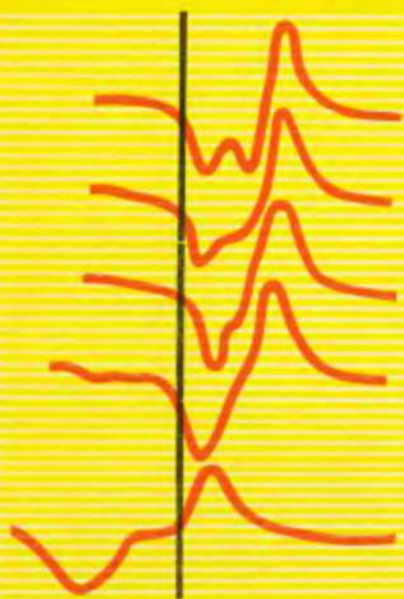


С.П. Габуда Р.Н. Плетнев  
М.А. Федотов

# ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



·Наука·



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Институт химии

С.П. Габуда Р.Н. Плетнев  
М.А. Федотов

# ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Ответственный редактор  
доктор химических наук,  
профессор В. А. ГУБАНОВ



МОСКВА "НАУКА" 1988

*Губанову Владимиру  
Владимиру Александровичу  
с благодарностью  
Р. Плетнев*

Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии/С.П. Габу-  
да, Р.Н. Плетнев, М.А. Федотов. — М.: Наука, 1988. — 216 с. —  
ISBN 5-02-001489-3

В монографии изложены основы применения метода ЯМР в неорганической химии. Приведены результаты исследования природы химической связи, структурных превращений, дефектов в твердом теле, химических реакций и др. Показано, как можно использовать метод ЯМР для построения диаграмм состояния и фазового анализа систем. Отмечены отличительные особенности ЯМР в жидкой фазе в растворах неорганических веществ.

Для специалистов в области физической и неорганической химии, использующих в своей работе методы магнитной радиоспектроскопии.

Табл. 67. Ил. 69. Библиогр.: 736 назв.

Рецензенты:

доктор технических наук *С.И. Алямовский*,

доктор химических наук *В.Ф. Чуваев*

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) как один из наиболее тонких физических методов исследования вещества нашел применение в различных областях науки. Использование этого метода при решении проблем неорганической химии открывает большие возможности, однако объем проводимых в настоящее время исследований в данной области пока представляется недостаточным. В последнее десятилетие прогресс в области направленного синтеза новых материалов, как органических, так и неорганических, а также развитие работ по обеспечению элементной базы электронной промышленности целиком базируются на достижениях технологии неорганических веществ — сверхчистых материалов, в том числе металлов, диэлектриков и полупроводников. Однако использование при этом метода магнитного резонанса пока не идет ни в какое сравнение с масштабами его применения, например, в биохимии и органической химии. Между тем чувствительность ЯМР к влиянию примесей (спин-решеточная релаксация), дефектов решетки (квадрупольные эффекты) или характеру химической связи (химические сдвиги ЯМР и сверхтонкие взаимодействия) позволяет рассматривать ЯМР в качестве важнейшего метода получения фундаментальной информации о веществе. К этому следует добавить возможности изучения структурных особенностей в твердой фазе веществ (как кристаллических, так и аморфных), а также традиционные методы изучения строения неорганических комплексов в жидкой фазе, включая явление сольватации.

Цель публикации настоящей книги — привлечь внимание к данной области экспериментального исследования и ее проблемам, на конкретных примерах и результатах показать возможности метода ЯМР в решении задач неорганической химии.

Во введении кратко перечислены основные взаимодействия и упомянуты некоторые особенности наблюдения явления ЯМР. Первая, вторая и третья главы посвящены изложению данных, относящихся к твердым телам, четвертая глава\* — к жидкостям.

В предлагаемой монографии наряду с классическими проблемами анализа структуры веществ на основе данных о форме и ширине линий ЯМР рассмотрены некоторые новые результаты в области изучения химической

---

\* Материал главы 4 в значительной мере нашел отражение в опубликованной монографии одного из авторов (Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1986. 199 с.). В настоящем издании глава дополнена новыми материалами.

связи, внутренней подвижности в твердом теле, в области исследования структуры комплексов переходных и непереходных элементов в растворах и др. Рассмотренные вопросы, естественно, не исчерпывают всего объема возможностей ЯМР в неорганической химии и, конечно, в первую очередь отражают личные вкусы авторов. Но мы надеемся, что она стимулирует дальнейшие исследования явления ЯМР.

Авторы благодарны А.В. Дмитриеву за помощь при написании книги, В.А. Губанову – за обсуждение и полезные советы.

*С.П. Габуда, Р.Н. Плетнев, М.А. Федотов*

## ВВЕДЕНИЕ

Ядра большинства изотопов обладают отличными от нуля механическими моментами. Если ядро поместить во внешнее магнитное поле осевой симметрии, вектор полного механического момента не остается постоянным, не изменяются лишь его длина и величина проекции  $P_z$  на направленные оси  $z$  поля:  $P_z = \hbar m$ , где  $\hbar = h/2\pi$  — постоянная Планка,  $m$  — магнитное квантовое число, принимающее значения  $I, (I - 1), \dots, -I$  ( $I$  — спин ядра). Магнитный момент ядра равен нулю, когда  $I = 0$ ; если же  $I \neq 0$ , то вектор магнитного момента параллелен вектору механического момента. Максимальные величины проекций  $(P_z)_{\max} \equiv P$  и  $(\mu_z)_{\max} \equiv \mu$  принято называть соответственно механическим и магнитным моментами. Они связаны между собой:

$$\mu = \gamma P = \gamma (\hbar I),$$

где  $\gamma$  — гидромагнитное отношение.

Явление ЯМР состоит в поглощении и излучении квантов энергии переменного электромагнитного поля системой ядер, находящихся во внешнем магнитном поле  $H_0$ . Частота приложенного электромагнитного поля должна удовлетворять соотношению

$$h\nu_0 = \mu H_0 / I.$$

Используя гидромагнитное отношение, можно записать условие резонанса в несколько ином виде:

$$\nu_0 = (\gamma/2\pi) H_0.$$

В соответствии с этим условием поглощение энергии электромагнитного излучения происходит при строго фиксированной частоте, т.е. сигналы ЯМР должны быть бесконечно узкими и их положение должно определяться только величиной  $\gamma$ . В действительности имеется много причин, обуславливающих уширение и сдвиг резонансных линий. Назовем некоторые из этих причин.

Существует взаимодействие ядерных магнитных моментов с веществом, содержащим эти магнитные моменты. Такое взаимодействие приводит к установлению термического равновесия между магнитными ядрами и окружающими их частицами, в результате чего температуры системы ядерных спинов и окружающей среды выравниваются. Процесс установления термического равновесия называется спин-решеточной релаксацией. Под "решеткой" понимают все немагнитные степени свободы. Тепловое равновесие системы ядерных спинов с другими степенями свободы (т.е. с "решеткой") может осуществляться посредством имеющихся локаль-

ных магнитных и (для ядер с  $I > 1/2$ ) электрических полей. Скорость установления теплового равновесия определяется временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

Другим источником уширения резонансных линий в твердых телах является диполь-дипольное взаимодействие моментов ядер. Уширение определяется величинами магнитных моментов, геометрией расположения ядер по образцу и их распределением по энергетическим уровням. Равновесие в системе ядерных спинов устанавливается за время спин-спиновой релаксации  $T_2$ .

Ядра со спином  $I \geq 1$  наряду с магнитным дипольным моментом обладают электрическим квадрупольным моментом  $Q$ , взаимодействие которого с градиентом электрического поля  $q$  на ядре приводит к появлению квадрупольных эффектов в спектрах ЯМР.

Магнитное поле  $H$ , действующее на ядро, несколько отличается от внешнего  $H_0$  из-за влияния электронной оболочки:

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

где  $\sigma$  — постоянная (в случае твердого тела  $\sigma$  — тензор второго ранга) экранирования, зависящая от типа электронного окружения. Смещение сигнала из-за различия в величинах  $\sigma$  называется химическим сдвигом (ХС).

В спектрах ЯМР многих жидкостей наблюдается мультиплетная структура, обусловленная косвенным спин-спиновым взаимодействием ядер через электроны химических связей:

$$\hat{H} = J_{12} \hat{I}(1) \hat{I}(2),$$

где  $J_{12}$  — константа спин-спинового взаимодействия (КССВ).

Эксперимент в методе ЯМР сводится к нахождению условий резонанса и определению количества поглощенной энергии спиновой системой, динамических характеристик и параметров различных взаимодействий. По способу нахождения условий резонанса спектрометры делятся на стационарные и импульсные. В стационарных спектрометрах условия резонанса находят, медленно изменяя один параметр ( $\nu_0$  или  $H_0$ ) при фиксированном другом. В импульсных спектрометрах при постоянном  $H_0$  облучают образец коротким высокочастотным импульсом длительностью  $\tau$  с частотой  $\nu_0$ , т.е. спектром частот, основная мощность которого находится в полосе частот от  $\nu_0 - 1/2\tau$  до  $\nu_0 + 1/2\tau$ . В этой полосе возбуждаются все ядра, дающие соответствующий отклик.

Из-за неоднородности магнитного поля спектрометра сигнал ЯМР от разных участков образца имеет разную частоту. Сумма этих сигналов дает уширенную линию ЯМР (так называемое неоднородное уширение). При узких линиях ЯМР (как, например, в жидкостях) повышение однородности поля  $H_0$  (улучшение разрешения) увеличивает отношение сигнал/шум и возможности наблюдения малых изменений ХС и малых  $J$ . Для наблюдения без искажения линий с  $\Delta\nu = 0,1$  Гц при  $\nu_0 = 10^8$  Гц неоднородность поля  $H_0$  должна быть менее  $10^{-9}$ . В ПМР для точного отсчета ХС в раствор вводят внутренний эталон (чаще тетраметилсилан (ТМС)) и ХС отсчитывают от его линии, автоматически исключая влияние восприимчивости образца. В неорганических жидкостях и растворах для большинства ядер применение внутренних эталонов невозможно, и ХС отсчитывают от внеш-



них эталонов. Учитывая большие, чем у протонов, диапазоны ХС других ядер и то, что погрешности измерения ХС до недавнего времени были довольно велики, поправок на восприимчивость обычно не вводили. Возможность в импульсных спектрах отсчета ХС точнее 0,1 м.д., вовлечение в практику ЯМР многих ядер с узкими линиями ЯМР и использование криомагнитов делают учет поправок более актуальным.

Согласно рекомендациям ИЮПАК, ХС принято отсчитывать в шкале  $\delta$ , для которой сдвиги в сторону слабого поля (высокой частоты) считают положительными. Такая шкала использовалась и ранее в ПМР, для которой за нуль был принят ХС тетраметилсилана. Для других ядер ранее использовались шкалы, в которых сдвиги от эталона в сторону высокого поля считались положительными. Такие же знаки ХС приняты в шкале  $\sigma$ , соответствующей экранированию ядра.

Широкое использование внешних эталонов и измерения на "слабых" ядрах, для которых накопление сигнала эталона также является длительной процедурой, привело к тому, что для определения положения линий ЯМР указывается величина  $\Xi$  — частота сигнала данного образца в поле, в котором частота ПМР тетраметилсилана равна 100 МГц. Иногда ХС отсчитывают от некоторой величины  $\Xi = A$ . Выражая ХС в виде  $\Xi$  или относительно  $\Xi = A$ , следует использовать точную частоту спектрометра, которая может на сотни м.д. отличаться от частоты, указанной в названии спектрометра.

