,20268	20		3,89972	-1,22621
21		2,68098	-1,13904	21		2,18182	-1,50000
22		0,00265	-2,88278	22		0,00294	-3,10468
23		0,01345	-2,59307	23		0,01492	-2,79501
24		0,05947	-2,23346	24		0,06517	-2,41602
25		0,01740	-2,23346	25		0,02521	-2,32621
1	0,550	0,18288	1,25294	1	0,650	0,14744	1,49473
2		0,19718	0,99288	2		0,15294	1,21792
3		0,21707	0,69240	3		0,15781	0,90036
4		0,24401	0,32187	4		0,15439	0,51479
5		4,23949	-0,63058	5		4,47079	-0,66238
7		1,00994	0,65926	7		0,84917	0,79382
8		1,43065	0,27842	8		1,14775	0,37654
9		6,58077	-0,38085	9		7,03190	-0,41728
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,81712	-0,87794	10		4,85256	-0,86973
11		7,61994	-0,86201	11		7,69962	-0,85347
12		3,18005	-1,13799	12		3,14443	-1,14653
13		8,40569	-0,83751	13		8,54482	-0,82898
14		4,36288	-1,16249	14		4,28216	-1,17102
15		7,17604	-0,79196	15		7,40564	-0,78545
16		3,51651	-1,20804	16		3,37482	-1,21455
17		0,76051	-1,74442	17		0,52921	-1,96262
18		7,99006	-0,83426	18		8,15083	-0,81882
19		9,55941	-0,78489	19		1,00031	-0,76390

Продолжение приложения VI

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
20	0,550	3,98858	-1,21511	20	0,650	3,82035	-1,23610
21		2,41923	-1,44415	21		1,96810	-1,55772
22		0,00282	-2,99288	22		0,00302	-3,21792
23		0,01436	-2,69240	23		0,01521	-2,90036
24		0,06345	-2,32187	24		0,06515	-2,51479
25		0,02136	-2,27842	25		0,02881	-2,37655
1	0,700	0,13338	1,61622	1	0,800	0,11055	1,86015
2		0,13581	1,33238	2		0,10874	1,56431
3		0,13593	1,00801	3		0,10288	1,22885
4		0,12484	0,61730	4		0,08445	0,83092
5		4,55226	-0,67455	5		4,67061	-0,69377
7		0,78151	0,86203	7		0,66667	1,00000
8		1,02736	0,42917	8		0,82528	0,54031
9		7,22319	-0,43286	9		7,54539	-0,45969
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,86662	-0,86622	10		4,88945	-0,86015
11		7,73081	-0,84994	11		7,78071	-0,84401
12		3,13032	-1,15006	12		3,10751	-1,15599
13		8,59793	-0,82570	13		8,68087	-0,82054
14		4,25087	-1,17430	14		4,20135	-1,17946
15		7,48836	-0,78359	15		7,61132	-0,78153
16		3,32290	-1,21641	16		3,24494	-1,21847
17		0,44774	-2,07545	17		0,32939	-2,30623
18		8,21849	-0,81203	18		8,33333	-0,80000
19		1,01911	-0,75510	19		1,05081	-0,74031
20		3,74944	-1,24490	20		3,62933	-1,25969
21		1,77681	-1,61714	21		1,45461	-1,74031
22		0,00305	-3,33238	22		0,00304	-3,56431
23		0,01526	-3,00801	23		0,01490	-3,22885
24		0,06390	-2,61730	24		0,05928	-2,83092
25		0,03207	-2,42917	25		0,03734	-2,54031
1	0,750	0,12118	1,73804	1	0,850	0,10124	1,98250
2		0,12123	1,44789	2		0,09799	1,68151
3		0,11787	1,11761	3		0,09035	1,34151
4		0,10210	0,72286	4		0,07060	0,94105
5		4,61766	-0,68490	5		4,71387	-0,70145
7		0,72097	0,93078	7		0,61785	1,06965
8		0,92021	0,48383	8		0,74142	0,59841
9		7,39374	-0,44695	9		7,68005	-0,47124
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,87882	-0,86304	10		4,89876	-0,85750
11		7,75759	-0,84681	11		7,80078	-0,84107
12		3,11812	-1,15319	12		3,09823	-1,15849
13		8,64278	-0,82291	13		8,71344	-0,81849
14		4,22420	-1,17709	14		4,18165	-1,18151
15		7,55582	-0,78234	15		7,65740	-0,78105
16		3,28024	-1,21766	16		3,21553	-1,21895
17		0,38234	-2,19010	17		0,28613	-2,42355
18		8,27903	-0,80578	18		8,38215	-0,79465
19		1,03588	-0,74276	19		1,06407	-0,73411
20		3,68605	-1,25272	20		3,57853	-1,26589
21		1,60626	-1,67805	21		1,31995	-1,80376

Продолжение приложения VI

Номер линии	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота	Номер линии	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота
22	0,750	0,00306	-3,44789	22	0,850	0,00301	-3,68151
23		0,01515	-3,11761	23		0,01456	-3,34151
24		0,06184	-2,72286	24		0,05647	-2,94105
25		0,03492	-2,48383	25		0,03932	-2,59841
1	0,900	0,09303	2,10508	1	1,000	0,07931	2,35078
2		0,08867	1,79940	2		0,07348	2,03692
3		0,07981	1,45538	3		0,06329	1,68614
4		0,05962	1,05291	4		0,04368	1,28078
5		4,74954	-0,70814	5		4,80409	-0,71922
7		0,57386	1,13969	7		0,49816	1,28078
8		0,66746	0,65796	8		0,54479	0,78078
9		7,79957	-0,48173	9		8,00000	-0,50000
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,90697	-0,85508	10		4,92069	-0,85078
11		7,81830	-0,83925	11		7,84721	-0,83536
12		3,09007	-1,16075	12		3,07647	-1,16464
13		8,74145	-0,81673	13		8,78676	-0,81386
14		4,16458	-1,18327	14		4,13671	-1,18614
15		7,69599	-0,78080	15		7,75632	-0,78078
16		3,19085	-1,21920	16		3,15223	-1,21922
17		0,25046	-2,54186	17		0,19591	-2,78078
18		8,42614	-0,78969	18		8,50184	-0,78078
19		10,75867	-0,72858	19		1,09571	-0,71922
20		3,53296	-1,27142	20		3,45521	-1,28078
21		1,20043	-1,86827	21		1,00000	-2,00000
22		0,00296	-3,79940	22		0,00284	-4,03692
23		0,01416	-3,45538	23		0,01324	-3,68614
24		0,05354	-3,05291	24		0,04777	-3,28078
25		0,04090	-2,65796	25		0,04295	-2,78078
1	0,950	0,08576	2,22784	1	2,000	0,02513	4,82843
2		0,08057	1,91790	2		0,01962	4,47418
3		0,07089	1,57031	3		0,01327	4,09524
4		0,05081	1,16623	4		0,00629	3,68556
5		4,77920	-0,71402	5		4,95967	-0,76393
7		0,53413	1,21008	7		0,16987	2,73205
8		0,60227	-0,71879	8		0,11951	2,14626
9		7,90569	-0,49128	9		8,74264	-0,58579
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,91424	-0,85284	10		4,97487	-0,82843
11		7,83366	-0,83721	11		7,95525	-0,81732
12		3,08286	-1,16279	12		3,02361	-1,18268
13		8,76568	-0,81520	13		8,94350	-0,80374
14		4,14972	-1,18480	14		4,03724	-1,19626
15		7,72858	-0,78072	15		7,94320	-0,78568
16		3,16999	-1,21928	16		3,03403	-1,21342
17		0,22080	-2,66098	17		0,04033	-5,23607
18		8,46587	-0,78508	18		8,83013	-0,73205
19		1,08636	-0,72364	19		1,17106	-0,68216
20		3,49204	-1,27636	20		3,13785	-1,31784
21		1,09431	-1,93372	21		2,57359	-3,41421
22		0,00290	-3,91790	22		0,00152	-6,47418
23		0,01371	-3,57031	23		0,00599	-6,09524
24		0,05062	-3,16623	24		0,01648	-5,68556
25		0,04210	-2,71879	25		0,03202	-4,14626

Продолжение приложения VI

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
3,000				5,000			
1		0,01211	7,31971	1		0,00465	12,31220
2		0,00876	6,95075	2		0,00314	11,93107
3		0,00539	6,56377	3		0,00178	11,53835
4		0,00226	6,15584	4		0,00068	11,13291
5		4,98336	-0,77689	5		4,99437	-0,78657
7		0,08324	4,21221	7		0,03224	7,19493
8		0,04722	3,59822	8		0,01502	6,55914
9		8,88904	-0,61400	9		8,96156	-0,63579
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,98790	-0,81971	10		4,99535	-0,81220
11		7,97913	-0,81134	11		7,99221	-0,80667
12		3,01124	-1,18866	12		3,00427	-1,19333
13		8,97462	-0,80169	13		8,99081	-0,80061
14		4,01683	-1,19831	14		4,00611	-1,19939
15		7,97552	-0,79038	15		7,99143	-0,79395
16		3,01438	-1,20962	16		3,00495	-1,20605
17		0,01664	-7,72311	17		0,00563	-12,71343
18		8,91676	-0,71221	18		8,96776	-0,69493
19		11,86954	-0,67379	19		11,95274	-0,66927
20		3,06374	-1,32621	20		3,02343	-1,33073
21		0,11096	-4,88600	21		0,03844	-7,86421
22		0,00087	-8,95075	22		0,00038	-13,93107
23		0,00316	-8,56377	23		0,00129	-13,53835
24		0,00784	-8,15584	24		0,00294	-13,13291
25		0,01951	-5,59822	25		0,00882	-8,55914
4,000				10,000			
1		0,00709	9,81507	1		0,00122	24,80625
2		0,00492	9,43855	2		0,00078	24,41577
3		0,00288	9,04790	3		0,00042	24,01919
4		0,00114	8,64142	4		0,00015	23,61623
5		4,99010	-0,78301	5		4,99866	-0,79344
7		0,04905	5,70156	7		0,00848	14,68115
8		0,02466	5,07384	8		0,00336	14,02962
9		8,93898	-0,62772	9		8,99073	-0,65153
6		2,00000	0,00000	6		2,00000	0,00000
10		4,99291	-0,81507	10		4,99878	-0,80625
11		7,98799	-0,80840	11		7,99800	-0,80327
12		3,00654	-1,19160	12		3,00111	-1,19673
13		8,98567	-0,80095	13		8,99770	-0,80015
14		4,00953	-1,19905	14		4,00153	-1,19985
15		7,98646	-0,79256	15		7,99790	-0,79688
16		3,00787	-1,20744	16		3,00120	-1,20312
17		0,00901	-10,21700	17		0,00134	-25,20656
18		8,95095	-0,70156	18		8,99152	-0,68115
19		11,92629	-0,67072	19		11,98816	-0,66732
20		3,03636	-1,32928	20		3,00591	-1,33268
21		0,06102	-6,37228	21		0,00927	-1,53485
22		0,00055	-11,43855	22		0,00011	-26,41577
23		0,00193	-11,04790	23		0,00035	-26,01919
24		0,00453	-10,64142	24		0,00075	-25,61623
25		0,01269	-7,07384	25		0,00257	-16,02961
1	∞	0,00000	∞				
2		0,00000	∞				

Продолжение приложения VI

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
3	∞	0,00000	∞				
4		0,00000	∞				
5		5,00000	-4,00000				
7		0,00000	∞				
8		0,00000	∞				
9		9,00000	-1,00000				
6		2,00000	0,00000				
10		5,00000	-2,00000				
11		8,00000	-2,00000				
12		3,00000	-2,00000				
13		9,00000	-2,00000				
14		4,00000	-2,00000				
15		8,00000	0,00000				
16		3,00000	-4,00000				
17		0,00000	∞				
18		9,00000	-1,00000				
19		12,00000	-1,00000				
20		3,00000	-1,00000				
21		0,00000	∞				
22		0,00000	∞				
23		0,00000	∞				
24		0,00000	∞				
25		0,00000	∞				

ПРИЛОЖЕНИЕ VII

Частоты и относительные интенсивности линий для половины спектра A_2B_2

[Corio P. L., Chem. Rev., 60, 363 (1960)]

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
1	0,00	2,00000	0,50000	0,05	2,21487	0,45013
2		2,00000	0,50000		2,19901	0,45249
3		2,00000	0,50000		1,98654	0,50224
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		2,00000	0,50000		1,81445	0,54988
6		2,00000	0,50000		1,98413	0,50274
7		2,00000	0,50000		1,80099	0,55249
8		0,00000	1,50000		0,00000	1,45512
9		0,00000	1,50000		0,00000	1,55487
1	0,10	2,46251	0,40113	0,15	2,73999	0,35400
2		2,39223	0,40990		2,57470	0,37202
3		1,95243	0,50792		1,90650	0,51543
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		1,65527	0,59915		1,51843	0,64741
6		1,92969	0,51188		1,83459	0,52860
7		1,60777	0,60990		1,42530	0,67202
8		0,00007	1,42094		0,00037	1,39803
9		0,00003	1,61896		0,00012	1,69144
1	0,20	3,04200	0,30975	0,25	3,35787	0,26928
2		2,74278	0,33852		2,89443	0,30902
3		1,85526	0,52322		1,80516	0,52998
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		1,40074	0,69445		1,29754	0,74024
6		1,70049	0,55381		1,53606	0,58805
7		1,25722	0,73852		1,10557	0,80902
8		0,00122	1,38678		0,00288	1,38732
9		0,00028	1,77148		0,00050	1,85828
1	0,30	3,67373	0,23322	0,35	3,97544	0,20182
2		3,02899	0,28310		3,14692	0,26033
3		1,75801	0,53474		1,71648	0,53694
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		1,20752	0,78486		1,12774	0,82843
6		1,35451	0,63145		1,17049	0,68371
7		0,97101	0,88310		0,85308	0,96033

Продолжение приложения VII

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
8	0,30	0,00547	1,39941	0,35	0,00885	1,42247
9		0,00075	1,95105		0,00099	2,04909
1	0,40	4,25184	0,17500	0,45	4,49640	0,15242
2		3,24939	0,24031		3,33793	0,22268
3		1,68151	0,53644		1,65329	0,53340
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		1,05648	0,87113		0,99244	0,91313
6		0,99634	0,74418		0,84015	0,81197
7		0,75061	1,04031		0,66207	1,12268
8		0,01262	1,45563		0,01634	1,49778
9		0,00121	2,15176		0,00138	2,25850
1	0,50	4,70725	0,13356	0,55	4,88597	0,11786
2		3,41421	0,20711		3,47988	0,19330
3		1,63173	0,52814		1,61631	0,52111
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		0,93449	0,95459		0,88162	0,99567
6		0,70542	0,88607		0,59229	0,96550
7		0,58579	1,20711		0,52012	1,29330
8		0,01956	1,54777		0,02217	1,60447
9		0,00154	2,36881		0,00162	2,48227
1	0,60	5,03592	0,10480	0,65	5,16124	0,09390
2		3,53644	0,18102		3,58525	0,17006
3		1,60632	0,51270		1,60092	0,50330
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		0,83322	1,08648		0,78863	1,07713
6		0,49884	1,04935		0,42232	1,13682
7		0,46356	1,38102		0,41475	1,47006
8		0,02402	1,66685		0,02520	1,73402
9		0,00168	2,59853		0,00169	2,71725
1	0,70	5,26595	0,08474	0,75	5,35366	0,07701
2		3,62747	0,16023		3,66410	0,15139
3		1,59935	0,49322		1,60086	0,48270
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		0,74740	1,11773		0,70915	1,15833
6		0,35985	1,22725		0,30881	1,32007
7		0,37253	1,56023		0,33590	1,65139
8		0,02579	1,80521		0,02588	1,87979
9		0,00167	2,83819		0,00163	2,96110
1	0,80	5,42746	0,07044	0,85	5,48990	0,06481
2		3,69600	0,14340		3,72387	0,13615
3		1,60483	0,47195		1,61071	0,46113
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		0,67356	1,19900		0,64034	1,23979
6		0,26696	1,41484		0,23246	1,51118
7		0,30400	1,74340		0,27613	1,83615
8		0,02562	1,95724		0,02508	2,03712
9		0,00158	3,08579		0,00151	3,21209

Продолжение приложения VII

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
1	0,90	5,54302	0,05996	0,95	5,58894	0,05574
2		3,74831	0,12956		3,76984	0,12355
3		1,61804	0,45033		1,62637	0,43965
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		0,60929	1,28072		0,58020	1,32184
6		0,20386	1,60880		0,17954	1,70745
7		0,25169	1,92956		0,23016	2,02355
8		0,02436	2,11909		0,02359	2,20283
9		0,00143	3,33985		0,00135	3,46893
1	1,00	5,62808	0,05205	2,00	5,90634	0,02232
2		3,78885	0,11803		3,94029	0,06155
3		1,63556	0,42914		1,81161	0,27475
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		0,55292	1,36316		0,23917	2,23552
6		0,15950	1,80693		0,03365	3,84835
7		0,21115	2,11803		0,05972	4,06155
8		0,02267	2,28812		0,00894	4,14542
9		0,00127	3,59923		0,00029	6,35862
1	3,00	5,95830	0,01434	4,00	5,97655	0,01061
2		3,97279	0,04138		3,98456	0,03113
3		1,89741	0,19571		1,93738	0,15066
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		0,12550	3,16867		0,07557	4,13014
6		0,01441	5,88705		0,00797	7,91160
7		0,02721	6,04138		0,01544	8,03113
8		0,00431	6,09710		0,00250	8,07287
9		0,00008	9,25143		0,00003	12,19240
1	5,00	5,98500	0,00843	10,00	5,99625	0,00418
2		3,99007	0,02494		3,99750	0,01249
3		1,95828	0,12207		1,98897	0,06212
4		4,00000	0,50000		4,00000	0,50000
5		0,05002	5,10556		0,01311	10,05380
6		0,00506	9,92780		0,00125	19,96286
7		0,00993	10,02494		0,00250	20,01249
8		0,00163	10,05831		0,00041	20,02916
9		0,00001	15,15543		0,00000	30,07878
1	∞	6,00000	0,00000			
2		4,00000	0,00000			
3		2,00000	0,00000			
4		4,00000	0,50000			
5		0,00000	∞			
6		0,00000	∞			
7		0,00000	∞			
8		0,00000	∞			
9		0,00000	∞			

ПРИЛОЖЕНИЕ VIII

Частоты и относительные интенсивности линий в спектрах A_3B_2

[Corio P. L., Chem. Rev., 60, 363 (1960)]

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
A	0,00	3,00000	1,00000	0,05	2,69081	1,05383
		2,00000	1,00000		1,80771	1,05122
		3,00000	1,00000		3,28708	0,95365
		2,00000	1,00000		1,98508	1,00250
		2,00000	1,00000		2,20721	0,95128
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		4,00000	1,00000		3,61692	1,05103
		3,00000	1,00000		2,97284	1,00301
		3,00000	1,00000		3,33633	0,94894
		4,00000	1,00000		3,97054	1,00244
		3,00000	1,00000		2,73116	1,04862
		3,00000	1,00000		2,98175	1,00202
		4,00000	1,00000		4,41251	0,95147
B		2,00000	0,00000		2,30919	0,07117
		4,00000	0,00000		4,19229	0,02378
		2,00000	0,00000		1,71292	—0,07865
		4,00000	0,00000		3,80771	—0,02494
		4,00000	0,00000		4,20721	0,02494
		4,00000	0,00000		3,79279	—0,02628
		2,00000	0,00000		2,33634	0,07478
		2,00000	0,00000		2,07388	0,02035
		2,00000	0,00000		1,73116	—0,07484
		2,00000	0,00000		1,87457	—0,03027
		2,00000	0,00000		1,88577	—0,02824
		2,00000	0,00000		2,07618	0,02071
Комбинационный		0,00000	—1,00000		0,00001	—0,90788
		0,00000	2,00000		0,00001	2,03370
		0,00000	2,00000		0,00001	1,98376
		0,00000	—1,00000		0,00000	—1,10713
		0,00000	3,00000		0,00000	3,00753
		0,00000	2,00000		0,00001	1,93067
		0,00000	2,00000		0,00001	2,07930
		0,00000	—1,00000		0,00001	—1,00997
		0,00000	—1,00000		0,00000	—1,00250
A	0,10	2,37259	1,11554	0,15	2,06044	1,18515
		1,63141	1,10474		1,47134	1,16037
		3,54341	0,91410		3,76534	0,88053

Продолжение приложения VIII

Номер линии	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота
A	0,10	1,94128	1,00997	0,15	1,87135	1,02237
		2,42736	0,90523		2,65754	0,86201
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		3,27099	1,10331		2,96460	1,15583
		2,87275	1,01419		2,67892	1,03669
		3,75441	0,89675		4,25941	0,84548
		3,88909	1,00910		3,77276	1,01810
		2,51488	1,09415		2,33849	1,13642
		2,94153	1,00635		2,89540	1,01089
		4,83939	0,90666		5,25994	0,86651
B		2,62741	0,13446		2,93957	0,18985
		4,36860	0,04526		4,52866	0,06463
		1,45659	-0,16410		1,23466	-0,25553
		3,63136	-0,04951		3,47111	-0,07336
		4,42732	0,04951		4,65731	0,07336
		3,57264	-0,05523		3,34246	-0,08701
		2,75454	0,14803		3,26018	0,21763
		2,10145	0,03312		2,09490	0,04139
		1,51492	-0,14891		1,33864	-0,22187
		1,70399	-0,07185		1,50530	-0,12517
		1,75615	-0,06110		1,62624	-0,09634
		2,08504	0,03059		2,00081	0,02642
Комбинационный		0,00015	-0,83304		0,00093	-0,77767
		0,00012	2,08438		0,00046	2,15113
		0,00014	1,98485		0,00062	2,00257
		0,00003	-1,22710		0,00010	-1,35793
		0,00000	3,03050		0,00000	3,06992
		0,00028	1,87525		0,00170	1,83716
		0,00007	2,16435		0,00025	2,25086
		0,00008	-1,03960		0,00034	-1,08802
		0,00005	-1,00997		0,00023	-1,02237
A	0,20	1,76808	1,26235	0,25	1,50515	1,34650
		1,32714	1,21780		1,19800	1,27718
		3,95330	0,85208		4,11024	0,82793
		1,77953	1,03959		1,67103	1,06149
		2,89400	0,82170		3,13245	0,78436
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		2,69509	1,20794		2,45798	1,25049
		2,38893	1,07329		2,03210	1,12573
		4,83922	0,79765		5,45443	0,75560
		3,64181	1,02684		3,51396	1,03273
		2,19304	1,17551		2,07115	1,21163
		2,85171	1,01431		2,81489	1,01593
		5,65470	0,83149		6,00914	0,80153
B		3,23193	0,23765		3,49485	0,27850
		4,67286	0,08211		4,80200	0,09780
		1,04671	-0,35208		0,88977	-0,45298
		3,32648	-0,09619		3,19652	-0,11776
		4,89333	0,09619		5,13097	0,11776
		3,10600	-0,12170		2,86755	-0,15936
		3,84190	0,28112		4,46083	0,33638
		2,06969	0,04859		2,03914	0,05772
		1,19341	-0,29372		1,07188	-0,36458
		1,29841	-0,18985		1,10080	-0,26494
		1,50233	-0,13251		1,38730	-0,16890
		1,81624	0,00549		1,55627	-0,03374