В твердых телах для ядер со спином  $I = 1/2$  преобладающим является диполь-дипольное взаимодействие. Если при этом они образуют сравнительно изолированные простые группировки (например, двух- или трехспиновые системы), то анализ такого рода систем обычно не представляет труда как в случае монокристаллов, так и поликристаллов (см. гл. 2). По угловой зависимости положения линий ЯМР монокристалла или изучая форму линии поликристалла можно получить сведения о взаимном расположении магнитных ядер. Анализ спектров ЯМР для многоспиновых систем затруднен из-за недостаточного разрешения линий в спектрах и сложности расчета. В этой ситуации основную информацию получают из величин моментов  $S_n$  резонансной кривой  $F(h)$ , т.е. зависимости поглощения от напряженности магнитного поля (или от  $h = H - H_0$ )

$$S_n = \int h^n F(h) dh.$$

Экспериментально чаще регистрируют не  $F(h)$ , а первую производную  $F'(h)$ , поэтому

$$S_n = \frac{1}{n+1} [\int h^{n+1} F'(h) dh / h F'(h) dh],$$

где знаменатель внутри квадратных скобок представляет собой нормировочный множитель — площадь под кривой  $F(h)$ .

Квадрупольные эффекты проявляются в веществах, в которых ядра со спином  $I \geq 1$  взаимодействуют с ненулевым градиентом электрического поля (ГЭП). Для построения тензора ГЭП в месте локализации ядра в структуре монокристалла обычно используется метод, предложенный в [1]. Если в спектрах ЯМР дополнительно наблюдаются эффекты хими-

ческого сдвига, соизмеримые с квадрупольными, в случае монокристалла можно применить методику, предложенную в [2]. Одновременно влияние квадрупольных и магнитных взаимодействий на спектры ЯМР поликристалла рассмотрено, например, в работе [3].

Многие особенности эксперимента ЯМР подробно обсуждены в различных монографиях и обзорах (например, [4–7]).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Volkoff G.M. // *Canad. J. Phys.* 1953. Vol. 31. P. 820–836.
2. Матяш И.В., Литовченко А.С., Багмут Н.Н., Прошко В.В. Радиоспектроскопия полевых шпатов. Киев: Наук. думка, 1981. 112 с.
3. Vaughter J.P., Taylor P.C., Oja T., Bray I. // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50. P. 4914–4925.
4. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ЯМР высокого разрешения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 592 с.
5. Ebert I., Seifert G. *Kernresonanz im Festkörper*. Leipzig: Akad. Verl., 1966. 410 S.
6. Леше А. Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 550 с.
7. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1986. 199 с.

## 1.1. ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

Одной из наиболее важных характеристик ЯМР является химический сдвиг. Определение химических сдвигов ЯМР осуществляется путем записи спектров изучаемого вещества и эталона. Химическим сдвигом  $\delta_{12}$  называется отношение

$$\delta_{12} = (\nu_1 - \nu_2)/\nu_1,$$

где  $\nu_1$  — частота ЯМР данного ядра в эталоне;  $\nu_2$  — частота ЯМР того же ядра в исследуемом веществе при одном и том же значении внешнего поля  $H$ . Поскольку частота ЯМР пропорциональна внешнему магнитному полю, то

$$\delta_{12} = (H_1 - H_2)/H_1.$$

Знак сдвига вещества 2 относительно эталона 1 считается положительным, когда  $H_2 < H_1$ , т.е. когда сигнал ЯМР вещества оказывается в более слабом поле, чем сигнал ЯМР эталона.

Наряду с практически используемым понятием химического сдвига широко используется понятие магнитного экранирования, обозначаемого обычно знаком  $\sigma$ . Экранированием называют химический сдвиг относительно особого эталона — либо "голых" ядер, лишенных электронных оболочек, либо ионов или атомов с заполненными электронными оболочками.

## 1.1.1. Молекулы в магнитном поле.

## Орбитальный парамагнетизм

Согласно законам квантовой механики электрон в состоянии  $\psi$  характеризуется вероятностью распределения

$$\rho(r) = \psi^* \psi. \quad (1.1)$$

В отсутствие магнитного поля плотность электронного тока задается выражением

$$\vec{j} = \frac{e\hbar i}{2mc} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*), \quad (1.2)$$

которое соответствует классическому  $\vec{j} = -(e/c) \rho \vec{v}$ . Для любых замкнутых электронных оболочек в отсутствие магнитного поля этот ток равен нулю.

Постоянное магнитное поле  $\vec{H}$  наводит в атомах и молекулах токи. Орбитальный парамагнетизм молекул связан с тем, что в магнитном поле

волновая функция электрона изменяется и удовлетворяет модифицированному уравнению Шредингера

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \psi + \left( \frac{e}{mc} \vec{A} \vec{p} + \frac{e^2}{2m^2 c^2} A^2 \right) \psi = E \psi, \quad (1.3)$$

где  $\vec{p}$  – импульс электрона, определяемый оператором  $-e\hbar\vec{\nabla}$ , и  $\vec{A}$  – магнитный векторный потенциал поля  $\vec{H}$ :

$$\vec{A} = 1/2 (\vec{H} \times \vec{r}). \quad (1.4)$$

Если поле слабое, то можно пренебречь малым слагаемым с  $A^2$ , а гамильтониан электрона определить в первом порядке теории возмущений:

$$\frac{e}{mc} \vec{A} \vec{p} = \frac{e}{2mc} [(\vec{H} \times \vec{r}) \vec{p}] = \frac{e}{2mc} [\vec{H} (\vec{r} \times \vec{p})] = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{H} \vec{L}, \quad (1.5)$$

где  $\vec{L}\hbar = \vec{r} \times \vec{p}$  – орбитальный момент и  $(e\hbar/2mc)$  – магнетон Бора, обычно обозначаемый  $\beta$ .

Формула (1.5) описывает энергию взаимодействия между орбитальным магнитным моментом электрона и внешним полем  $\vec{H}$ . Принимая направления этого поля за  $z$  и заменяя  $\vec{H}\vec{L}$  на  $H L_z$ , запишем возмущенную волновую функцию в форме

$$\psi = \psi_0 - \beta H \sum_n \frac{\langle n | L_z | 0 \rangle}{E_n - E_0} \psi_n. \quad (1.6)$$

Здесь  $\psi_n$  и  $E_n$  – собственные функции и собственные значения уравнения Шредингера в отсутствие магнитного поля, индексы 0 и  $n$  нумеруют основное и возбужденное состояния.

### 1.1.2. Формула Рэмзи

Возмущенная волновая функция (1.6) изменяет плотность тока. Это изменение будем называть парамагнитным током. Рассмотрим вначале магнитное поле  $\vec{H}$ , созданное индуцированными токами. Для упрощения воспользуемся классическим рассмотрением. Поле, созданное электроном, движущимся со скоростью  $\vec{V}$ , равно в точке  $\vec{r}$

$$\vec{H} = -\left(\frac{e}{c}\right) \frac{\vec{r} \times \vec{V}}{r^3} = -\left(\frac{e}{mc}\right) \frac{\vec{r} \times [\vec{p} \times (e/c)\vec{A}]}{r^3}. \quad (1.7)$$

Если теперь заменим  $\vec{r} \times \vec{p}$  на  $\vec{L}\hbar$ , а  $\vec{A}$  на  $\frac{1}{2} (\vec{H} \times \vec{r})$ , то получим

$$\vec{H} = -\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right) \frac{2\vec{L}}{r^3} - \left(\frac{e^2}{2mc}\right) \frac{\vec{r} \times (\vec{H} \times \vec{r})}{r^3}. \quad (1.8)$$

Классическое выражение (1.8) должно быть заменено квантовомеханическим средним по всем возмущенным состояниям  $\psi$ . Составляющая  $\vec{H}$  вдоль оси  $z$  равна

$$H_z = -\sigma_{zz} H = -\frac{e\hbar}{2mc} \left\langle \psi \left| \frac{2L_z}{r^3} \right| \psi \right\rangle - \left( \frac{e^2}{2mc^2} \right) H \left\langle \psi \left| \frac{x^2 + y^2}{r^3} \right| \psi \right\rangle. \quad (1.9)$$

Подставляя волновую функцию (1.6) и учитывая члены первого порядка относительно поля, получим

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0 \left| \frac{x^2 + y^2}{r^3} \right| 0 \right\rangle - \left( \frac{e\hbar}{2mc} \right)^2 \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | L_z | n \rangle \langle n | \frac{2L_z}{r^3} | 0 \rangle}{E_n - E_0} + \frac{\langle 0 | \frac{2L_z}{r^3} | n \rangle \langle n | L_z | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\}. \quad (1.10)$$

Формула (1.10) впервые получена в работе [1] и называется формулой Рэмзи. Величины  $L_z$  и  $(x^2 + y^2)/r^3$  должны быть просуммированы по всем электронам. Другие компоненты экранирования  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  определяются аналогичными уравнениями.

### 1.1.3. Диамагнитная составляющая экранирования

Первое слагаемое в (1.10) обычно называют диамагнитным, второе — парамагнитным, и в соответствии с этим формулу (1.10) можно представить схематически в виде

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p. \quad (1.11)$$

Удобство разделения (1.11) связано с определенными физическими различиями двух составляющих экранирования. Как следует из (1.2), ток пропорционален скорости электрона, которая в отсутствие поля равна  $\vec{p}/m$ , в магнитном же поле это выражение заменяется на

$$\vec{v} = \frac{1}{m} \left( \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right). \quad (1.12)$$

В соответствии с этим формула для плотности тока при наличии поля принимает вид

$$\vec{j} = \frac{e\hbar i}{2mc} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^2}{mc^2} \vec{A} \psi^* \psi. \quad (1.13)$$

Второе слагаемое в формуле (1.13) описывает индуцированный в молекуле ток, величина которого равна

$$\vec{j}_d = - \frac{e^2}{2mc^2} \psi^* \psi [\vec{H} \times \vec{r}], \quad (1.14)$$

причем этот ток не равен нулю даже для волновых функций основного состояния. Этот ток соответствует свободной прецессии всего электронного облака вокруг направления поля и называется диамагнитным током.

Используя первое слагаемое (1.10), можно вычислить вклад диамагнитного тока в экранирование. Изотропная константа экранирования определяется для аксиальной симметрии  $\sigma = \frac{2}{3} \sigma_{zz}$ . Используя явные выражения для волновых функций, первый член (1.10) можно переписать в виде [2]

$$\sigma_d = \frac{e^2}{2mc^2} \sum \langle r_i^{-1} \rangle, \quad (1.15)$$

где  $r_i$  — расстояние  $i$ -го электрона от ядра, усредняемое по многоэлектронной волновой функции основного состояния  $\psi_0$ . Из (1.15) видно, что величина  $\sigma_d$  растет с увеличением числа электронов.