Продолжение приложения VIII

Номер линии	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота
Комбинационный	0,20	0,00329	-0,74357	0,25	0,00803	-0,73162
		0,00110	2,23263		0,00192	2,32740
		0,00159	2,03565		0,00300	2,08245
		0,00019	-1,49787		0,00030	-1,64545
		0,00000	3,12702		0,00000	3,20264
		0,00597	1,81900		0,01443	1,82212
		0,00057	2,33486		0,00102	2,41329
		0,00082	-1,15385		0,00144	-1,23542
		0,00067	-1,03959		0,00149	-1,06149
A	0,30	1,27627	1,43681	0,35	1,08169	1,53240
		1,08283	1,33788		0,98039	1,40000
		4,24027	0,80737		4,34769	0,78976
		1,55150	1,08788		1,42642	1,11855
		3,36842	0,75000		3,59766	0,71855
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		2,24844	1,31026		2,06194	1,36075
		1,65864	1,19428		1,31588	1,27769
		6,05064	0,72076		6,58156	0,69329
		3,40196	1,03427		3,31352	1,03091
		1,96723	1,24498		1,87783	1,27580
		2,78667	1,01562		2,76641	1,01355
		6,31618	0,77641		6,57539	0,75540
B	0,30	3,72374	0,31319	0,35	3,91831	0,34260
		4,91717	0,11212		5,01961	0,12500
		0,75974	-0,55737		0,65231	-0,66476
		3,08008	-0,13788		2,97593	-0,15645
		5,36568	0,13788		5,59319	0,15645
		2,63158	-0,20000		2,40235	-0,24355
		5,06234	0,38227		5,59901	0,41896
		2,01299	0,07067		1,99743	0,08789
		0,96842	-0,43467		0,87963	-0,50419
		0,92371	-0,34911		0,77185	-0,44096
		1,28190	-0,20532		1,18499	-0,24194
		1,26810	-0,09126		0,99756	-0,16545
Комбинационный	0,30	0,01483	-0,74134	0,35	0,02232	-0,77084
		0,00276	2,43387		0,00342	2,55055
		0,00464	2,14115		0,00627	2,20992
		0,00038	-1,79940		0,00045	-1,95871
		0,00001	3,29657		0,00002	3,40739
		0,02652	1,84628		0,03976	1,88964
		0,00157	2,48456		0,00222	2,54866
		0,00207	-1,33084		0,00254	-1,43831
		0,00275	-1,08788		0,00447	-1,11855
A	0,40	0,91886	1,63246	0,45	0,78380	1,73623
		0,88942	1,46332		0,80868	1,52772
		4,43649	0,77460		4,51012	0,76146
		1,30067	1,15322		1,17820	1,19163
		3,81650	0,68990		4,02213	0,66390
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		1,89490	1,41118		1,74410	1,46185
		1,03032	1,37367		0,80666	1,47960
		7,02442	0,67235		7,37932	0,65669
		3,25156	1,02335		3,21495	1,01267
		1,80014	1,30430		1,73203	1,33064
		2,75314	1,01004		2,74568	1,00541
		6,79072	0,73790		6,96805	0,72330

Продолжение приложения VIII

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
В	0,40	4,08114	0,36754	0,45	4,21620	0,38877
		5,11058	0,13668		5,19133	0,14728
		0,56351	-0,77460		0,48989	-0,88646
		2,88284	-0,17343		2,79967	-0,18882
		5,80991	0,17343		6,01313	0,18882
		2,18350	-0,28990		1,97787	-0,33890
		6,04688	0,44761		6,40536	0,46977
		1,99530	0,10876		2,00663	0,13215
		0,80267	-0,57334		0,73541	-0,64226
		0,64529	-0,53916		0,54154	-0,64250
		1,09579	-0,27907		1,01323	-0,31703
		0,77108	-0,25371		0,59450	-0,35314
Комбинационный		0,02866	-0,81730		0,03307	-0,87768
		0,00394	2,67609		0,00418	2,80930
		0,00769	2,28709		0,00879	2,37122
		0,00048	-2,12253		0,00052	-2,29017
		0,00003	3,53278		0,00006	3,67016
		0,05108	1,94941		0,05905	2,02250
		0,00298	2,60672		0,00385	2,66034
		0,00291	-1,55613		0,00302	-1,68283
		0,00659	-1,15322		0,00901	-1,19163
А	0,50	0,67218	1,84307	0,55	0,57995	1,95246
		0,73699	1,59307		0,67329	1,65926
		4,57143	0,75000		4,62277	0,73995
		1,06193	1,23346		0,95377	1,27842
		4,21268	0,64039		4,38718	0,61915
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		1,60713	1,51304		1,48239	1,56495
		0,63702	1,59307		0,50982	1,71207
		7,65848	0,64503		7,87721	0,63631
		3,20005	1,00000		3,20204	0,98627
		1,67178	1,35496		1,61820	1,37742
		2,74285	1,00000		2,74356	0,99406
		7,11376	0,71107		7,23363	0,70076
В		4,32782	0,40693		4,42005	0,42255
		5,26301	0,15693		5,32671	0,16574
		0,42857	-1,00000		0,37724	-1,11495
		2,72539	-0,20268		2,65905	-0,21511
		6,20108	0,20268		6,37294	0,21511
		1,78732	-0,39039		1,61282	-0,44415
		6,68659	0,48696		6,90614	0,50043
		2,02969	0,15693		2,06166	0,18216
		0,67612	-0,71107		0,62358	-0,77988
		0,45715	-0,75000		0,38863	-0,86083
		0,93656	-0,35611		0,86541	-0,39652
		0,46188	-0,46107		0,36363	-0,57533
Комбинационный		0,03536	-0,94918		0,03590	-1,02948
		0,00421	2,94918		0,00410	3,09486
		0,00960	2,46107		0,01010	2,55566
		0,00051	-2,46107		0,00050	-2,63477
		0,00007	3,81718		0,00008	3,97185
		0,06340	2,10611		0,06474	2,19791
		0,00478	2,71107		0,00580	2,76021
		0,00301	-1,81718		0,00288	-1,95812
		0,01160	-1,23346		0,01424	-1,27842

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
A	0,60	0,50354	2,06394	0,65	0,43997	2,17717
		0,61662	1,72621		0,56611	1,79382
		4,66600	0,73107		4,70264	0,72319
		0,85473	1,32621		0,76517	1,37655
		4,54546	0,60000		4,68793	0,58272
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		1,36828	1,61775		1,26374	1,67155
		0,41427	1,83505		0,34184	1,96085
		8,04950	0,62972		8,18647	0,62468
		3,21663	0,97215		3,24000	0,95812
		1,57026	1,39813		1,52721	1,41720
		2,74690	0,98781		2,75213	0,98140
		7,33265	0,69201		7,41487	0,68453
B		4,49646	0,43606		4,56003	0,44783
		5,38338	0,17379		5,43389	0,18118
		0,33400	-1,23107		0,29736	-1,34819
		2,59981	-0,22621		2,54690	-0,23610
		6,52865	0,22621		6,66873	0,23610
		1,45455	-0,50000		1,31207	-0,55772
		7,07832	0,51114		7,21461	0,51978
		2,10005	0,20717		2,14250	0,23150
		0,57674	-0,84875		0,53484	-0,91773
		0,33288	-0,97433		0,28730	-1,08999
		0,79920	-0,43843		0,73766	-0,48192
		0,29082	-0,69419		0,23635	-0,81639
Комбинационный		0,03520	-1,11675		0,03373	-1,20957
		0,00387	3,24564		0,00359	3,40089
		0,01036	2,65415		0,01040	2,75591
		0,00047	-2,81089		0,00046	-2,98911
		0,00009	4,13263		0,00010	4,29832
		0,06394	2,29607		0,06177	2,39919
		0,00686	2,80871		0,00799	2,85725
		0,00270	-2,10478		0,00245	-2,25644
		0,01681	-1,32621		0,01921	-1,37655
A	0,70	0,38680	2,29186	0,75	0,34208	2,40776
		0,52101	1,86203		0,48064	1,93078
		4,73387	0,71616		4,76065	0,70985
		0,68491	1,42917		0,61347	1,48383
		4,81546	0,56714		4,92916	0,55305
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		1,16788	1,72640		1,07993	1,78234
		0,28623	2,08859		0,24290	2,21766
		8,29662	0,62076		8,38625	0,61767
		3,26911	0,94448		3,30171	0,93141
		1,48837	1,43476		1,45322	1,45091
		2,75867	0,97494		2,76609	0,96853
		7,48362	0,67808		7,54147	0,67248
B		4,61320	0,45814		4,65793	0,46724
		5,47900	0,18797		5,51936	0,19422
		0,26613	-1,46616		0,23935	-1,58485
		2,49963	-0,24490		2,45737	-0,25272
		6,79409	0,24490		6,90588	0,25272
		1,18454	-0,61714		1,07084	-0,67805
		7,32371	0,52686		7,41208	0,53276
		2,18709	0,25488		2,23240	0,27714
		0,49716	-0,98686		0,46315	-1,05617
		0,24982	-1,20737		0,21879	-1,32616
		0,68057	-0,52704		0,62769	-0,57379
		0,19509	-0,94097		0,16336	-1,06723

Продолжение приложения VIII

Номер линии	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота
Комбинационный	0,70	0,03183	-1,30685	0,75	0,02974	-1,40776
		0,00327	3,56011		0,00294	3,72286
		0,01030	2,86039		0,01010	2,96717
		0,00043	-3,16918		0,00039	-3,35086
		0,00010	4,46801		0,00010	4,64101
		0,05882	2,50621		0,05548	2,61631
		0,00911	2,90628		0,01023	2,95611
		0,00221	-2,41249		0,00197	-2,57243
		0,02138	-1,42917		0,02328	-1,48383
A	0,80	0,30422	2,52470	0,85	0,27200	2,64250
		0,44444	2,00000		0,41190	2,06965
		4,78375	0,70416		4,80379	0,69901
		0,55019	1,54031		0,49428	1,59841
		5,03026	0,54031		5,12004	0,52876
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		0,99926	1,83936		0,92530	1,89745
		0,20864	2,34759		0,18117	2,47806
		8,46000	0,61521		8,52134	0,61322
		3,33609	0,91903		3,37101	0,90738
		1,42133	1,46576		1,39232	1,47940
		2,77405	0,96223		2,78228	0,95608
		7,59049	0,66758		7,63231	0,66328
B	0,80	4,69578	0,47531	0,85	4,72800	0,48250
		5,55556	0,20000		5,58810	0,20535
		0,21625	-1,70416		0,19621	-1,82401
		2,41956	-0,25969		2,38569	-0,26589
		7,00537	0,25969		7,09382	0,26589
		0,96974	-0,74031		0,87997	-0,80376
		7,48451	0,53774		7,54450	0,54200
		2,27734	0,29820		2,32114	0,31805
		0,43238	-1,12566		0,40444	-1,19534
		0,19290	-1,44609		0,17115	-1,56694
		0,57883	-0,62213		0,53379	-0,67202
		0,13858	-1,19464		0,11894	-1,32284
Комбинационный	0,80	0,02762	-1,51165	0,85	0,02556	-1,61801
		0,00263	3,88875		0,00233	4,05745
		0,00982	3,07590		0,00949	3,18630
		0,00036	-3,53398		0,00034	-3,71836
		0,00010	4,81677		0,00009	4,99486
		0,05203	2,72888		0,04863	2,84344
		0,01132	3,00692		0,01236	3,05880
		0,00173	-2,73580		0,00152	-2,90224
		0,02489	-1,54031		0,02622	-1,59841
A	0,90	0,24439	2,76106	0,95	0,22061	2,88025
		0,38258	2,13969		0,35609	2,21008
		4,82126	0,69433		4,38657	0,69005
		0,44497	1,65796		0,40151	1,71879
		5,19972	0,50827		5,27046	0,50872
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		0,85753	1,95657		0,79545	2,01667
		0,15884	2,60881		0,14046	2,73969
		8,57286	0,61159		8,61654	0,61024
		3,40561	0,89648		3,43928	0,88631
		1,36587	1,49193		1,34172	1,50344
		2,79061	0,95010		2,79889	0,94431
		7,66821	0,65946		7,69923	0,65606

Номер линии	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота	J/ν_0	Интенсив- ность	Частота
В	0,90	4,75561	0,48894	0,95	4,77940	0,49475
		5,61743	0,21031		5,64391	0,21492
		0,17874	-1,94433		0,16343	-2,06505
		2,35531	-0,27142		2,32803	-0,27636
		7,17245	0,27142		7,24240	0,27636
		0,80028	-0,86827		0,72954	-0,93372
		7,59471	0,54568		7,63713	0,54889
		2,36326	0,33670		2,40337	0,35418
		0,37900	-1,26523		0,35577	-1,33531
		0,15274	-1,68856		0,13706	-1,81080
		0,49238	-0,72339		0,45439	-0,77618
		0,10315	-1,45154		0,09029	-1,58055
Комбинационный		0,02360	-1,72643		0,02178	-1,83661
		0,00206	4,22868		0,00181	4,40218
		0,00913	3,29812		0,00876	3,41117
		0,00031	-3,90388		0,00028	-4,90042
		0,00009	5,17493		0,00008	5,31673
		0,04536	2,95961		0,04228	3,07711
		0,01334	3,11180		0,01425	3,16594
		0,00133	-3,07141		0,00116	-3,24304
		0,02727	-1,65796		0,02806	-1,71879
А	1,00	0,20000	3,00000	2,00	0,05051	5,44949
		0,33211	2,28078		0,11325	3,73205
		4,85005	0,68614		4,95677	0,64575
		0,36319	1,78078		0,07967	3,14626
		5,33334	0,50000		5,82843	0,41421
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		0,73859	2,07772		0,21674	3,42349
		0,12515	2,87056		0,02886	5,44949
		8,65386	0,60911		8,91359	0,60202
		3,47168	0,87687		3,82280	0,78246
		1,31962	1,51402		1,10843	1,61552
		2,80704	0,93872		2,91365	0,36329
		7,72619	0,65302		7,92684	0,62531
В		4,80000	0,50000		4,94949	0,55051
		5,66789	0,21922		5,88675	0,26795
		0,14995	-2,18614		0,04323	-4,64575
		2,30347	-0,28078		2,09190	-0,31784
		7,30470	0,28078		7,80708	0,31784
		0,66667	-1,00000		0,17157	-2,41421
		7,67326	0,55173		7,92048	0,57651
		2,44131	0,37046		2,82828	0,55051
		0,33453	-1,40560		0,12613	-2,84275
		0,12361	-1,93356		0,02989	-4,42822
		0,41955	-0,83030		0,10837	-2,09052
		0,07969	-1,70972		0,01661	-4,27096
Комбинационный		0,02010	-1,94827		0,00550	-4,32247
		0,00159	4,57772		0,00014	8,32247
		0,00838	3,52530		0,00345	5,91671
		0,00026	-4,27788		0,00005	-8,13425
		0,00008	5,54001		0,00002	9,36148
		0,03942	3,19570		0,01237	5,65545
		0,01508	3,22118		0,01773	4,48850
		0,00101	-3,41688		0,00008	-7,14395
		0,02863	-1,78078		0,02135	-3,14626

Продолжение приложения VIII

Номер линии	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/v_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
A	3,00	0,02222	7,93273	4,00	0,01240	10,42443
		0,05550	5,21221		0,03270	6,70156
		4,98000	0,63104		4,98855	0,62348
		0,08148	4,59822		0,01644	6,07384
		5,92603	0,38600		5,95932	0,37228
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		0,09497	4,86824		0,05225	6,34128
		0,01272	7,98019		0,00715	10,49496
		8,96163	0,60087		8,97836	0,60049
		3,91785	0,75671		3,95328	0,74681
		1,05170	1,64241		1,02984	1,65270
		2,95387	0,82687		2,97172	0,80613
		7,96693	0,61651		7,98116	0,61228
B		4,97778	0,56727		4,98760	0,57557
		5,94451	0,28779		5,96730	0,29844
		0,02000	-7,13104		0,01145	-9,62348
		2,04249	-0,32621		2,02424	-0,32928
		7,91303	0,32621		7,95087	0,32928
		0,07397	-3,88600		0,04068	-5,37228
		7,96503	0,58430		7,98044	0,58819
		2,92485	0,61473		2,95883	0,64610
		0,06437	-4,31234		0,03871	-5,79493
		0,01306	-6,93522		0,00738	-9,44082
		0,04329	-3,49680		0,02242	-4,94837
		0,00704	-6,79502		0,00382	-9,30628
Комбинаторный		0,00239	-6,78116		0,00132	-9,26067
		0,00003	12,23370		0,00001	16,19014
		0,00176	8,37860		0,00103	10,85923
		0,00001	-12,07443		0,00000	-16,04188
		0,00001	13,29181		0,00000	17,25465
		0,00578	8,15260		0,00340	10,65358
		0,01268	5,89592		0,00888	7,34788
		0,00001	-11,04852		0,00000	-15,00146
		0,01301	-4,59822		0,00846	-6,07384
A	5,00	0,00789	12,91948	10,00	0,00195	25,40967
		0,02150	8,19493		0,00566	15,68115
		4,99260	0,61887		4,99811	0,60952
		0,01001	7,55914		0,00224	15,02961
		5,97437	0,36421		5,99382	0,34847
		12,00000	1,00000		12,00000	1,00000
		0,03284	7,82550		0,00784	15,29514
		0,00458	13,00345		0,00115	25,51929
		8,98615	0,60031		8,99656	0,60008
		3,96996	0,74206		3,99243	0,73555
		1,01933	1,65763		1,00491	1,66437
		2,98097	0,79284		2,99477	0,76436
		7,98788	0,60977		7,99698	0,60484
B		4,99211	0,58052		4,99805	0,59033
		5,97851	0,30507		5,99435	0,31885
		0,00741	-12,11887		0,00189	-24,60952
		2,01562	-0,33073		2,00394	-0,33268
		7,96850	0,33073		7,99211	0,33268
		0,02563	-6,86421		0,00618	-14,34847
		7,98753	0,59053		7,99690	0,59524
		2,97422	0,66448		2,99390	0,69995
		0,02576	-7,28374		0,00693	-14,75966
		0,00471	-11,94489		0,00113	-24,45469
		0,01352	-6,41896		0,00293	-13,85965
		0,00241	-11,81261		0,00061	-24,32398

Продолжение приложения VIII

Номер линии	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота	$J/\nu_0\delta$	Интенсив- ность	Частота
Комбинационный	5,00	0,00083	-11,74843	10,00	0,00020	-24,22411
		0,00001	20,16446		0,00000	40,11449
		0,00068	13,34751		0,00019	25,82388
		0,00000	-20,2148		0,00000	-39,97870
		0,00000	21,21357		0,00000	41,18362
		0,00221	13,15498		0,00054	25,65960
		0,00643	8,81865		0,00202	16,25956
		0,00000	-18,97363		0,00000	-38,91917
		0,00588	-7,55914		0,00172	-15,02961
A	∞	0,00000	∞			
		0,00000	∞			
		5,00000	0,60000			
		0,00000	∞			
		6,00000	0,33333			
		12,00000	1,00000			
		0,00000	∞			
		0,00000	∞			
		9,00000	0,60000			
		4,00000	0,73333			
		1,00000	1,66667			
		3,00000	0,73333			
		8,00000	0,60000			
B		5,00000	0,60000			
		6,00000	0,33333			
		0,00000	$-\infty$			
		2,00000	-0,33333			
		8,00000	0,33333			
		0,00000	$-\infty$			
		8,00000	0,60000			
		3,00000	0,73333			
		0,00000	$-\infty$			
		0,00000	$-\infty$			
		0,00000	$-\infty$			
		0,00000	$-\infty$			
Комбинационный		0,00000	$-\infty$			
		0,00000	∞			
		0,00000	$-\infty$			
		0,00000	$-\infty$			
		0,00000	∞			
		0,00000	∞			
		0,00000	∞			
		0,00000	$-\infty$			
		0,00000	$-\infty$			

ПРИЛОЖЕНИЕ IX

Спиновые системы — замечания и литературные ссылки

- AB₆ Н¹-Спектры изопропильных производных: R a n f t J., *Ann. Physik*, **10**, 1 (1962).
- A₂B₆ Н¹-Спектр пропана; для анализа использован метод «сложной частицы»: W h i t m a n D. R., O n s a g e r L., S a u n d e r s M., D u b b H. E., *J. Chem. Phys.*, **32**, 67 (1960).
- ABT Н¹-Спектры замещенных тиофенов: H o f f m a n R. A., G r o n o w i t z S., *Arkiv for Kemi*, **16**, 50 (1960). Здесь T — магнитное ядро со спином 1; показано, что, если пренебречь всеми спиновыми функциями, антисимметричными по двум ядрам X, то эту систему можно рассматривать как ABX₂. Единственное различие между наблюдаемыми спектрами ABX₂ и ABT проявляется в относительной интенсивности сигналов.
- X₃AA'X₃ 1) ($J_{XX'} = 0$) Н¹-Спектры 2,3-дизамещенных бутанов: A n e t F. A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 747 (1962).¹⁾
2) Аналогично для этана, обогащенного C¹³ (оба ядра): L y n d e n B e l l R. M., *Mol. Phys.*, **6**, 601 (1963).
- X_nAA'X_n ($J_{XX'} = 0$) Выведены общие выражения для положений и интенсивностей линий: H a r r i s R. K., *Can. J. Chem.*, **42**, 2275 (1964).
- ABX₃ Н¹-Спектр 1-хлорбутадиена-1,2: M a p a t t S. L., E l l e m a n D. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1579 (1962). Насыщенные алифатические соединения: A n e t F. A. L., *Can. J. Chem.*, **39**, 2262 (1961). 2-Замещенные пропены: W h i p p l e E. B., G o l d s t e i n J. H., M a n d e l l L., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3010 (1960). *цис*- и *транс*-Кротоновые кислоты, их метиловые эфиры, а также N-метилформамид: K o w a l e w s k i V. J., d e K o w a l e w s k i D. G., *J. Chem. Phys.*, **33**, 1794 (1960).
- ABC₃ Применение теории возмущений для распространения анализа системы ABX₃ на случай ABC₃. Результаты приложены к Н¹-спектру *транс*-пропенилбензола (*транс*-β-метилстирола): F e s s e n d e n R. W., W a u g h J. S., *J. Chem. Phys.*, **30**, 944 (1959). F¹⁹-Спектры галогенопроизводных пропенов: S w a l e n J. D., R e i l l y C. A., *J. Chem. Phys.*, **34**, 2122 (1961). В этой работе приблизительные значения химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия, полученные при анализе системы ABX₃, используются для построения пробных матриц, которые затем модифицируются методом итераций до получения сходящихся решений, соответствующих измеренным собственным значениям системы. Теоретически при таком анализе можно определить относительные знаки всех трех констант взаимодействия.²⁾
- ABCX Полный анализ Н¹-спектров изомеров CH₂FCNBrCOOCH₃: S t o t t h e r s J. B., T a l m a n J. D., F r a s e r R. R., *Can. J. Chem.*, **42**, 1530 (1964).³⁾
- ABPX Н¹- и F¹⁹-Спектры галогенопроизводных этанов: L e e J., S u t c l i f f e L. H., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 308 (1958). F¹⁹- и Н¹-Спектры 1-фтор-