#### 1.1.4. Парамагнитная составляющая химического сдвига

Происхождение второго слагаемого химического сдвига  $\sigma_p$  по формуле Рэмзи связывается с влиянием возбужденных молекулярных орбиталей  $\psi_n$ . В отсутствие магнитного поля точные собственные функции уравнения Шредингера  $\psi_n$  ортогональны. Возмущенные же волновые функции описывают иную ситуацию, в которой новые состояния представляют собой линейную комбинацию всех исходных невозмущенных волновых функций — основной и возбужденных. Такая ситуация описывается как "частичное размораживание" орбитального момента. При этом смешанная (возбужденная) волновая функция описывает некоторое орбитальное движение электрона (или орбитальный ток).

Указанные токи можно видеть при несколько ином представлении уравнения Рэмзи. Перепишем второе слагаемое формулы (1.10) в виде (с учетом определения знака экранирования в подразделе 1.1 считаем сдвиги в слабое поле положительными)

$$\sigma_p = \frac{8}{3} \beta^2 \langle r^{-3} \rangle \sum \sum (E_j - E_k)^{-1} R^A(jk) R(jk), \quad (1.16)$$

где  $j = 1, 2, \dots$  — номера всех заполненных орбиталей и  $k = N+1, N+2, \dots$  — номера незаселенных орбиталей;  $(E_j - E_k)$  — энергия одноэлектронного возбуждения  $j \rightarrow k$ . Множитель  $(E_j - E_k)^{-1} R(jk)$  описывает влияние внешнего поля на электронную систему, в частности вклад смещения состояний  $j$  и  $k$  в орбитальный ток. Множитель  $\langle r^{-3} \rangle R^A(jk)$  определяет влияние этого конкретного слагаемого орбитального тока на возникновение дополнительного (наведенного) магнитного поля в месте расположения ядра А. Векторы  $\vec{R}$  и  $\vec{R}^A$  можно определить соотношениями [3]

$$\vec{R}^A(jk) = \vec{a}_j^A \times \vec{a}_k^A; \quad \vec{R}(jk) = \sum_k \vec{R}^A(jk) \quad (1.17)$$

(при этом пренебрегают эффектами перекрытия орбиталей и вкладами высоколежащих состояний). В формулах (1.17)  $\vec{a}_j^A$  — векторы, образующиеся из коэффициентов валентной орбитали атома А в молекулярной орбитали  $j$ ,  $\vec{a}_k^A$  — аналогичный вектор для молекулярной орбитали  $k$ . Суммирование производится по всем атомам молекулы.

Отсюда видно, что основной вклад в  $\sigma_p$  дают орбитали, находящиеся вблизи потолка валентной зоны. Именно для них значения энергий  $E_j - E_k$  минимальны, а соответствующие орбитальные токи максимальны. Для простых молекул удается найти точный вид всех составляющих  $\sigma_p$ .

#### 1.1.5. Двухатомные молекулы

Рассмотрим двухатомную молекулу типа АВ. Ее волновые функции — молекулярные орбитали в приближении МО ЛКАО (рис. 1.1) — представляют собой набор ортогональных связующих и разрыхляющих состояний

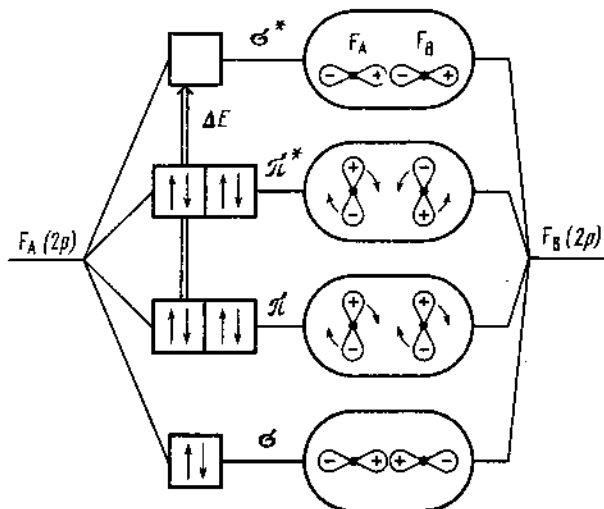


Рис. 1.1. Схема уровней энергии и молекулярные орбитали молекулы фтора

Вертикальная стрелка связывает два наиболее близких по энергии состояния, смешивающиеся под влиянием оператора момента импульса. Результат действия оператора на орбитали условно показан круговыми стрелками

$\sigma$ - и  $\pi$ -типа. Если атомными орбиталями атомов А и В являются  $p$ -орбитали, то разрыхляющая  $\sigma$ -орбиталь молекулы имеет вид

$$\psi^0(\sigma_z^*) = (1 - a^2)^{1/2} p_z(A) + a p_z(B), \quad (1.18)$$

где  $a$  – константа. Это состояние для молекул типа АВ, как правило, является незаселенным.

С состоянием  $\psi^0(\sigma_z^*)$  могут смешиваться под влиянием магнитного поля заполненные  $\pi$ -состояния (выписываем только  $\pi_x$ -состояния)

$$\psi^0(\pi_x) = b p_x(A) + (1 - b^2)^{1/2} p_x(B),$$

$$\psi^0(\pi_x^*) = (1 - b^2)^{1/2} p_x(A) - b p_x(B), \quad (1.19)$$

где  $b$  – константа. Энергии возбуждения в состояние  $\psi(\sigma_z^*)$  для этих двух состояний равны  $\Delta E(\pi \rightarrow \sigma^*)$  и  $\Delta E(\pi^* \rightarrow \sigma)$ . Подставляя все коэффициенты в формулу (1.16), получим

$$\sigma_p = -\frac{8}{3} \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_p \left[ \frac{f(1 - a^2 b^2)}{\Delta E(\pi \rightarrow \sigma^*)} + \frac{g(1 - a^2) - b^2}{\Delta E(\pi^* \rightarrow \sigma)} \right], \quad (1.20)$$

где

$$f(x^2, y^2) = xy [xy + (1 - x^2)^{1/2} (1 - y^2)^{1/2}], \quad (1.21a)$$

$$g(x^2, y^2) = xy [xy - (1 - x^2)^{1/2} (1 - y^2)^{1/2}]. \quad (1.21б)$$

Как полученные формулы описывают реальные значения экранирования? Для молекулы фтора, для которого коэффициенты  $a^2 = b^2 = 1$ ,  $g = 0$ ,

уравнение (1.20) принимает упрощенную форму:

$$\sigma_p(F_2) = \frac{8e^2 \hbar^2}{3m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{pF} \Delta E^{-1} (\pi \rightarrow \sigma^*), \quad (1.22)$$

где  $\langle r^{-3} \rangle_{pF}$  — величина, обратная кубу среднего расстояния  $2p$ -электрона фтора от ядра. Величина  $\langle r^{-3} \rangle_{pF}$  оценивалась равной  $44 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$ . Отсюда, подставляя значения фундаментальных констант, можно получить

$$\sigma_p(F_2) = 51/\Delta E, \quad (1.22a)$$

где  $\Delta E$  — энергия одноэлектронного возбуждения из связывающего  $\pi$ -состояния в разрыхляющее  $\sigma^*$ -состояние, выраженная в  $\text{см}^{-1}$ .

Формула (1.22), полученная Сайкой и Сликстером [4], может использоваться только для качественных оценок, поскольку приближение ЛКАО обладает известными недостатками. Кроме того, недостаточно точно известно и значение  $\Delta E$  из-за перекрывающего влияния других, близких по частоте переходов. В частности, для  $F_2$  значение  $\Delta E \approx 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , отсюда по формуле (1.22a)  $\sigma_p^{\text{теор}}(F_2) \approx 2500$  м.д. Это расчетное значение более чем в 3 раза превосходит экспериментальное значение  $\sigma^{\text{эксп}}(F_2) = 715 \pm 40$  м.д., но согласуется с ним по знаку. Можно полагать, что современные методы расчета позволяют точнее подойти к расчету  $\sigma_p(F_2)$ .

В общем случае для гетероатомных молекул АВ с заполненными разрыхляющими  $\pi^*$ -орбиталями второе слагаемое в выражении (1.21б) не равно нулю. Однако, когда  $(1 - a^2) > 0,5$ , это выражение может принимать отрицательное значение, что свидетельствует (по формуле (1.20)) не об увеличении, а об уменьшении экранирования. Такой парадоксальный вывод впервые получен при анализе экранирования в ClF [3], для которого  $\sigma^{\text{эксп}}(\text{ClF}) = 120 \pm 40$  м.д. В отсутствие формулы (1.20) изменение знака  $\sigma$  для ClF невозможно объяснить (см. формулу (1.22a)).

Вычисления Корнузлла [3] показали, что второе слагаемое в (1.20) для ClF оказывается доминирующим, этим объясняется изменение знака  $\sigma$ .

### 1.1.6. Орбитальные токи в двухатомных молекулах

При интерпретации результатов измерений химических сдвигов должны учитываться два сорта эффектов: более грубые, связанные с возможным изменением знака  $g$ , и более тонкие, связанные с вариациями  $f$  и  $g$  из-за изменения характера связи. Без разделения этих эффектов и четкой классификации соединений невозможно вынесение обоснованных интерпретаций данных измерений химических сдвигов.

Для более четкого разделения указанных эффектов необходим анализ орбитальных токов в молекулах. Если магнитное поле направлено вдоль оси  $y$  (перпендикулярно связи АВ) двухатомной молекулы, то под влиянием оператора момента количества движения  $\hat{l}_y$  волновая функция  $\psi(\pi_x)$  переходит в другое состояние:

$$\hat{l}_y | \psi_0(\pi_x) \rangle = (1 - a^2)^{1/2} p_z(A) + a p_z(B) = \psi_0(\sigma_z^*).$$

Для получения этого выражения использовано так называемое правило



Таблица 1.1. Правила "умножения" для операторов орбитального момента и атомных  $p$ -орбиталей

Оператор	$p_x$	$p_y$	$p_z$
$\hat{l}_x$	0	$-p_z$	$p_y$
$\hat{l}_y$	$p_z$	0	$-p_x$
$\hat{l}_z$	$-p_y$	$p_x$	0

умножения:

$$\hat{l}_y |p_x\rangle = p_z.$$

В табл. 1.1 приведены все возможные варианты сочетаний операторов с волновыми функциями на основе  $p$ -орбиталей.

Таким образом, состояния  $\psi_0(\pi_x)$  и  $\psi_0(\pi_y)$ , ортогональные  $\psi_0(\sigma_z^*)$  в отсутствие магнитного поля, при наложении последнего могут смешиваться с разрыхляющим состоянием  $\psi^*(\sigma^*)$ . На схемах, представленных на рис. 1.1 и 1.2, показано, как необходимо перевести угловые части орбиталей для этого. Можно отметить, что характер перевода различен для  $\pi$ - и  $\sigma^*$ -орбиталей: для получения разрыхляющих  $\sigma^*$ -орбиталей в первом случае необходимо вращать орбитали в одну и ту же сторону, тогда как в другом случае — в противоположные. Поскольку с переводом угловых частей сопряжен орбитальный ток, можно дать качественную интерпретацию происхождения отрицательных знаков функции  $g(x^2, y^2)$ .

Изменение знака  $g$  легко связать с характером орбитальных токов в молекуле. Поскольку в целом магнитное поле возбуждает парамагнитный ток, можно ожидать, что для менее электроотрицательных атомов в молекуле внутриатомный ток тоже будет парамагнитным. На более электроотрицательных атомах направление этого тока будет совпадать с направлением общего тока для орбитальной циркуляции электронов в состоянии  $\psi(\pi)$ , но будет противоположным общему направлению циркуляции для электронов в состоянии  $\psi(\pi^*)$ , в соответствии с принципом Ле Шателье. Отсюда видно, что соединения с пустыми и заполненными  $\pi^*$ -орбиталями образуют пары, химические сдвиги электроотрицательных атомов в которых могут быть диаметрально противоположными (зеркальными).

Физическая причина обращения в нуль функции  $g(x^2, y^2)$  для  $F_2$  связана с симметрией молекулы. Действительно, схема МО и характер заполнения орбиталей для  $ClF$  и  $F_2$  идентичны, но симметрия молекулы  $F_2$ , в которой атомы тождественны, требует строго одинаковых, но противоположно направленных циркуляций орбитальных токов. Поскольку при этом на конкретном атоме знак циркуляции не определен, с одинаковой вероятностью могут реализоваться оба знака. Среднее значение тока в этом случае для орбиталей  $\psi(\pi^*)$  в молекуле  $F_2$  обязательно должно обращаться в нуль.

Предельным случаем двухатомных молекул является молекула  $HF$ , в которой в первом приближении нет молекулярных орбиталей, использующих атомные  $p$ -орбитали. Отсюда понятно, что величина  $\sigma_p(HF)$  не может быть достаточно большой:  $\sigma_{\text{эксп}}(HF) = 70$  мд. Малая величина экрани-

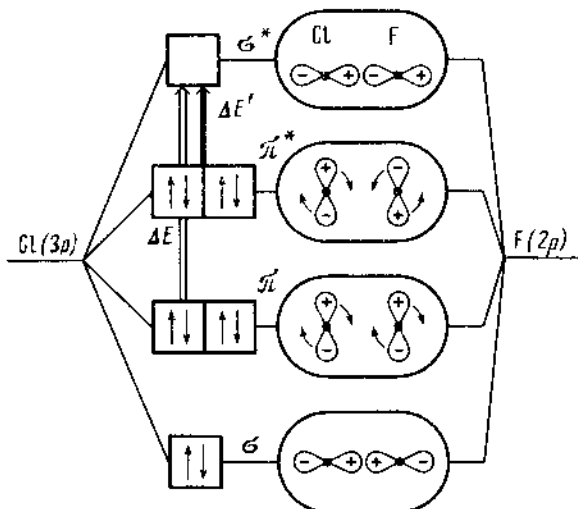


Рис. 1.2. Схема уровней энергии и молекулярные орбитали  $\text{SiF}$

Обозначения см. на рис. 1.1. Смещение состояний  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  в  $\text{SiF}$  возможно, так как для гетероатомных молекул отсутствует плоскость симметрии, перпендикулярная связи

рования указывает на то, что электронный ток в молекуле  $\text{HF}$  носит преимущественно диамагнитный характер.

Для многоатомных молекул можно выделять фрагменты типа  $\text{AB}$ , например фрагмент  $[\text{SiC}]$  в молекуле  $\text{O}_{12}\text{Si}_8\text{R}_8$ , где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  и т.д. Вариации химической связи  $\text{Si}-\text{C}$  в этих молекулах могут быть связаны с некоторым заселением  $\psi(\pi^*)$ -состояния двухатомного фрагмента, что находит подтверждение в зеркально симметричных сдвигах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  [5]. Учет разрыхляющих электронов позволяет качественно объяснить и другие особенности химических сдвигов. Например, химические сдвиги ЯМР  $^{19}\text{F}$  гексафторбензола и трифторуксусной кислоты составляют 582 и 500 м.д. в сторону сильного поля относительно  $\text{F}_2$ . Поскольку расстояния  $\text{C}-\text{F}$  в обоих соединениях почти совпадают, нельзя приписывать наблюдаемую разность изменению степени ионности связи. Вместе с тем очевидно, что характер заселенностей орбиталей фрагмента  $\text{C}-\text{F}$  в двух соединениях различен: в трифторуксусной кислоте заселены только связывающие  $\sigma$ - и  $\pi$ -состояния, тогда как в  $\text{C}_6\text{F}_6$  электроны ароматических групп могут частично заселять разрыхляющее  $\pi^*$ -состояние. Отсюда очевидно, что для  $\text{C}_6\text{F}_6$   $g(x^2, y^2) \neq 0$ , в отличие от трифторуксусной кислоты и всех алифатических соединений. Исходя из различия электроотрицательностей углерода и фтора, можно сказать, что по аналогии с  $\text{SiF}$  величина  $g$  для фтора отрицательна, это должно приводить к дополнительному сдвигу сигнала ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{C}_6\text{F}_6$  в сторону сильного поля по отношению к сигналу ЯМР  $^{19}\text{F}$  в трифторуксусной кислоте.

Особенности строения фторированных графитов позволяют объяснить значения химических сдвигов ЯМР  $^{19}\text{F}$  в фторграфитах, которые составляют 477 (для  $\text{CF}$ ), 570 (для  $\text{C}_2\text{F}$ ) и 602 м.д. (для  $\text{C}_4\text{F}$ ) в сторону силь-

ного поля относительно  $F_2$ . Значение 477 м.д. для  $CF$  близко к значению для алифатических группировок (500 м.д.), тогда как два других значения можно связать с вкладами разрыхляющих  $\pi^*$ -электронов исходной частично ароматической графитовой матрицы. Однако для этого необходимо, чтобы атомы фтора находились в плоскости бензольных колец, как в случае фторбензола, что не согласуется со структурными данными (атомы фтора в фторграфитах располагаются над и под атомами углерода). Поэтому следует допустить, что либо химическая связь фтора с графитовой матрицей в  $C_2F$  и  $C_4F$  преимущественно ионная (что ведет к возрастанию сдвига в сторону сильного поля), либо структура матрицы гофрированная, так что связи  $C-F$  атомов фтора оказываются не строго перпендикулярными плоскостям бензольных колец. Пока существующие структурные данные не позволяют сделать выбор между двумя альтернативами.

### 1.1.7. Трехатомные молекулы

Более сложными для анализа являются трехатомные молекулы, однако можно показать, что, несмотря на общее усложнение расчетов, качественные результаты применения формулы Рэмзи оказываются в согласии с опытом.

В качестве примера рассмотрим трехатомную молекулу  $XeF_2$  [6]. Измерения химических сдвигов ЯМР  $^{19}F$  показали, что  $\sigma_F = +86$  м.д., что много меньше, чем в  $XeF_4$  и  $XeF_6$  и очень близко к значению для  $HF$ . Поскольку для  $XeF_2$  должны реализоваться молекулярные орбитали с участием  $p$ -электронов  $F^-$ , следует ожидать и заметного орбитального движения электронов под влиянием магнитного поля. Отсюда малую величину  $\sigma(XeF_2)$  Гувоский и Джеймсон [7] первоначально связали с предположительно высокой степенью ионности связей  $Xe-F$ , что противоречило данным других методов исследования.

Для полной интерпретации полученного значения константы экранирования необходимо определить индуцированные магнитным полем орбитальные токи в данной трехатомной молекуле. Молекулярные орбитали  $XeF_2$ , по многочисленным расчетам, достаточно хорошо аппроксимируются линейными комбинациями  $5p$ -орбиталей ксенона и  $2p$ -орбиталей фтора [6–8]. Эти орбитали приведены в табл. 1.2.

Рассмотрим качественную картину смешивания заполненных  $e_{1u}$ - и  $e_{1u}^*$ -состояний типа  $\pi$  с незаселенным  $a_{2u}^*$ -состоянием типа  $\sigma$ . Используя правила умножения операторов момента (см. табл. 1.1), можно показать, что несвязывающие состояния  $a_{1g}$  и  $e_{1g}$  не могут смешиваться с этим состоянием. Кроме того, можно убедиться (рис. 1.3), что направление циркуляции орбитального тока, обусловленного электронами в  $e_{1u}^*$ -состоянии, в атоме фтора должно быть противоположным таковому для ксенона. Поскольку энергия связи электронов для ксенона заведомо меньше, чем для фтора, можно убедиться, что для фтора в молекуле  $XeF_2$ , как и в молекуле  $ClF$ , должен возникать орбитальный ток "антиэкранирования", компенсирующий экранирующий ток, связанный с электронами в  $e_{1u}$ -состоянии.

Для расчетов необходимы точные значения коэффициентов, входящих в выражения для молекулярных орбиталей (табл. 1.2). Эти коэффи-

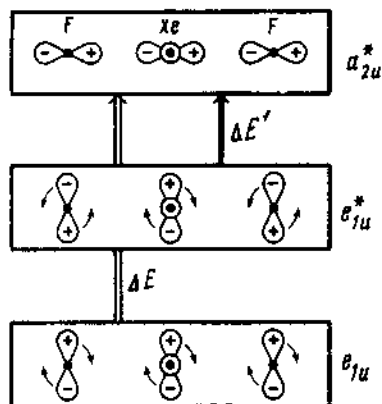
Таблица 1.2. Молекулярные орбитали линейной трехатомной молекулы XeF<sub>2</sub> (группа симметрии D<sub>∞h</sub>)

Симметрия терма	Атом фтора	Атом ксенона	Заселенность в основном состоянии	Энергия терма, эВ (по данным расчетов [8])
a <sub>2u</sub> <sup>*</sup>	$\frac{a}{\sqrt{2}} [p_{\sigma}(1) - p_{\sigma}(2)]$	b <sup>*</sup> p <sub>σ</sub>	Не заселено	-9,2
e <sub>1u</sub> <sup>*</sup>	d <sup>*</sup> [p <sub>π</sub> (1x) - p <sub>π</sub> (2x)]	β <sup>*</sup> p <sub>πx</sub>	Заселено	-12
	d <sup>*</sup> [p <sub>π</sub> (1y) - p <sub>π</sub> (2y)]	β <sup>*</sup> p <sub>πy</sub>	"	
e <sub>1g</sub> (не связующая)	$\frac{1}{\sqrt{2}} [p_{\pi}(1x) - p_{\pi}(2x)]$	-	"	
	$\frac{1}{\sqrt{2}} [p_{\pi}(1y) - p_{\pi}(2y)]$	-	"	-17,3
a <sub>1g</sub> (не связующая)	$\frac{1}{\sqrt{2}} [p_{\sigma}(1) + p_{\sigma}(2)]$	-	"	-17,4
e <sub>1u</sub>	α [p <sub>π</sub> (1x) + p <sub>π</sub> (2x)]	βp <sub>πx</sub>	"	-17,6
	α [p <sub>π</sub> (1y) + p <sub>π</sub> (2y)]	βp <sub>πy</sub>	"	
a <sub>2u</sub>	$\frac{a}{\sqrt{2}} [p_{\sigma}(1) - p_{\sigma}(2)]$	b p <sub>σ</sub>	"	-18,4

Таблица 1.3. Расчетные значения параметров экранирования XeF<sub>2</sub>

Возбуждение j → k	R <sup>F</sup> (jk)	R <sup>Xe</sup> (jk)	R <sup>F</sup> (jk)R <sup>Xe</sup> (jk)
e <sub>ux</sub> → a <sub>u</sub> <sup>*</sup>	$-\frac{\alpha a^*}{\sqrt{2}} \vec{j}$	βb <sup>*</sup> $\vec{j}$	$\frac{\alpha a^*}{\sqrt{2}} (-\sqrt{2} \alpha a^* + \beta b^*)$
e <sub>uy</sub> → a <sub>u</sub> <sup>*</sup>	$\frac{\alpha a^*}{\sqrt{2}} \vec{i}$	-βb <sup>*</sup> $\vec{i}$	$\frac{\alpha a^*}{\sqrt{2}} (-\sqrt{2} \alpha a^* + \beta b^*)$
e <sub>ux</sub> <sup>*</sup> → a <sub>u</sub> <sup>*</sup>	$-\frac{\alpha^* a^*}{\sqrt{2}} \vec{j}$	-β <sup>*</sup> b <sup>*</sup> $\vec{j}$	$-\frac{\alpha^* a^*}{\sqrt{2}} (\sqrt{2} \alpha^* a^* + \beta^* b^*)$
e <sub>uy</sub> <sup>*</sup> → a <sub>u</sub> <sup>*</sup>	$\frac{\alpha^* a^*}{\sqrt{2}} \vec{i}$	β <sup>*</sup> b <sup>*</sup> $\vec{i}$	$-\frac{\alpha^* a^*}{\sqrt{2}} (\sqrt{2} \alpha^* a^* + \beta^* b^*)$

Рис. 1.3. Схема наиболее высоколежащих заселенных МО дифторида ксенона, смещающихся под действием оператора момента с наиболее низколежащим состоянием. Обозначения см. на рис. 1.1



циенты были рассчитаны в работе [8]:

$$a = 0,856 \quad b = 0,351 \quad \alpha = 0,979 \quad \beta = 0,144$$

$$a^* = 0,570 \quad b^* = 0,967 \quad \alpha^* = 0,210 \quad \beta^* = 0,991$$

Расчитанные с их помощью значения параметров уравнения Рэмзи приведены в табл. 1.3.