1) См. дополнение 4. — *Прим. ред.*

2) См. дополнение 7. — *Прим. ред.*

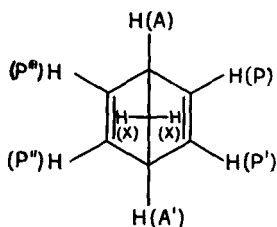
3) См. дополнение 1. — *Прим. ред.*

- 2,4-динитробензола: Rao B. D. N., Venkateswarlu P., Proc. Indian Acad. Sci., 52, 109 (1960); J. Sci. and Industrial Res., 20B, 501 (1961); Rao B. D. N., Mol. Phys., 7, 307 (1964).
- ABXY Н¹-Спектр β-пиколина: Rao B. D. N., Venkateswarlu P., Proc. Indian Acad. Sci., 54, 305 (1961).
- Abraham R. J., Bernstein H. J., Can. J. Chem., 39, 216 (1961).
- Риггс показал, что вековой определитель 4×4 , появляющийся при анализе системы ABXY, можно вычислить точно в трех предельных случаях; анализ применен к Н¹-спектру пиридинового кольца в никотине при 60 Мгц: Riggs N. V., Australian J. Chem., 16, 521 (1963).¹⁾
- AB₂X Н¹-Спектр м-динитробензола: Abraham R. J., Bishop E. O., Richards R. E., Mol. Phys., 3, 485 (1960).
- AB₂C Для этой системы нельзя составить явные выражения для энергий переходов и относительных интенсивностей; чтобы получить собственные значения подматриц 3×3 и 4×4 , используемых при анализе, можно применить вычислительную машину. Для построения исходной приближенной матрицы, которая затем варьируется до совпадения ее корней с наблюдаемыми собственными значениями, используются пробные значения параметров спектров системы AB₂X. Из анализа можно получить относительные знаки всех констант взаимодействия.
- AA'KL } Н¹-Спектры 2-пиридинов: Kowalewski V. J., de Kowalewski D. G., J. Chem. Phys., 37, 2603 (1962).¹⁾
- AB₂X₂ F¹⁹- и P³¹-Спектры 1,1-дифтор-3,3,5,5-тетрахлортрифосфонитрила P₃N₃Cl₄F₂: Heffernan M. L., White R. F. M., J. Chem. Soc., 1961, 1382.²⁾
- AB₄X F¹⁹-Спектр гипохлорита пятифтористой серы SF₅·OF: Harris R. K., Packer K. J., J. Chem. Soc., 1962, 3077.
- AB₆X Н¹-Спектры соединений с изопропильной группой: Ranft J., Ann. Phys., 10, 1 (1962).
- AA'PP'X Метод анализа спиновых систем, содержащих разные изотопы: Matsuoка S., Hattori S., Sci. Reports Kanazawa Univ., 6, 33 (1958). Н¹-Спектры со спутниками от C¹³ окиси этилена, этиленimina и этиленсульфида: Mortimer F. S., J. Mol. Spect., 5, 199 (1960).
- AA'X₃X₃' Н¹-Спектры 2,3-дизамещенных n-бутанов: Bothner-By A. A., Naar-Colin C., J. Am. Chem. Soc., 84, 743 (1962).
- AA'A''XX' Н¹- и F¹⁹-Спектры n-дифторбензола: Matsuoка S., Hattori S., Sci. Reports Kanazawa Univ., (1959).
- Линден-Белл табулировал матричные элементы ядерного спин-гамильтониана для этой системы (n-дифторбензол или этилен с двумя атомами C¹³). При анализе можно определить относительные знаки двух констант J_{AX}. Из X-части (но не из A-части) спектра можно найти относительные знаки J_{AA} и J_{XX}. Lynden-Bell R. M., Mol. Phys., 6, 601 (1963).
- AA'A''X₃X₃' Н¹- и F¹⁹-Спектры 1,3,5-тризамещенных бензолов (CH₃)₃C₆H₃ и (CF₃)₃C₆H₃: Acrivos J. V., Mol. Phys., 5, 1 (1962). Высокая степень симметрии этих молекул позволяет применить методы теории групп: Wilson E. B., J. Chem. Phys., 27, 60 (1957).
- A₂A'₂X с сильным спин-спиновым взаимодействием. Н¹-Спектр кольца циклопропиламина при частоте 60 Мгц можно упростить от AA'BB'X до

¹⁾ См. дополнение 2. — Прим. ред.

²⁾ См. дополнение 3. — Прим. ред.

$A_2A'_2X$ путем выбора надлежащей концентрации вещества в бензоле:
 Hutton H. M., Schaefer T., Can. J. Chem., **41**, 2774 (1963).
 $AA'PP'P''P'''X_2$ H^1 -Спектр бициклогептадиена



Mortimer F. S., J. Mol. Spect., **3**, 528 (1959). Как и в предыдущем случае, симметрия молекулы обуславливает применение теоретико-групповых методов анализа.

$AA'BB'X$ H^1 - и F^{19} -Спектры *para*-замещенных монофторбензолов при частотах 40 и 56,4 Мгц: Aruldas G., Venkateswarlu P., Mol. Phys., **7**, 65, 77 (1964). ¹⁾

A_3BCX H^1 - и F^{19} -Спектры *cis*- и *trans*-1-фторпропена: Beaudet R. A., Baldeschwieler J. D., J. Mol. Spect., **9**, 30 (1962).

$ABB'CC'$ «Прямой» метод анализа: Whitman D., J. Mol. Spect., **10**, 250 (1963). ²⁾

$ABB'CC'X$ H^1 -Спектр монофторбензола: Fujiwara S., Shimizu H., J. Chem. Phys., **32**, 1636 (1960). $ABB'CC'D$ H^1 -Спектры 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексанов: Harris R. K., Sheppard N., Mol. Phys., **7**, 595 (1964).

$ABCDX_2$ H^1 -Спектр N-бензилтиено-[3,2,6]-пиррола: Gutowsky H. S., Porte A. L., J. Chem. Phys., **35**, 839 (1961).

A_3BCD H^1 -Спектры галогенопроизводных алифатических углеводов: Finegold H., Proc. Chem. Soc., 213 (1962).

$A_mK_n \dots X_r$. Построены ожидаемые в общем случае картины спектров при двойном резонансе. Результаты приложены к спектрам CH_3CHF_2 (A_3KX_2), CH_3CH_2F (A_3K_2X) и CF_3CHF ($AKPX$) при частоте 40 Мгц: Barfield M., Baldeschwieler J. D., J. Mol. Spect., **12**, 23 (1964).

Дополнения редактора к приложению IX

1. См. также анализ спектра ЯМР- H^1 монодейтероэтилена со спутниками C^{13} : Reddy G. S., Goldstein J. H., J. Mol. Spectr., **8**, 475 (1962) и спектра ЯМР- H^1 и ЯМР- F^{19} фторэтилена: Bawell C. N., Sheppard N., Proc. Roy. Soc. (London), **A263**, 136 (1961). Применение теории возмущения для анализа спектра такой системы см. в статье A net F. A. L., Proc. Chem. Soc., 327 (1959).

2. См. также анализ спектров ЯМР- H^1 3-замещенных пиридинов: Kowalewski V. J., de Kowalewski D. G., J. Chem. Phys., **36**, 266 (1962). Анализ спектра ЯМР- H^1 и ЯМР- F^{19} 1-фтор-2,4-динитробензола см. в статье Nageswara B. D., Rao Molec. Phys., **7**, 307 (1963—1964).

3. Выбор точечной группы симметрии для базисной волновой функции системы AB_2X_2 см. в статье Jones R. G., Can. J. Chem., **44**, 1725 (1966). Анализ этой системы методом эффективных частот см. в статье Pople J. A., Schaefer T., Molec. Phys., **3**, 547 (1961); Diehl P., Pople J. A., Molec. Phys., **3**, 557 (1961).

4. См. также Bothner - By A. A., J. Am. Chem. Soc., **84**, 743 (1962).

¹⁾ См. дополнение 5. — Прим. ред.

²⁾ См. дополнение 6. — Прим. ред.

5. См. также Richards R. E., Schaefer T., Proc. Roy. Soc. (London), A246, 429 (1958). При слабом перекрестном взаимодействии ядер А и В' система сводится к $(AB)_2X$, для которой применен метод теории возмущений — см. анализ спектров ЯМР-Н¹ пара-производных фторбензолов: Gestblom B., Rodmar S., Acta Chem. Scand., 18, 1767 (1964).

6. Полный анализ спектра ЯМР-Н¹ нитробензола см. в статье Dharmatti S. S., Govil G., Kanekar C. R., Virmani Y. P., Proc. Indian Acad. Sci., A56, 86 (1962). Анализ системы $ABB'XX'$ методом подспектров см. Diehl P., Jones R. G., Bernstein H. J., Can. J. Chem., 43, 81 (1965).

7. Анализ спектра ЯМР-Н¹ бутина-1 см. в статье Brailion B., Romapete R., Advances Molec. Spectrosc., 3, 1195 (1962).

8. ABCD: Govil G., Curr Sci., 30, 331 (1961).

9. ABCX₂: Анализ спектра ЯМР-Н¹ аллиламина: Alexander S., J. Chem. Phys., 32, 1700 (1960).

ABCDX. Анализ спектра ЯМР-Н¹ и ЯМР-F¹⁹ м-нитробензола прямым расчетом: Govil G., Khetrapal C. L., Virmani Y. P., Proc. Indian Acad. Sci., A61, 80 (1965).

10. AA'BB'CX. Анализ спектра ЯМР-Н¹ и ЯМР-F¹⁹ фторбензола: Fujiwara S., Shimizu H., J. Chem. Phys., 32, 1636 (1960); Bak B., Shoolery J. N., Williams G. A., J. Molec. Spectr., 2, 525 (1958).

11. AA'BB'XX'. Анализ спектров ЯМР-Н¹ γ-пирана, γ-тиапирана и γ-селенапирана: Degani I., Lunazzi L., Taddei F., Boll. scient. Fac. chim. industr., Bologna, 23, 131 (1965); анализ спектров ЯМР-Н¹ и ЯМР-F¹⁹ п-дифторбензола: Matsuoka, Shuzo, Sci. Repts., Kanazawa Univ., 7, 11 (1960).

12. AA'BB'XY. Анализ спектра ЯМР-Н¹ пропандиол-1,3-сульфида: Самитов Ю. Ю., Некоторые вопросы органической химии, стр. 182, Изд-во КГУ, Казань, 1964.

13. AA'BB'B'B'': См. Brailion B., Barbet J., C. R. Acad. Sci., 261, 1967 (1965).

14. A₃B₂X. Анализ спектров соединений типа X(C₂H₅)_n, где X ядро со спином 1/2: Narashimhan P. T., Rogers M. T., J. Chem. Phys., 31, 1430 (1959).

15. A₃A₃BX. Анализ спектров ряда фосфорорганических соединений методом теории возмущений: Mavel G., Martin G., J. Phys., 24, 108 (1963).

16. ABX_q, A₂BX_q, A₂BK_q: см. Diehl P., Pople J. A., Molec. Phys., 3, 557 (1960); Hirst R. C., Grant D. M., Paul E. G., J. Chem. Phys., 44, 4305 (1966).