Более точные значения энергий возбуждения известны из спектроскопических данных:

$$\Delta E(e_{1u} \rightarrow a_{2u}^*) = 75 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta E'(e_{1u}^* \rightarrow a_{2u}^*) = 43 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}.$$

Используя значения всех коэффициентов и констант, получаем из уравнения (1.20)  $\sigma_p = -120$  м.д., что очень хорошо согласуется с опытом.

Таким образом, относительно малая величина константы экранирования фтора в  $\text{XeF}_2$  является прямым следствием взаимной компенсации двух различных орбитальных токов, но не высокой ионности связи  $\text{Xe}-\text{F}$ , как допускали Гутовский и Джеймисон [7].

Результаты рассмотрения трехатомных молекул могут быть полезными при анализе и более сложных молекул. Например, известно, что молекулы  $\text{ClF}_3$  и  $\text{BrF}_3$  T-образные с одной короткой и двумя более длинными связями фтора с центральным атомом галогена. Можно ставить вопрос: на какой из связей локализованы два разрыхляющих электрона такой сложной молекулы?

По данным ЯМР  $^{19}\text{F}$  коротким связям в этих молекулах отвечают большие значения химических сдвигов в сторону сильного поля. Поскольку более короткие связи должны быть одновременно и более ковалентными, то однозначно, что локализация разрыхляющих электронов осуществляется в пределах более короткой связи. Очевидно, только в этом случае возможно появление компенсирующего орбитального тока, сдвигающего сигнал ЯМР в сторону сильного поля. Заметим, что для молекул пентафторгалогенидов, в которых разрыхляющих электронов нет, более коротким расстояниям отвечают и большие абсолютные значения констант экранирования (химические сдвиги ЯМР в сторону слабого поля).

### 1.1.8. Анизотропия экранирования

Орбитальный ток в молекуле пропорционален магнитному полю. Однако для осесимметричных молекул при их ориентации вдоль поля орбитальный ток не возникает вообще, поскольку при данной ориентации поля симметрия системы не нарушается.

Таким образом, можно полагать, что величина экранирования ядра в осесимметричной молекуле зависит от угла  $\theta$  между направлением магнитного поля и ориентацией оси молекулы:

$$\sigma(\theta) = \sigma_{\perp} \sin^2 \theta, \quad (1.23)$$

где  $\sigma_{\perp}$  — максимальное значение экранирования (при  $\theta = 90^\circ$ ). Для газов и жидкостей происходит усреднение по всем углам, поэтому измеряемая константа экранирования равна  $\sigma = 2/3 \sigma_{\perp}$ .

В твердом теле, однако, может быть получена угловая зависимость  $\sigma(\theta)$ . Если  $\sigma_{\perp}$  — перпендикулярная, а  $\sigma_0$  — изотропная (не зависит от ориентации) компоненты экранирования, то угловая зависимость экранирования будет иметь вид

$$\sigma(\theta) = \sigma_{\perp} \sin^2 \theta + \sigma_0 = \frac{2}{3} \sigma_{\perp} + \sigma_0 - \frac{\sigma_{\perp}}{3} (3 \cos^2 \theta - 1).$$

Изотропное среднее экранирование в данном случае равно  $2/3 \sigma_{\perp} + \sigma_0$ .

Отсюда следует, что определение компонент тензора экранирования дает существенную информацию в тех случаях, когда  $\sigma_0$  велика по сравнению с  $\sigma_{\perp}$ . Во всяком случае, для более точного и однозначного определения вклада орбитальных токов разрыхляющих электронов необходимо определение знака  $\sigma_{\perp}$ . Если анализируется спектр ЯМР порошка, то знак  $\sigma_{\perp}$  определяется непосредственно характером асимметрии полосы поглощения. Действительно, в случае двухатомных молекул, для которых доминирующим является вклад орбитальных токов электронов в  $\psi(\pi^*)$ -состояниях, знак  $\sigma_{\perp}$  положителен. Это означает, что для большинства кристалликов в изотропном порошке будет осуществляться ситуация с  $\theta \approx 90^\circ$  и сдвигом спектра в сторону сильного поля. Однако для некоторого небольшого числа кристалликов будет реализовываться значение  $\theta \approx 0$  с почти нулевым сдвигом ЯМР. В итоге полоса поглощения приобретет характерный вид (рис. 1.4, б) асимметричной кривой, ограниченной значениями  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$ . Именно таким должен быть спектр твердого ClF.

Противоположный характер асимметрии спектра получится, когда разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали вклада в экранирование не дают, и знак  $\sigma_{\perp}$  становится "нормальным" — отрицательным (рис. 1.4, а).

Может сложиться впечатление, что определить характер заполнения орбиталей несложно. Однако выведенные правила работают только для простых молекул, в которых оси симметрии совпадают с направлениями связей. В общем случае необходимо анализировать данные ЯМР совместно со структурными данными.

В качестве примера рассмотрим тетраэдрическую молекулу белого фосфора  $P_4$ . Специфика строения молекулы не позволяет ответить на вопрос о том, какую роль играют неподеленные пары  $3p$ -электронов. Они могут размещаться, например, на разрыхляющих орбиталях молекулы  $P_4$ , тог-

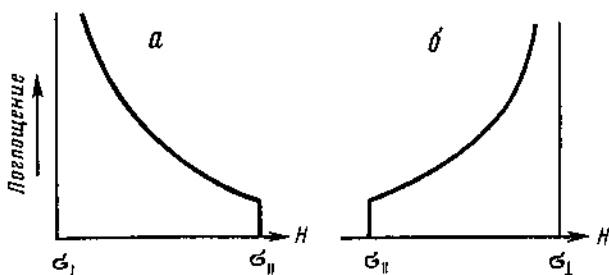


Рис. 1.4. Зеркальный характер асимметрии контура спектров ЯМР порошков за счет анизотропии экранирования

*a* – молекулярный кристалл из молекул типа  $F_2$  (либо гетероатомных молекул с незаполненным  $\pi^*$ -состоянием); *b* – молекулярный кристалл типа  $ClF$  или  $XeF$

да могут давать вклад в  $\sigma$  с положительным знаком, либо в несвязывающих состояниях, и тогда их вклад в  $\sigma$  будет отсутствовать. Для  $P_4$  получен [9] экспериментальный спектр типа, изображенного на рис. 1.4, б, который действительно позволяет предполагать наличие вклада разрыхляющих электронов.

Для анализа спектра предположим, что угловая зависимость (1.3) экранирования в  $P_4$  связана с вкладами независимых P–P-связей. В этом случае общая продольная (вдоль оси  $C_3$ ) составляющая экранирования будет суммой трех одинаковых вкладов от взаимодействия данного атома фосфора с тремя другими:

$$\sigma'_{\parallel}(P_4) = 3\sigma_{\perp}\sin^2 35^\circ 16' = \sigma_{\perp},$$

$$\sigma'_{\perp}(P_4) = \sigma_{\perp}\sin^2 90^\circ + 2\sigma_{\perp}\sin^2 60^\circ = \frac{5}{2}\sigma_{\perp}.$$

Поскольку на опыте  $\sigma'_{\perp}(P_4) > \sigma_{\parallel}^*$ , то можно заключить, что для молекул  $P_4$  знак  $\sigma_{\perp}$  положительный и экранирование в нем действительно связано с вкладом разрыхляющих  $\pi^*$ -электронов.

Последний вывод означает, что  $3s$ -электроны в  $P_4$  участвуют в образовании связей. Это представляется логичным в свете известных данных о высокой химической активности белого фосфора. Можно отметить, что в изоэлектронных молекулах азота соответствующие электроны являются несвязывающими.

### 1.1.9. Октаэдрические молекулы и молекулярные ионы

Особый интерес представляет проблема экранирования ядер в октаэдрических молекулах и комплексных ионах, например  $SF_6$  или  $[TiF_6]^{2-}$ . Как известно, многие из них парамагнетики, не обладающие зависящим от температуры парамагнетизмом. В октаэдрических молекулах и ионах центральные атомы характеризуются электронными конфигурациями  $d^0$  (комплексы  $Ti^{4+}$  и т.п.),  $d^6$  (комплексы  $Rh^{3+}$ ,  $Ni^{4+}$ ,  $Pd^{4+}$ ,  $Pt^{4+}$  и др.),  $d^8$  и  $d^{10}$  (комплексы  $Au^{3+}$ ,  $Ca^{3+}$ ), входят в состав многих кристаллов с различной структурой, но близкими по величине значениями магнитной проницаемости.

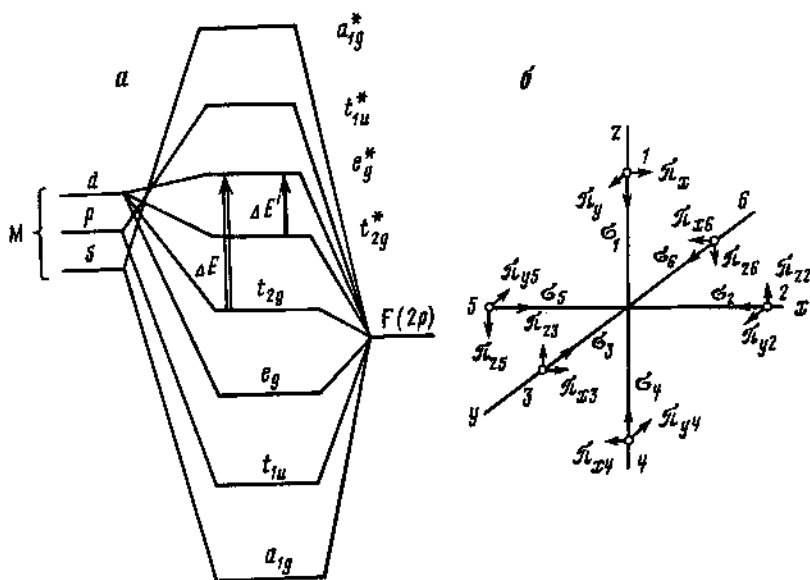


Рис. 1.5. Схема энергетических уровней октаэдрической молекулы (а) и нумерация орбиталей лигандов (см. табл. 1.4) (б)

На рис. а стрелки связывают два наиболее высоколежащих заполненных состояния с наиболее низколежащим из пустых состояний, которые могут быть смешаны под действием оператора момента

Общий характер энергетического спектра и волновые функции октаэдрических молекул и комплексных ионов в настоящее время достаточно изучены. Для удобства обсуждения общая схема энергетических уровней комплекса представлена на рис. 1.5, а вид молекулярных орбиталей — в табл. 1.4.

Для расчетов экранирования ядер по формуле Рэмзи удобно использовать правила воздействия операторов орбитального момента на атомные  $p$ - и  $d$ -орбитали, которые здесь представлены в виде соответствующих "таблиц умножения" (табл. 1.5). Для электронной конфигурации комплекса  $d^0$  заполненными являются все связывающие орбитали (рис. 1.6). За химический сдвиг в данном случае ответственно смешение заполненного  $t_{2g}$ -состояния с незаполненным разрыхляющим  $e_g^*$ -состоянием (рис. 1.6, б). Величина  $\Delta E$  в этом случае равна  $10Dq$  и обычно составляет для октаэдрических комплексов десятки тысяч обратных сантиметров, что сравнимо с величиной  $\Delta E(\pi \rightarrow \sigma^*)$  для молекулы фтора. Это значит, что чисто качественно постоянная экранирования для  $d^0$ -комплексов должна быть того же порядка, что и для  $F_2$ , либо меньше, если характер связи в комплексе приближается к ионному. Данный вывод согласуется с результатами качественного анализа.

Для молекул и комплексных соединений с электронной конфигурацией центрального иона  $d^6$  заполненным оказывается разрыхляющее состояние  $t_{2g}^*$  (рис. 1.7). Как и в предыдущем случае, состояние  $e_g^*$  смешивается с состоянием  $t_{2g}$ , но, кроме того, это состояние может быть сме-



Таблица 1.4. Молекулярные  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали октаэдрического комплекса, участвующие в формировании основных вкладов в  $\sigma$  пара

Симметрия	Орбитали центрального иона	Линейные комбинации орбиталей лигандов	Заселенность в основном состоянии
$e_g^*$	$(1 - a^2)^{1/2} d_{x^2 - y^2}$ $(1 - a^2)^{1/2} d_{z^2}$	$+a \{ (1/2)(\sigma_2 + \sigma_5 - \sigma_3 - \sigma_6) \}$ $+a \{ (1/\sqrt{12})(2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_3) \}$	Не заселено, кроме конфигураций $d^8, d^{10}$
$t_{2g}^*$	$(1 - b^2)^{1/2} d_{xy}$ $(1 - b^2)^{1/2} d_{xz}$ $(1 - b^2)^{1/2} d_{yz}$	$-b \{ (1/2)(\pi_{2y} + \pi_{5x} + \pi_{3x} + \pi_{6y}) \}$ $-b \{ (1/2)(\pi_{1y} + \pi_{4x} + \pi_{2x} + \pi_{5y}) \}$ $-b \{ (1/2)(\pi_{1x} + \pi_{4y} + \pi_{3y} + \pi_{6x}) \}$	Не заселено, кроме конфигураций $d^6, d^4$
$t_{2g}$	$bd_{xy}$  $bd_{xz}$  $bd_{yz}$	$+(1 - b^2)^{1/2} \{ (1/2)(\pi_{2y} + \pi_{5x} + \pi_{3x} + \pi_{6y}) \}$ $+(1 - b^2)^{1/2} \{ (1/2)(\pi_{1y} + \pi_{4x} + \pi_{2x} + \pi_{5y}) \}$ $+(1 - b^2)^{1/2} \{ (1/2)(\pi_{1x} + \pi_{4y} + \pi_{3y} + \pi_{6x}) \}$	Заселено
$e_g$	$ad_{x^2 - y^2}$  $ad_{z^2}$	$-(1 - a^2)^{1/2} \{ (1/2)(\sigma_2 + \sigma_5 - \sigma_3 - \sigma_6) \}$ $-(1 - a^2)^{1/2} \{ (1/\sqrt{12})(2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5 - \sigma_6 - \sigma_3) \}$	" "

Таблица 1.5. Таблица "умножения" для операторов орбитального момента и атомных  $d$ -орбиталей

Оператор	$d_{z^2}$	$d_{yz}$	$d_{xz}$	$d_{xy}$	$d_{x^2 + y^2}$
$\hat{l}_x$	$\sqrt{3} d_{xz}$	$d_{xy}$	$-(\sqrt{3} d_{z^2} + d_{x^2 + y^2})$	$-d_{yz}$	$d_{xz}$
$\hat{l}_y$	$-\sqrt{3} d_{yz}$	$(3d_{z^2} - d_{x^2} + y^2)$	$-d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
$\hat{l}_z$	0	$-d_{xz}$	$d_{yz}$	$2d_{x^2 + y^2}$	$-2d_{xy}$

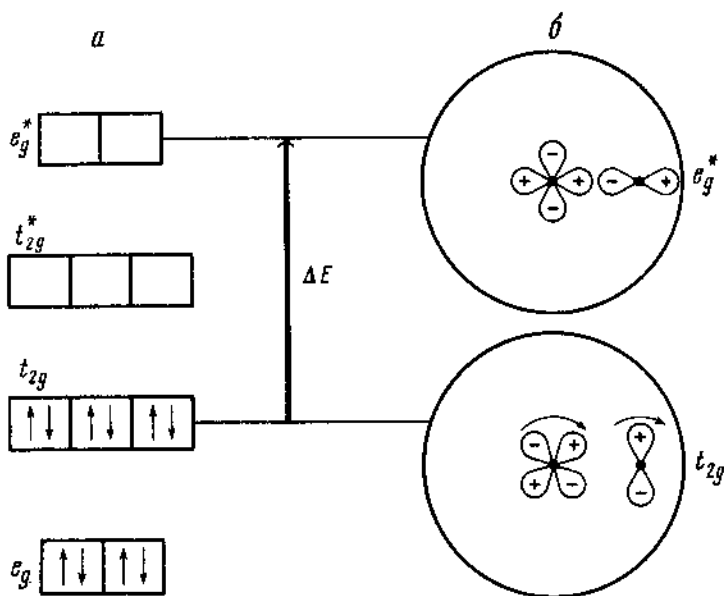


Рис. 1.6. Схема уровней энергии октаэдрического  $d^0$ -комплекса (а) и циркуляция электронных токов центрального атома и лигандов в магнитном поле (б)

шано и с состоянием  $t_{2g}^*$ , причем вклад этого нового источника экранирования может быть существенным, так как

$$\Delta E'(t_{2g}^* \rightarrow e_g^*) < \Delta E(t_{2g} \rightarrow e_g^*).$$

Качественно можно видеть, что два вклада не суммируются, а вычитаются. Направление циркуляции электронных токов при смешивании  $t_{2g} \rightarrow e_g^*$  одинаково как для лигандов, так и для центрального атома. При смешении же  $t_{2g}^* \rightarrow e_g^*$  эти направления должны быть противоположными. Результирующий эффект можно установить, учитывая, что фтор является наиболее электроотрицательным элементом. Поскольку в целом молекула или комплексный ион должны обладать ван-Флековским парамагнетизмом, направление циркуляции электронных токов соответствует парамагнитному, т.е. циркуляции по часовой стрелке. Это направление всегда контролируется менее электроотрицательным центральным атомом, поэтому на атомах лигандов обычно направление циркуляции соответствует "антипарамагнитному". Это значит, что парамагнитная составляющая экранирования, обусловленная смешением состояний  $t_{2g}^*$  и  $e_g^*$ , должна иметь тот же знак, что и  $o_g$ , и приводит к сдвигу сигналов ЯМР в сторону более высоких полей, может быть, даже больших, чем для наблюдения сигнала идеального иона фтора. Опыт подтверждает данный вывод, общий для диамагнитных соединений с разрыхляющими электронами [10]. Этот результат полностью аналогичен описанному выше для  $\text{ClF}$  и  $\text{XeF}_2$ .

Для количественной оценки вкладов в экранирование можно восполь-

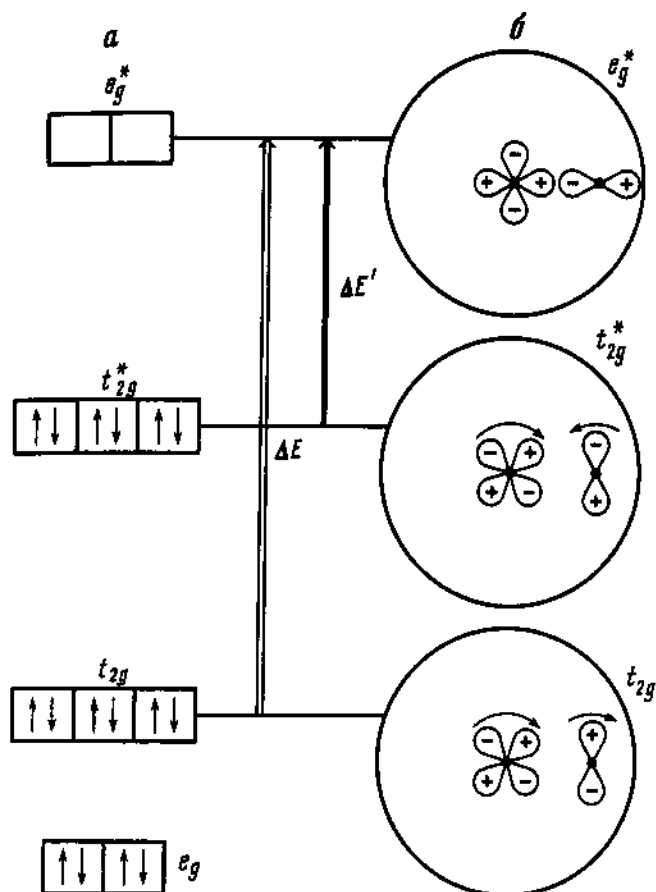


Рис. 1.7. Схема уровней энергии октаэдрических  $d^6$ -комплексов (а) и характер циркуляции орбитальных токов на центральном атоме и на лигандах (круговые стрелки) (б)

зываются формулами (1.16) и (1.17). Используя стандартное определение волновых функций для октаэдра, найдем константу экранирования ядер фтора (лигандов) (см. табл. 1.4, 1.5):

$$\sigma_{p1} = 76 \left[ \frac{f[(1-a^2)^{1/2}, b^2]}{\Delta E(t_{2g} \rightarrow e_g^*)} + \frac{g[(1-a^2), (1-b^2)]}{\Delta E'(t_{2g}^* \rightarrow e_g^*)} \right] = \sigma'_{p1} + \sigma''_{p1}, \quad (1.24)$$