17. ABR_pX_q, см. Pople J. A., Schaefer T., Molec. Phys., 3, 547 (1960).

18. A_nB, см. Chapman D., Harris J. F., J. Chem. Soc., 237 (1963); Corio P. L., J. Molec. Spectr., 8, 193 (1962).

19. A_nBX_m и A_nBKX_m: Метод анализа суперпозицией спектров более простых систем: Corio P. L., J. Molec. Spectr., 8, 193 (1962).

20. (ABC)₃X. Анализ спектра тривинилфосфина: Anderson W. A., Freeman R., Reilly C. A., J. Chem. Phys., 39, 1518 (1963).

Предметный указатель

Адиабатическое прохождение 470
 Азотная кислота 488
 константа диссоциации 488
 H^1 -резонанс 488
 Азулен, расчет внутреннего химического сдвига 139
 Алифатические фторуглероды
 расчет констант спин-спинового взаимодействия 173
 Амиды
 водородная связь 516
 вращательная изомерия 521
 протонный обмен 481, 482
 расчет внутреннего химического сдвига 126
 Амины, водородная связь 516
 Аммиак, расчет константы H^1 — H^1 -взаимодействия 172
 Анализ спектров
 двухквантовые переходы 429
 количественный 211, 220
 комбинационные переходы 302
 методом двойного резонанса 432
 — изменения магнитного поля или растворителя 420
 — изотопного замещения 422
 — моментов 410
 — теории возмущений 408
 обозначения 264
 с помощью электронных вычислительных машин 428
 прямым методом 414
 сводка правил 289
 систем двухъядерных АВ 290
 — — — влияние электрического поля 440
 — — — интенсивности линий 294
 — — — методом двойного резонанса 447
 — — — — прямым 416
 — — — теоретический спектр 297
 — — — частоты переходов 296
 — — — энергетические уровни 295
 — — AB_2 298
 — — — базисные функции 301
 — — — волновые функции 302
 — — — диагональные матричные элементы 301
 — — — относительные интенсивности 304
 — — — теоретические спектры 303, 585
 — — — энергетические уровни 302
 — — — эффект электрического поля 440
 — — AB_3 306
 — — — базисные функции 307

Анализ спектров
 систем двухъядерных AB_3 , диагональные матричные элементы 307
 — — — интенсивности линий 309, 590
 — — — теоретические спектры 310, 590
 — — — частоты переходов 309, 590
 — — — эффект электрического поля 440
 — — AB_4 312
 — — — относительные интенсивности 318, 596
 — — — спиновые мультипликативные функции 313
 — — — теоретические спектры 319, 596
 — — — частоты переходов 318, 596
 — — AB_n 317
 — — — общие свойства спектра 317
 — — — относительные интенсивности 322
 — — — подспектры 321
 — — — частоты переходов 322
 — — A_2B_2 325
 — — — относительные интенсивности 327
 — — — теоретические спектры 329, 603
 — — — частоты переходов 327
 — — A_3B_2 328
 — — — комбинационные переходы 332
 — — — относительные интенсивности 331, 332
 — — — теоретические спектры 333, 606
 — — — частоты переходов 331, 332
 — — A_pB_n 323
 — — — общие свойства спектра 323
 — — — число переходов 325
 — — A_2X_2 325
 — — A_nX_2 , спектры двойного резонанса 438
 — — A_nX_m , спектры двойного резонанса 438
 — — трехъядерных АВС 349
 — — — двойной резонанс 448
 — — — инвариантность следа матрицы 355
 — — — метод Суданшу 364
 — — — полное решение 354
 — — — правило повторяющихся интервалов 359
 — — — суммы интенсивностей 356

Анализ спектров

- систем двухъядерных A_nX_m , приближение АВК 351
- — — собственные значения 358
- — — энергетические уровни 353
- — — ABC_2 368
- — — A_3B_2C 368
- — — АВК 353
- — — волиовые функции 353
- — — стирола, спектр H^1 354
- — — энергетические уровни 353
- — — АВХ 335
- — — вырожденные спектры 340
- — — диагональные матричные элементы 335
- — — относительные интенсивности 337
- — — правило интервалов 338
- — — стирола, спектр H^1 339
- — — частоты переходов 337
- — — энергии уровней 336
- — — АВХ₂ 364
- — — диагональные матричные элементы 365
- — — относительные интенсивности 367
- — — спектр 2,3-дихлорпропена-1 (H^1) 364
- — — энергии переходов 367
- — — A_3B_2X 347
- — — триэтилфосфита, спектр H^1 348
- — — A_nBX_p 340
- — — основные свойства спектра 343
- — — относительные интенсивности 344
- — — подспектры 343
- — — частоты переходов 344
- — — число переходов 345, 346
- — — АРХ, знаки констант 442
- — — спектр тройного резонанса 451
- — — четырехъядерных $AA'BB'$ 325, 376
- — — аналитические выражения для энергии 378
- — — матричные элементы 377
- — — относительные знаки констант 381
- — — — интенсивности 379, 386
- — — спектры H^1 бензолов *пара*-замещенных 383, 393
- — — — — бензофураза 383, 385, 386
- — — — — — — — — иафталина 382, 383
- — — — — — — — — этаиов 392, 390
- — — — — — — — — теоретические спектры 381, 390
- — — — — частоты переходов 379, 386
- — — $AA'XX'$ 371
- — — матричные элементы 373
- — — спектр H^1 1,1-дифторэтилена 375
- — — спектры F^{19} , 1,2-дифторэтилена 375
- — — — — 1,2-дихлортетрафторбензола 375
- — — — — теоретический спектр 374
- — — — — частоты переходов 374
- системы пятиядерной $AA'BB'X$ 392
- — — α -фторанилина (H^1) 400
- — — — — (F^{19}) 400

с учетом эффекта вращательной изомерии 527

Анизотропия

- влияние соседних ядер 118
- связей $C - C$ и $C - H$ 128
- $C - X$ 130

Ароматические соединения

- влияние кольцевых токов на химические сдвиги 133
- молекулярные комплексы 499
- расчет констант спин-спиновой взаимодействия 170
- константы экранирования 132
- химических сдвигов 132, 133, 138

Атомные орбитали, расчет констант экранирования 115

Ацетальдегид, гидратация 503

Ацетон, растворитель 244

Базисная группа ядер 264

Базисные функции

- мультипликативные 278
- построение 280
- симметрии 279
- точечной группы D_4 284

Барьер внутреннего вращения, природа 538

Бензальдегиды, константы взаимодействия 260

Бензол, растворитель 242

Бензолы замещенные

- дизамещенные, анализ спектра
- *орто* 376, 381
- *пара* 385
- константы $H - H$ 380
- протонный обмен с $H - F$ 482

Бензофуразан, H^1 -спектр см. Спектр

Биения виглей 47

Биномиальные коэффициенты 17

Био — *Савара* закон 67, 79*Блоха* уравнения 42, 43

с учетом химического обмена 457

Боковые полосы см. Калибровка спектра

Больцмановское распределение ядер 24

Бора

- галогениды 498, 502
- гидриды дейтерированные 502
- магнетон 13

2-Бромтиофен см. Спектр

3-Бромтиофен-2-альдегид см. Тройной резонанс

Бромциклогексан см. Спектр

трет-Бутанол, водородная связь 512

Вековое уравнение 270

факторизация 271

Винилбромид см. Спектр

Влияние растворителей

- на вращательную изомерию 534
- на спектры 420

Вода

влияние электролитов на H^1 -резонанс 483

обмен с гидроксильными группами спиртов 479

растворитель 242

Водородная связь 503

в аминах 516

в меркаптанах 516

- практические правила для изучения 506
 природа 504
 сдвиг 506
 — теоретическая интерпретация 506
 в соединениях, содержащих галогены 516
 — — гидроксильную группу 511
 — — — в спиртах 512
 — — — в фенолах 513
 Вращательная изомерия 519
 алкилнитритов 524
 вокруг С — С-связи 526
 влияние растворителя 534
 — температуры 535
 нитрозаминов 519
 Время корреляции τ_c 28
 Время спин-решеточной релаксации см.
 Релаксация
 Время спин-спиновой релаксации см.
 Релаксация
 Галогенид-ионы, обмен 482, 483
 Гамильтониан 271
 вычисление матричных элементов 285
 Гидроксил, протонный обмен 479
 Гироманнитное отношение 19
 Градиентная инвариантность 67
 Двойной резонанс 225, 424
 в 2,3-дибромпропионовой кислоте 449, 450
 в дихлорацетальдегиде 437
 измерение скоростей реакций 474
 в ионе аммония 434—436
 использование слабого второго радиочастотного поля («тиклинг») 446
 в *транс*-кетоновом альдегиде 444
 межядерный 450
 относительные знаки констант взаимодействия 437, 442
 пропана 451
 в системах гетероядерных 432, 433
 — гомоядерных 436
 теория 225
 в 2-фуранкарбоновой кислоте 444
 Двухквантовые переходы 429
 в 1,2-дибромпропионовой кислоте 430
 относительные знаки констант спин-спинового взаимодействия 430
 Декалины см. Спектр
 Динамическое экранирование 66
 Дибромпропионовая кислота 430, 431, 449, 450
 Диоксан, сателлиты C^{13} — H 426
 Дисперсия 43
 1,2-Дисульфиды, H^1 -резонанс 526
 Закон Био — Савара см. Био — Савара закон
 Заторможенное внутреннее вращение 519
 величины барьеров 535
 природа барьера 538
 связи С — С 526
 — С — N 521
 — С — P 538
 — N — N 519
 — N — O 524
 — S — S 526
 Изотопное замещение 95, 422
 Импульсные методы 53
 измерение времен релаксации 55
 растворы электролитов 497
 теория 52
 Инверсия соединений азота 539
 Интегрирование спектров 220
 Интенсивность
 переходов 286
 правило сумм 356
 измерение 220
 Ион аммония
 перенос протона 481
 H^1 -спектр двойного резонанса 434—436
 Ионы неорганические, сдвиги при бесконечном разведении 487
 Калибровка спектров 257
 методом биения вилей 259
 — боковых сигналов 221, 258
 Квадрупольная релаксация 32, 470
 Кето-енольная таутомерия 517
 Кольцевые токи 131
 в полициклических ароматических углеводородах 134
 расчет 80, 82
 Комбинационные переходы 302
 Комплексы
 ароматические 499
 обмен лигандов, Co(III) 498
 скорости обмена, Cr(III) 495
 фторидов металлов 491
 Константы спин-спиновой взаимодействия 62
 абсолютные знаки 153
 дальнего взаимодействия в олефинах 165
 зависимость от атомного номера 63
 относительные знаки геминальных и вицинальных констант 162
 расчет вицинальных 156
 — — в этилене 156
 — геминальных 160
 — — в метане 153, 154
 — — в этилене 156
 — методом валентных связей 104
 — вариационным 105
 — молекулярных орбиталей 101
 — теории возмущений 100
 — HD 151
 расчеты теоретические 100, 104, 107
 в *n*-фторанилине см. *n*-Фторанилин
 через четыре σ -связи 164
 F — F в алифатических фторуглеродах 173, 175
 — в ароматических 176
 — во фторалкилах 178
 — электрон-орбитальный и орбиталь-орбитальный вклады 173
 H — H в этанах см. Этаны
 H — C^{13} 181
 — зависимость от *s*-характера 183
 — правило аддитивности 182
 H — O^{17} в воде 481
 P_{31} — P_{31} , определение знаков методом двойного резонанса 441, 442, 444
 — — — на основании двухквантовых переходов 430

Константы экранирования

для атомов в *s*-состоянии 68
 влияние анизотропии соседних молекул 87
 — вандерваальсовых взаимодействий 91

— внешнего электрического поля 83

для галогеноводородов 118

для гидридов элементов VI группы 121

зависимость от температуры 97

для молекул 69

для простых углеводородов 123

протонов в молекуле H_2 115

расчет вариационным методом 76, 105, 115

— методом теории возмущений 68, 100

— с помощью модели наведенных токов 78, 124

для связи X — H 85, 118

тензор 69

эффект электрического поля 131

Контактное взаимодействие Ферми см.