где

$$f[(1-a^2), b] = \frac{1}{4} (1-a^2)^{1/2} b [(1-a^2)^{1/2} b + a(1-b^2)^{1/2}],$$

$$g[(1-a^2), (1-b^2)] = \frac{1}{4} (1-a^2)^{1/2} (1-b^2)^{1/2} [(1-a^2)^{1/2} (1-b^2)^{1/2} - ab].$$

Таблица 1.6. Химические сдвиги ЯМР  $^{19}\text{F}$  в комплексных соединениях [10]

Соединение	$\langle \delta_{\text{F}_2} \rangle$ , м.д.	Электронная конфигурация	$\Delta E'$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{K}_3\text{RhF}_6$	$-960 \pm 30^*$	$d^6$	30000
$\text{K}_2\text{NiF}_6$	$-765 \pm 30$	$d^6$	19000
$\text{K}_2\text{PdF}_6$	$-758 \pm 20$	$d^6$	26000
$\text{K}_2\text{PtF}_6$	$-800 \pm 30$	$d^6$	32000
$\text{K}_2\text{SnF}_6$	$-585 \pm 30$	$d^{10}$	—
$\text{K}_2\text{GeF}_6$	$-550 \pm 30$	$d^{10}$	—
$\text{K}_2\text{TiF}_6$	$-350 \pm 30$	$d^0$	—

\* Наибольший среди известных химических сдвиг ЯМР  $^{19}\text{F}$  в сторону сильного поля

Можно видеть, что полученные выражения с точностью до множителя совпадают с (1.21а) и (1.21б). Как и прежде, первое слагаемое всегда положительно, тогда как второе слагаемое при значениях  $a^2 = b^2 > 0,5$  принимает отрицательные значения. В частности, для характерного для связей  $\text{Me}-\text{F}$  значения  $a^2 = b^2 = 0,75$  второе слагаемое достигает наибольшего по абсолютной величине значения  $-1/32$ . Отсюда можно оценить максимальный вклад в экранирование за счет смещения состояний  $t_{2g}^*$  и  $e_g^*$ , если воспользоваться известными из спектроскопии данными для  $\Delta E'(t_{2g}^* \rightarrow e_g^*)$  (табл. 1.6).

Полученные оценки  $\sigma_{p\perp}''$  согласуются по знаку и, более того, сопоставимы с экспериментальными значениями  $\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}$  для гексафторкомплексов благородных металлов, однако не следует упускать из виду наличие первого слагаемого,  $\sigma_{p\perp}'$ . Если принять  $a^2 = b^2 = 0,75$ , то числитель в первом слагаемом окажется в 3 раза больше по абсолютной величине, чем во втором, но поскольку значения  $\Delta E(t_{2g} \rightarrow e_g^*)$  обычно существенно превышают  $\Delta E'(t_{2g}^* \rightarrow e_g^*)$ , то два слагаемых могут оказаться близкими по абсолютной величине, но противоположными по знаку. Отсюда следует, что для расчета реальных значений и знака  $\sigma_{\perp}$  необходимо очень точно учитывать все параметры собственных функций и собственные значения рассматриваемых комплексов, включая игнорировавшееся вначале перекрывание волновых функций атомов металла и лигандов.

### 1.1.10. Химические сдвиги ЯМР в низкоспиновых комплексах благородных металлов

Электронная конфигурация  $d^8$  иона  $\text{Au}^{3+}$  представляет трудности для теоретического рассмотрения по сравнению с анализом комплексов  $d^6$ -элементов. Действительно, на первый взгляд кажется вероятным, что дополнительные два иона  $\text{Au}^{3+}$  окажутся в разрыхляющем  $e_g^*$ -состоянии и оно не сможет смешиваться с  $t_{2g}$ - и  $t_{2g}^*$ -состояниями. Однако анализ по-

казывает, что это не так. Действительно, для  $Au^{3+}$  характерны только квадратные комплексы симметрии  $D_{4h}$ , в которых  $e_g$ -уровень октаэдрического комплекса расщепляется на два состояния —  $d_{x^2-y^2}$  симметрии  $b_{1g}$  и  $d_{z^2}$  симметрии  $a_{1g}$ . Первое из них участвует в формировании связывающих и разрыхляющих состояний с четырьмя лигандами, лежащими в плоскости  $xy$ , тогда как состояние  $d_{z^2}$  оказывается несвязывающим. Два электрона  $d^8$ -конфигурации размещаются в этом несвязывающем состоянии (либо в гибридных  $sd$ -состояниях), остальные шесть — в состоянии  $d_{xy}$  симметрии  $b_{2g}$  и в вырожденных  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -состояниях симметрии  $e_g$ , участвующих в формировании разрыхляющих  $\pi^*$ -орбиталей с четырьмя лигандами.

Далее рассматриваемые  $d$ -состояния используются для формирования связывающих, несвязывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей комплекса  $[AuF_4]^-$  (см. рис. 1.7). Заполненными оказываются связывающие орбитали  $\sigma$ -типа симметрии  $b_{1g}$ ,  $\pi$ -типа симметрии  $e_g$  и  $b_{2g}$ , несвязывающая  $a_{1g}$ -орбиталь и разрыхляющие  $\pi^*$ -орбитали симметрии  $e_g^*$  и  $b_{2g}^*$ . Разрыхляющая  $\sigma^*$ -орбиталь симметрии  $b_{1g}^*$  оказывается незаполненной.

Исходя из теории Рэмзи [1] и используя свойства оператора момента импульса (см. табл. 1.1), можно показать, что для октаэдрических комплексов с электронной конфигурацией  $d^6$  главный вклад в экранирование и химический сдвиг ядер  $^{19}F$  вносит смешение связывающих  $\pi$ -состояний, разрыхляющих  $\pi^*$ -состояний с разрыхляющим  $\sigma^*$ -состоянием, как условно показано стрелками на рис. 1.7.

Пренебрегая малым вкладом состояний более высокой энергии, можно представить выражение для  $y$ -составляющей (в направлении, перпендикулярном связи  $Au-F$  и перпендикулярном плоскости квадратного комплекса (см. рис. 1.7)) экранирования ядра  $^{19}F$ :

$$\sigma_{yy} = 76 \left[ \frac{f[(1-a^2), b^2]}{\Delta E_1(b_{2g} \rightarrow b_{1g}^*)} + \frac{g[(1-a^2), (1-b^2)]}{\Delta E_2(b_{2g}^* \rightarrow b_{1g}^*)} \right],$$

где функции  $f$  и  $g$  определены формулами (1.21а) и (1.21б),  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  — разности энергий термов  $b_{2g}$  и  $b_{1g}^*$ ,  $b_{2g}^*$  и  $b_{1g}^*$  соответственно (в  $см^{-1}$ ).

Аналогичная формула для  $x$ -составляющей (ориентация  $H_0$  перпендикулярно связи  $Au-F$  в плоскости квадратного комплекса) имеет вид

$$\sigma_{xx} = 76 \left[ \frac{f[(1-a^2), b^2]}{\Delta E'_1(e_g \rightarrow a_{1g}^*)} + \frac{g[(1-a^2), (1-b^2)]}{\Delta E'_2(e_g^* \rightarrow a_{1g}^*)} \right], \quad (1.25)$$

где (1.25а)

$$f[(1-a^2), b^2] = \frac{1}{2}(1-a^2)^{1/2}b[(1-a^2)^{1/2}b + a(1-b^2)^{1/2}], \quad (1.25б)$$

$$g[(1-a^2), (1-b^2)] = \frac{1}{2}(1-a^2)^{1/2}(1-b^2)^{1/2}[(1-a^2)^{1/2}(1-b^2)^{1/2} - ab].$$

Здесь необходимо отметить, что формула (1.25) описывает вклад в составляющую экранирования  $\sigma_{xx}$  лишь при условии, что состояние  $a_{1g}^*$  является незаселенным. В то же время известно, что при электронной кон-

фигурации  $d^8$  иона  $Au^{3+}$  должны быть заселены не только разрыхляющие  $e_g^-$  и  $b_{2g}^+$ -состояния, но и, очевидно, еще одно из разрыхляющих или несвязывающих состояний. Можно высказать предположение, что таким является состояние  $d_{z^2}$ , предположительно несвязывающее. Если это так, то формула (1.25) неприменима и соответствующий вклад в экранирование исчезает. Следовательно, компоненты экранирования  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  окажутся близкими к нулю, т.е. близкими к положению сигнала  $F^-$ .

Вместе с тем квадратная конфигурация возможна не только при гибридизации типа  $dsp^2$ , как это предполагается для  $[AuF_4]^-$ , но и при гибридизации типа  $d^2p^2$ , как это имеет место в случае плоскоквадратных анионов  $[ICl_4]^-$  или  $[BrF_4]^-$ . В последнем случае связывающими являются орбитали с участием  $d_{x^2-y^2}$ - и  $d_{z^2}$ -орбиталей центрального иона, которые вместе с  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталями центрального иона образуют четыре одинаковые связи  $\sigma$ -типа, направленные к вершинам квадрата. Если бы подобный тип гибридизации мог осуществляться в случае квадратных комплексов  $Au^{3+}$ , то формула (1.25) не вызвала бы никаких оговорок, причем, как и в случае октаэдрических  $d^6$ -комплексов, величина  $\sigma_{xx}$  должна быть того же порядка, что и  $\sigma_{yy}$ , ибо  $\Delta E_2 \approx \Delta E_2'$ . Для квадратных комплексов  $Au^{3+}$  можно предполагать третью возможность, а именно что  $s$ - и  $d_{z^2}$ -состояния в комплексах  $[AuF_4]^-$  образуют гибридную  $sd_{z^2}$ -орбиталь по обычному типу:

$$\psi_1 = 2^{-1/2}(s + d_{z^2}), \quad (1.26)$$

$$\psi_2 = 2^{-1/2}(s - d_{z^2}). \quad (1.27)$$

Размещение неподеленной пары электронов в  $\psi_1$ -состоянии, возможно, является энергетически более выгодным, чем в  $d_{z^2}$ -состоянии, так как в  $\psi_1$ -состоянии электронная плотность неподеленной пары полностью находится за пределами отрицательно заряженных лигандов.

Состояние  $\psi_2$ , в свою очередь, является более удобным для образования связывающих состояний с лигандами, так как максимум угловой части гибридной  $\psi_2$ -орбитали составляет 1,49 по сравнению с 1 для  $s$ - и 1,1 для  $d_{z^2}$ -состояний.

Таким образом, симметрия комплексов  $Au^{3+}$  допускает три различных варианта электронного строения. Первому из них (гибридизация  $dsp^2$ , электронная конфигурация  $d^8$ ) отвечает отличная от нуля составляющая тензора экранирования  $\sigma_{yy}$ , являющаяся за счет вклада второго слагаемого в (1.24) отрицательной. Две другие составляющие  $\sigma_{xx} \approx \sigma_{zz} \approx 0$ . Следовательно, спектр ЯМР в данном случае должен быть представлен резко асимметричной линией, максимум которой смещен в сторону слабого поля. Во втором случае (гибридизация  $d^2p^2$ , электронная конфигурация  $d^6s^2$ ) за счет вклада второго слагаемого формулы (1.25) получаем  $\sigma_{xx} \approx \sigma_{yy}$ , спектр ЯМР также резко асимметричен, но его максимум сдвинут в область сильных полей.