Ферми контактное взаимодействие

Контактные сдвиги 109

Конформации насыщенных циклических соединений 540, 544

Конформационные превращения, влияние на спектры 457

Корреляционная функция 418

Коэффициент заполнения 48

транс-Кротоновый альдегид, H^1 -спектр 444*Ланде* фактор 12

Ларморова частота 20

Линия

уширение, вызванное магнитным дипольным взаимодействием 36

— — насыщением 38

— — неоднородностью магнитного поля 211

— — химическим обменом 457, 459

— спин-решеточное 37

форма

— влияние квадрупольной релаксации 468

— — насыщения 38

— — подавление дублета 463

— — квартета 467

— — триплета 464

— — сигнал дисперсии 43

— — поглощения 43

ширина 36

— в реакциях переноса протонов 480

— результаты, полученные из спектров ЯМР высокого разрешения 494

— — — с помощью импульсных методов 497

— в электронных обменных реакциях 476

Локальный двойной резонанс («тиклик») см. Двойной резонанс

Лоренца — *Лоренца* формула 93*Лэмба* формула 68

Магнетон Бора см. Бора магнетон

ядерный 13

Магнит 189

стабилизация магнитного поля 192

циклирование 193

шиммирующие катушки 191

Магнитная индукция 47

проницаемость комплексная 40

— радиочастотная 40

— статическая 39

— эквивалентность 266

Магнитное поле

влияние на спектр 213, 217

модуляция 209

экранирование атомов 66

— молекул 68

— ядер 68

Магнитное экранирование см. Константа экранирования

Магнитный момент

совокупности электронов 12

ядра 13

Межатомные токи

в бензоле 83

в молекулах 82

в этилене 82

Межъядерный двойной резонанс см. Двойной резонанс

Меркаптаны, водородная связь 516

Метан, расчет геминальной константы 154

Метанол см. Спектр

Модель наведенных токов 78

Модуляция магнитного поля 209

Моменты спектров 410

Мостовая схема 205

Мультипликативные функции см. Функции

Насыщение 38

Натриевая соль 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфоновой кислоты 249

Нафталин 134, 381

Неорганические фториды 499

Нестационарные (переходные) процессы 44

Нитрозамины см. Вращательная изомерия

Нитрометан, растворитель 244

Нутация 54

Обмен

галоген-ионов 483

ионный или групповой 475, 478

протонный (в спиртах) 479

скорость

— влияние на дублет 463

— — квартет 467

— — триплет 464

теоретическое рассмотрение 456, 459

электронный 476, см. также Реакции электронного обмена

этанола 466, 479, 512

Образец

ампулы 252

вращение 195

газообразный 241

термостатирование 201

Объемная восприимчивость 13

парамагнитная 25

поправка к химическому сдвигу 66, 245

Оверхаузера эффект 110

Операторы «повышения» и «понижения» 273

Ортогональные функции см. Функции

- Ортонормированная система 269
 Основное уравнение парамагнитной релаксации 26
- Парамагнитные вещества 109
 Перекись водорода, протонный обмен 481
 Перфторциклогексан, внутренняя конверсия 540
 Пиридин, растворитель 242
 Поглощение 43
 Поле реакции 86
 Постоянные сверхтонкого взаимодействия 167
 Правило отбора 23
 Приближение средней энергии 71, 101
 Принцип соответствия 272
 Продукты присоединения BF_3 498
- Разность энтальпий для ротамеров 535
 Растворы электролитов 483
 относительный молярный химический сдвиг 487
 Реакции протолиза 479
 Реакции электронного обмена 475
 теория 476
 NN^1 -тетраметил-*n*-фенилендиамин
 с его положительным ионом 475
 Cu(I) с Cu(II) 475
 Fe(II) с Fe(III) 475
 MnO_4 с MnO_3^- 478
 Ti(I) с Ti(III) 478
 V(V) с V(IV) 478
- Резонанс, условия 22, 23
 квантомеханическое рассмотрение 22
 классическое рассмотрение 19
 на ядрах N^{14} комплексов аминов 496
 — Br^{79} и Br^{81} в водных растворах Br^- 488
 — Cl^{35} в водных растворах Cl^- 486
 — Cs^{133} водных растворов 492
 — F^{19} в 1,1,2-трифтор-1,2-дибром-1-хлорэтано 530
 — I^{127} в водных растворах I^- и I^{3-} 483, 500
 — Na^{23} в водных растворах Na^+ 485, 487, 491
 — O^{17} водных растворов электролитов 493, 496
 — Ti^{203} и Ti^{205} водных растворов электролитов 492
- Релаксация
 квадрупольная 467
 спин-решеточная 25
 — влияние анизотропии электронного экранирования 33
 — — давления 34
 — — квадрупольных эффектов 32
 — — парамагнитных веществ 31
 — время 26, 27, 41
 — механизм 27
 спин-спиновая 34
 — влияние парамагнитных ионов 476
 — время 42
 — влияние парамагнитных ионов 476
 — измерение 52
 — в растворах электролитов 497
- Рэмзи формула константы экранирования 69
- Сера четырехфтористая 501
 Сернистый ангидрид, растворитель 244, 490
 Сильных электролитов растворы 483
 Системы отсчета химических сдвигов 248, 251
- Спектр
 бензофуразана (H^1) 383
 2-бромтиофена (H^1) 422
 бромциклогексана (H^1) 541
 винилбромид (H^1) 422
 влияние примесей 244
 декалинов (H^1) 544
 дибромпропионовой кислоты (H^1) 431, 449, 450
m-динитробензола (H^1) 423
 изопропилбензола (H^1) 17
транс-кротонового альдегида (H^1) 444
 метанола (H^1) 513
 пентаборана-9 (H^1) 432
 перфторизопропилиодида (F^{19}) 60, 63
 пиррола (H^1) 433
 толуола (H^1) 14
 формамида (H^1) 522
n-фторанилина (H^1 и F^{19}) 400
 фторбензола (H^1 и F^{19}), 2, 3, 5, 6- D_4 424
 — 2,4,5- D_3 425
 фтористого метила (F^{19}) 262
 2-фуранкарбоновой кислоты (H^1) 444
n-хлорбензола (H^1) 391
 хлорциклогексана (H^1) 541
- Спектрометры ЯМР
 выпускаемые промышленностью 232
 датчики сигналов с одной катушкой 205
 — — со скрещенными катушками 48, 197, 204
 лопатки 198
 магнит 189
 повышение чувствительности 216
 приемник 219
 радиочастотный генератор 214
- Спиновая корреляционная матрица 170
 Спиновая температура см. Температура
 Спиновые мультиплеты
 влияние водородной связи на тонкую структуру 512
 — квадрупольной релаксации 470
 — химического обмена 462
 — — на дублет 463
 — — на кватет 467
 — — на триплет 464
- Спиновый угловой момент, правила коммутации 272
 Спин-решеточная релаксация см. Релаксация
 Спин-спиновая релаксация см. Релаксация
 Спин-спиновое взаимодействие
 влияние анизотропии констант экранирования 107
 гамильтониан 98
 константы см. Константы спин-спинового взаимодействия механизм 64
 теория 98
 учет σ — π -взаимодействия конфигураций 166
- Спирты
 водородная связь 512
 обмен гидроксильного протона 479
- Спутники C^{13} в H^1 -спектрах 425, 427

Статическая восприимчивость 40
 Супероператор 414
 дериационный 415
 матричное представление 416

Таутомерия 517

Температура
 влияние на вращательную измерию 535
 спиновая 25

Тетраметилсилан 248

Тетрафторметан 251

Тонкая структура спектров 15

1,1,2-Трифтор-1,2-дибром-1-хлорэтан см.
 Резонанс

Трифторуксусная кислота, растворитель 244
 Тройной резонанс, 3-бромтиофен-2-альдегид 451

Фактор насыщения 38

Фенолы см. Водородная связь

Ферми контактное взаимодействие 101, 103

Формамид см. Спектр

Формфактор образца 66
 в выражении для поля реакции 86

n-Фторанилин
 спектры H^1 и F^{19} см. Спектр
 спиновые константы 399

Фторбензолы
 расчет химического сдвига F^{19} 145
 орто-эффект 147

Фторгалогены 500

Функции
 базисные мультипликативные 274, 278
 — симметрии 279
 ортогональные 269

Функция корреляции 418
 вычисление 419
 приложение к системе химически
 эквивалентных ядер 420

2-Фуранкарбоновая кислота
 H^1 -спектр см. Спектр
 H^1 -спектр с двойным резонансом см.
 Двойной резонанс
 H^1 -спектральные параметры

Хелаты 514

Химический обмен см. Обмен

Химический сдвиг 60, 62
 вклад кольцевых токов в ароматиче-
 ских соединениях 134
 влияние парамагнитных веществ 109
 орто-эффект во фторбензолах см.
 Фторбензолы
 поправка на объемную восприимчи-
 вость см. Объемная восприимчивость
 при переходе газ — раствор 93
 природа 60

расчет для алкилов 129

— для амидов 126

— для ароматических молекул 132

— для азулена 139

— для гетероциклических аромати-
 ческих соединений 138

— для фторбензолов 146

— для фторных соединений 143

— для циклогексана 129

эквивалентность 266

Химическое равновесие, влияние на спектр 456

Хлорциклогексан см. Спектр

Циклические соединения конформации 540

Циклогексана производные 540, 541

Шестифтористая сера 251

Ширина линии см. Линия

Эквивалентность

 магнитная 266

 симметрическая 266

 химическая 266

Эквивалентные ядра 266, 287

Эксперименты с быстрым прохождением см.

 Адиабатическое прохождение

Электролиты, водные растворы 483, 487

Эталонные соединения 62

Эталоны

 внешние 245

 — коэффициенты перехода (таблица) 247

 — поправка на объемную диамагнит-
 ную восприимчивость 245

 внутренние 248

 для водных растворов 249

 для ядер фтора 250

 тетраметилсилан 248, 251

Этанол

H^1 -резонанс в водных растворах 479

 химический обмен см. Обмен

Этаны

 вицинальные H — H -константы 529
 разность энтальпий между рота-
 мирами 535

 расчет геминальных и вицинальных
 H — H -констант 156

C^{13} — H -спутники 425

Этилен, C^{13} — H -константы 425

 расчет геминальных и вицинальных
 констант 156

«Эхо»-сигнал 55

Ядерная индукция 47

Ядерный магнетон см. Магнетон

Оглавление

Предисловие к русскому изданию	5
Предисловие к английскому изданию	7
Из предисловия авторов	9
Глава 1. ВВЕДЕНИЕ	11
Из историй спектроскопии ЯМР	11
ЯМР-спектроскопия высокого разрешения	14
Литература	18
Глава 2. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	19
2.1. Классическое описание условий магнитного резонанса	19
2.2. Квантовомеханическое описание ядерного магнитного резонанса	22
2.3. Заселенность спиновых состояний	24
2.4. Спин-решеточная релаксация	25
2.5. Механизмы спин-решеточной релаксации	27
2.5.1. Влияние парамагнитных веществ	31
2.5.2. Квадрупольные эффекты	32
2.5.3. Эффект анизотропии электронного экранирования	33
2.5.4. Влияние давления	34
2.6. Спин-спиновая релаксация	34
2.7. Ширина линии в жидкости	35
2.8. Насыщение	38
2.9. Радиочастотная магнитная восприимчивость и уравнения Блоха	39
2.10. Нестационарные (переходные) явления	44
2.11. Ядерная индукция	47
2.12. Измерение времен релаксации	49
2.12.1. Время спин-решеточной релаксации T_1	49
2.12.2. Время спин-спиновой релаксации T_2	52
2.12.3. Импульсные методы	52
Литература	57
Глава 3. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОГО СДВИГА И СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	60
Введение	60
3.1. Химический сдвиг	60
3.2. Спин-спиновое взаимодействие	62
3.2.1. Влияние процессов усреднения по времени на спин-спиновое взаимодействие	65

Химические сдвиги	66
3.3. Объемное диамагнитное экранирование	66
3.4. Химическое экранирование в атомах	66
3.5. Магнитное экранирование в молекулах. Теория возмущений	68
3.5.1. Молекулы, симметричные относительно оси z	70
3.5.2. Приближение средней энергии	71
3.5.3. Линейные молекулы	72
3.5.4. Молекулы, содержащие тяжелые атомы	74
3.6. Вычисление констант экранирования в молекулах вариационным методом	76
3.7. Расчет магнитного экранирования в молекулах с помощью модели наведенных токов	78
3.8. Межатомные токи в молекулах	80
3.9. Влияние внешнего электрического поля на константу экранирования	83
3.10. Влияние межмолекулярных взаимодействий на константу экранирования	87
3.10.1. Влияние на константу экранирования вандерваальсовых, или дисперсионных, взаимодействий	91
3.11. Влияние изотопного замещения на константу экранирования	95
3.12. Зависимость константы экранирования от температуры	97
Спин-спиновое взаимодействие	98
3.13. Теория спин-спинового взаимодействия	98
3.14. Расчет констант спин-спинового взаимодействия	100
3.14.1. Применение теории возмущений	100
3.14.2. Вычисление констант спин-спинового взаимодействия методом молекулярных орбиталей	101
3.14.3. Вычисление $J_{NN'}$ методом валентных связей	104
3.14.4. Вычисление $J_{NN'}$ вариационным методом	105
3.15. Константа взаимодействия и анизотропия константы экранирования	107
Парамагнитные вещества	109
3.16. Контактные сдвиги	109
3.17. Эффект Оверхаузера	110
Литература	111

Глава 4. РАСЧЕТ КОНСТАНТ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЯДЕР В МОЛЕКУЛАХ 114

4.1. Молекула водорода	114
4.2. Простые гидриды	118
4.2.1. Галогеноводороды	118
4.2.2. Гидриды элементов VI группы	121
4.2.3. Простые углеводороды	123
4.3. Расчет констант экранирования с помощью модели наведенных токов	124
4.4. Константы экранирования и магнитная анизотропия химической связи	126
4.4.1. Внутренний химический сдвиг для амидов	126
4.4.2. Расчет внутренних химических сдвигов для насыщенных углеводородов и магнитная анизотропия связей $C-C$ и $C-H$	128
4.4.3. Химические сдвиги для соединений типа $AlkX$ и магнитная анизотропия связи $C-X$	129
4.4.4. Разность химических сдвигов F^{19} для перфторциклогексана	131
4.5. Химические сдвиги протонов в ароматических молекулах	132
4.5.1. Полициклические ароматические углеводороды	133
4.5.2. Гетероциклические ароматические молекулы	138
4.5.3. Азулен	139
4.5.4. Порфирины	139

4.5.5. Химический сдвиг и плотность заряда в ароматических молекулах	141
4.6. Расчет химических сдвигов для ядер фтора	143
4.6.1. Химические сдвиги для фторбензолов	145
4.7. Расчеты химического сдвига для других ядер	148
Литература	148

Глава 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНСТАНТ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ

5.1. Молекула HD	151
5.2. Метан	153
5.3. Этан, этилен и их производные	156
5.3.1. Константы вицинального взаимодействия	156
5.3.2. Константы геминального взаимодействия	160
5.3.3. Относительные знаки геминальных и вицинальных констант взаимодействия протонов	162
5.4. Константы взаимодействия между протонами, разделенными четырьмя σ -связями	164
5.5. Константы дальнего взаимодействия между протонами в ненасыщенных соединениях	165
5.6. Ароматические углеводороды	170
5.7. Аммиак	172
5.8. Алифатические и ароматические фторуглероды	173
5.8.1. Фторэтилены	175
5.8.2. Ароматические фторуглероды	176
5.8.3. Фторалкилы	178
5.9. Константы взаимодействия	181
Литература	186

Глава 6. СПЕКТРОМЕТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

6.1. Блок-схема спектрометра	189
6.2. Магнит	189
6.2.1. Стабилизация магнитного поля	192
6.2.2. Циклирование электромагнитов	193
6.2.3. Вращение образца	195
6.3. Датчики сигналов ЯМР	197
6.3.1. Датчик со скрещенными катушками	197
6.3.2. Датчик с одной катушкой (мостовая схема)	205
6.4. Модуляция магнитного поля	209
6.5. Радиочастотный генератор и приемник	214
6.5.1. Радиочастотное поле и его измерение	217
6.5.2. Приемник	219
6.6. Измерение интенсивности сигналов ЯМР и количественный анализ	220
6.7. Калибровка спектров методом боковых сигналов	222
6.8. Двойной резонанс	225
6.9. Спектрометры ЯМР, выпускаемые промышленностью	232
Литература	238

Глава 7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

7.1. Приготовление образца	241
7.1.1. Газы	241
7.1.2. Жидкости	242
7.1.3. Влияние примесей	244

7.2. Эталонные соединения	245
7.2.1. Внешние эталоны	245
7.2.2. Внутренние эталоны	248
7.2.3. Тетраметилсилан как эталонное вещество для всех ядер . . .	251
7.2.4. Взаимное преобразование систем отсчета химических сдвигов	251
7.3. Ампулы для образцов	252
7.3.1. Коаксиальные ампулы	252
7.3.2. Сферические ампулы	252
7.3.3. Ампулы с большим коэффициентом заполнения	253
7.3.4. Ампулы с малым объемом	253
7.3.5. Ампулы для измерений при различных температурах	255
7.3.6. Герметизация ампул	255
7.4. Регистрация спектра	255
7.4.1. Однородность постоянного магнитного поля	256
7.4.2. Калибровка спектров	257
7.4.3. Упрощение спектров	260
7.4.4. Оформление спектральных данных	260
Литература	260
 Глава 8. АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ	 262
8.1. Введение	262
8.2. Обозначения	264
8.2.1. Эквивалентные ядра	266
8.2.2. Эквивалентность, обусловленная конформационными переходами	267
8.3. Квантовомеханическое представление	268
8.4. Факторизация векового уравнения	271
8.5. Гамильтониан	271
8.6. Спиновый угловой момент	272
8.7. Базисные мультипликативные функции	278
8.8. Базисные функции симметрии	279
8.9. Построение базисных функций симметрии	280
8.10. Вычисление матричных элементов гамильтониана	285
8.11. Интенсивности переходов	286
8.12. Эквивалентные ядра	287
8.13. Анализ спектров, характеризуемых одной константой взаимодействия	290
8.13.1. Система АВ	290
8.13.2. Трехспиновая система АВ ₂	298
8.13.3. Четырехспиновая система АВ ₃	306
8.13.4. Пятиспиновая система АВ ₄	312
8.13.5. Общие свойства спектра типа АВ _n	317
8.13.6. Общие свойства спектра А _p В _n	323
8.13.7. Четырехспиновая система А ₂ Х ₂	325
8.13.8. Четырехспиновая система А ₂ В ₂	326
8.13.9. Пятиспиновая система А ₃ В ₂	328
8.14. Спектры, характеризуемые двумя константами спин-спинового взаимодействия	334
8.15. Спектры, характеризуемые тремя константами спин-спинового взаимодействия	334
8.15.1. Трехспиновая система АВХ	334
8.15.2. Система А _n ВХ _p	340
8.15.3. Шестиспиновая система А ₃ В ₂ Х	347
8.15.4. Трехспиновая система АВС	349
8.15.5. Четырехспиновая система АВХ ₂	364
8.15.6. Четырехспиновая система АВС ₂	368
8.15.7. Шестиспиновая система А ₃ В ₂ С	368

8.16. Спектры, характеризуемые четырьмя константами спин-спинового взаимодействия	371
8.16.1. Четырехспиновая система $AA'XX'$	371
8.16.2. Четырехспиновая система $AA'BB'$	376
8.17. Спектры, характеризуемые шестью константами спин-спинового взаимодействия	392
8.17.1. Пятиспиновая система $AA'BB'X$	392
8.17.2. Четырехспиновая система $ABCX$	401
8.17.3. Четырехспиновая система $ABCD$	404
8.18. Другие методы анализа спектров	408
8.18.1. Теория возмущений	408
8.18.2. Моменты спектров	410
8.18.3. Прямой метод расчета спектров	414
8.19. Вспомогательные методы анализа спектров	420
8.19.1. Изменение магнитного поля или изменение растворителя	420
8.19.2. Изотопное замещение	422
8.19.3. Расчет спектров с помощью электронных вычислительных машин	428
8.19.4. Двухквантовые переходы	429
8.19.5. Двойной резонанс	432
Литература	451

Глава 9. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛ НА СПЕКТРЫ ЯМР 456

9.1. Теоретическое рассмотрение	456
9.1.1. Введение	456
9.1.2. Обмен между двумя различными химическими окружениями	459
9.1.3. Влияние обмена на спиновые мультиплеты	462
9.1.4. Эксперименты с быстрым прохождением	470
9.1.5. Двойной резонанс	474
9.2. Реакции электронного обмена	475
9.3. Реакции обмена ионов и групп	479
9.3.1. Реакции протолиза	479
9.3.2. Растворы сильных электролитов	483
9.3.3. Образование комплексов	490
9.3.4. Различные реакции переноса атомов и групп	499
9.4. Водородная связь	503
9.4.1. Введение	503
9.4.2. Природа водородной связи	504
9.4.3. Происхождение химических сдвигов, обусловленных водородной связью	506
9.4.4. Интерпретация данных ЯМР	508
9.4.5. Кето-енольная таутомерия	517
9.5. Заторможенное внутреннее вращение	519
9.5.1. Связь $N-N$	519
9.5.2. Связь $C-N$	521
9.5.3. Связь $N-O$	524
9.5.4. Связь $S-S$	526
9.5.5. Связь $C-C$	526
9.5.6. Связь $C-P$	538
9.5.7. Природа барьера внутреннего вращения	538
9.6. Инверсия соединений азота	539
9.7. Конформации насыщенных циклических соединений	540
9.7.1. Общее рассмотрение	540
9.7.2. Насыщенные конденсированные циклические соединения	544
Литература	546

Приложения

Приложение	I	556
Приложение	II	565
Приложение	III	574
Приложение	IV	587
Приложение	V	590
Приложение	VI	595
Приложение	VII	603
Приложение	VIII	606
Приложение	IX	615
Предметный указатель		619

*Дж. Эмсли, Дж. Финей,
Л. Сатклиф*

СПЕКТРОСКОПИЯ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА ВЫСОКОГО
РАЗРЕШЕНИЯ

т. 1

Редактор *И. С. Беленькая*
Художник *Л. Г. Ларский*
Художественный редактор *Н. А. Фильчагина*
Технический редактор *А. Г. Резоухова*

Сдано в производство 22/IX 1967 г.
Подписано к печати 27/II 1968 г.
Бумага тип. № 1 70 × 108¹/₁₆ = 19,75 бум. л.
55,3 усл. печ. л.

Уч.-изд. л. 52,82. Изд. № 3/3930

Цена 4 р. Зак. 1238

Тем. план 1968 г. Изд.-ва «Мир» пор. № 124

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16
Главполиграфпрома Комитета
по печати при Совете
Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9.