Наконец, третьему варианту (гибридизация  $d\psi_2p^2$ , электронная конфигурация  $d^6\psi_1^2$ ) отвечает промежуточная ситуация. Величина  $\sigma_{xx}$  пропорциональна степени участия  $d_{z^2}$ -орбитали в образовании гибрида (1.27) и может быть представлена в виде

$$\sigma_{xx} = \lambda \sigma_{xx}^0,$$

где  $\lambda$  — параметр, описывающий степень участия  $d_{z^2}$ -орбитали в гибриде  $\psi_2$ ;  $\sigma_{xx}^0$  — составляющая экранирования для чистой  $d^6$ -конфигурации. Учитывая близость  $\Delta E_2$  и  $\Delta E'_2$ , можно допустить, что  $\sigma_{xx}^0 \approx \sigma_{yy}$ .

Различие  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  может привести к неаксиальности тензора экранирования, описываемого параметром

$$\eta = (\sigma_{yy} - \sigma_{xx}) / (\langle \sigma \rangle - \sigma_{zz}),$$

где  $\sigma_{zz}$  — составляющая экранирования вдоль связи Au—F;  $\langle \sigma \rangle$  — среднее значение константы экранирования

$$\langle \sigma \rangle = 1/3 (\sigma_{xx} + \sigma_{zz} + \sigma_{yy}).$$

Если пренебречь величиной  $\sigma_{zz} \approx 0$ , то можно найти

$$\eta = 3(1 - \lambda)/(1 + \lambda),$$

позволяющее на основании опыта найти коэффициенты смещения  $s$ - и  $d_{z^2}$ -орбиталей при образовании гибрида  $\psi_2$ . Например, для тетрафтораурата цезия  $\text{CsAuF}_4$  найдено  $\lambda \approx 0,6$ , т.е. гибрид  $\psi_2$  состоит из двух примерно одинаковых вкладов  $s$ - и  $d_{z^2}$ -орбиталей, как это предполагалось при записи формулы (1.27).

### 1.1.11. Связь между электроотрицательностью элементов и химическим сдвигом ЯМР. Закон Гутовского и Гофмана

Из квантовомеханического рассмотрения проблемы возникновения магнитного экранирования ядер электронными оболочками следует, что в большинстве случаев (исключая соединения с разрыхляющими электронами) степень экранирования ядер возрастает с увеличением степени отклонения симметрии электронных оболочек от сферической. С другой стороны, хорошо известно, что качественно степень деформации электронных оболочек, по Полингу, пропорциональна разности электроотрицательностей атомов, объединяющихся в молекулу. Поэтому естественно ожидать, что между степенью экранирования ядра данного атома и электроотрицательностью связанного с ним атома в молекуле АВ должна существовать пропорциональная зависимость. Последнее утверждение составляет сущность закона Гутовского и Гофмана [11].

Различия в экранировании ядер в различных соединениях на опыте проявляются в форме химического сдвига ЯМР фтора в одном соединении относительно ЯМР тех же ядер в другом, причем, по Гутовскому и Гофману, это различие пропорционально изменению электроотрицательности атомов — партнеров фтора. При этом ХС сигнала ЯМР ядер в соединении 1 относительно сигнала ЯМР тех же ядер в соединении 2 определяется как разность констант экранирования ядер в этих соединениях:

$$\delta_{12} = \sigma_1 - \sigma_2.$$

Зависимость между ХС фтора в различных бинарных фторидах и электроотрицательностью элементов, связанных с атомом фтора в данной молекуле, обнаружена и исследована экспериментально Гутовским и Гофманом в 1952 г. [11]. Эта зависимость изображена на рис. 1.8 пунктиром,

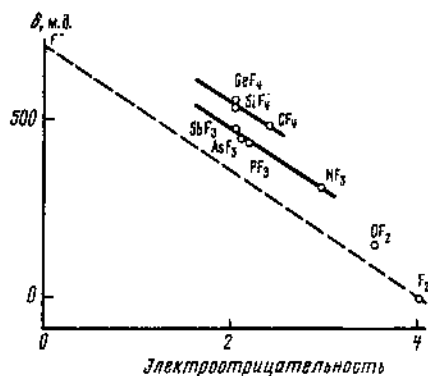


Рис. 1.8. Зависимость химических сдвигов фтора во фторидах неметаллов от электроотрицательности

Практически линейное смещение сигналов ЯМР при изменении электроотрицательности иллюстрирует закон Гутковского и Гофмана. Пунктир — ожидаемое положение сдвигов; систематический сдвиг в сторону сильных полей пока объяснения не получил

соединяющим положение сигнала ЯМР идеального иона фтора и сигнала ЯМР молекулы  $F_2$ . Интересно, что, хотя реальные значения ХС в общем не находятся на описанной пунктирной прямой, в гомологических рядах соединений изменения ХС с хорошей точностью пропорциональны изменению электроотрицательностей элементов.

Интерпретация этого закона может быть проведена в рамках метода молекулярных орбиталей. Используя невозмущенные волновые функции системы — молекулярные орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей и заменяя  $E_0 - E_I$  на некоторое среднее значение энергии возбуждения  $\Delta E$ , Карплус и Дас [12] получили формулу для константы экранирования

$$\sigma_p = (-2e^2 h^2 / 3m^2 c^2) \langle r^{-3} \rangle_{pF} (\overline{\Delta E})^{-1} (2 - p_{zz}), \quad (1.28)$$

где  $p_{zz}$  — заселенность валентной  $2p_\sigma$ -орбитали фтора. Для идеального иона фтора  $[F]^-$  имеем  $p_{zz} = 2$  и, следовательно,  $\sigma_p = 0$ . Для ковалентных молекул  $F_2$  заселенность  $p_{zz}$ -орбитали равна единице, поэтому автоматически формула (1.28) переходит в формулу Сайки и Сликтера (1.22), если под средней энергией возбуждения подразумевать  $\Delta E (\pi \rightarrow \sigma^*)$ . Отсюда следует, что формула (1.28) дает качественное описание вариаций химических сдвигов при изменении  $p_{zz}$ . Известно, что если пренебречь малым вкладом  $sp$ -гибридизации валентных орбиталей фтора, то  $p_{zz} = 1 + i$ , где  $i$  — степень ионности связи фтора с атомом, характеризуемым некоторой электроотрицательностью. Формула (1.28) в этом случае может быть представлена в виде

$$\sigma_p = (-2e^2 h^2 / 3m^2 c^2) \langle r^{-3} \rangle_{pF} (\overline{\Delta E})^{-1} (1 - i), \quad (1.29)$$

указывающем на наличие линейной зависимости между экранированием и ионностью связи. Отсюда становится ясным и происхождение закона Гутковского и Гофмана, поскольку ионность связи в определенных пределах пропорциональна разности электроотрицательностей.

Таким образом, исходя из теории Рэмзи можно считать, что изменения ХС при переходе от соединения к соединению обусловлены изменением электроотрицательности в следующих случаях:

1) если применимо приближение средней энергии, т.е. можно заменить набор величин  $E_0 - E_I$  некоторым средним значением  $\overline{\Delta E}$ ;



2) если основной вклад в деформацию электронных оболочек фтора вносит одиночная  $\sigma$ -связь;

3) если можно пренебречь вкладом  $\pi$ -связей и  $sp$ -гибридизации.

Ясно, что многие соединения не удовлетворяют этим требованиям. Сюда прежде всего относятся ионные вещества, в которых координационные числа атомов велики. Для них на качественном уровне показано, что константа экранирования связана с перекрыванием (неортогональностью) атомных и ионных орбиталей. Соединения с разрыхляющими электронами также не могут укладываться в закономерности Гутовского и Пейка. Вероятно, будут найдены и другие исключения, анализ которых позволит получить более полное описание химической связи при учете данных о химических сдвигах ЯМР.

## 1.2. ЭФФЕКТЫ КОВАЛЕНТНОСТИ И МАГНЕТИЗМ

Рассмотрим вещества, содержащие неспаренные электроны. Сначала изложим сведения, относящиеся к прямому взаимодействию ядра с парамагнитными центрами [13]. Гамильтониан взаимодействия ядра с электроном, обладающим нескомпенсированным орбитальным  $l$  и спиновым  $S$  моментами имеет вид [14]

$$\hat{H} = -\gamma \hat{h} \hat{I} \left\{ g \mu \left[ \frac{8\pi}{3} \hat{S} \delta(\vec{r}) + \frac{\hat{l} \cdot \hat{S}}{r^3} + \frac{3(Sr)}{r^5} \right] \right\}, \quad (1.30)$$

где  $g$  — фактор спектроскопического расщепления электрона,  $\vec{r}$  — расстояние от ядра до парамагнитного центра,  $\delta(\vec{r})$  — дельта-функция. Первое слагаемое в квадратных скобках (1.30) описывает контактное электронно-ядерное взаимодействие. При рассмотрении прямого взаимодействия  $3d$ - и  $4f$ -оболочек с ядром им можно пренебречь, так как плотность  $d$ - и  $f$ -электронов на ядре либо равна нулю, либо пренебрежимо мала.

Если спин-орбитальное взаимодействие много меньше электростатического, то ожидаемое значение орбитального момента равно нулю. Это явление (замораживание орбитального момента) часто имеет место для ионов группы железа, находящихся в кристаллической решетке. Следовательно, для ионов группы железа второе слагаемое в (1.30) можно не принимать во внимание. Оставшаяся часть этого выражения является гамильтонианом диполь-дипольного взаимодействия. В случае  $4f$ -оболочки редкоземельного иона вместо орбитального и спинового моментов необходимо рассматривать полный механический момент  $\vec{J}$ . Тогда гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия ядра с электронами  $4f$ -оболочки редкоземельных ионов будет иметь вид [15]

$$\hat{H} = -\gamma \hat{h} \hat{I} \left[ \sum_i g_i \mu_B \left( \frac{\vec{J}_i}{r_i^3} - 3 \frac{\vec{r}_i (\vec{J}_i \cdot \vec{r}_i)}{r_i^5} \right) \right], \quad (1.31)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора.

Суммирование в (1.31) ведется по всем магнитным ионам кристаллической решетки. Выражение (1.31) будет справедливо и для  $3d$ -ионов, если заменить полный механический момент на спиновый. Тогда отклонение величины  $g$ -фактора от 2 будет характеризовать частичное разморажи-

вание орбитального момента под действием спин-орбитальной связи. Если осью квантования является ось  $z$ , то интересующая нас секулярная часть диполь-дипольного взаимодействия равна [16]

$$\hat{H}_{\text{сек}} = -\gamma \hbar \hat{I}_z \left[ \sum_i \frac{\mu_{iz}}{r_i^3} (1 - 3\cos^2\theta_i) \right], \quad (1.32)$$

где  $\hat{\mu}_{iz} = gi\mu_B \hat{J}_{iz}$  — магнитный момент заполненной  $4f$ -оболочки (для  $3d$ -ионов  $J_{iz}$  необходимо заменить на  $\hat{S}_{iz}$ ),  $\theta_i$  — угол между осью  $z$  и направлением радиус-вектора  $\vec{r}_i$ .

Выражение в квадратных скобках (1.32) имеет смысл сверхтонкого поля, создаваемого электронами на ядре. В экспериментах по ЯМР непосредственно измеряется не мгновенное, а действующее значение сверхтонкого поля. Для его нахождения необходимо провести квантовомеханическое и статистическое усреднение выражения в квадратных скобках (1.32). При точном расчете сверхтонких полей на ядрах встречаются значительные трудности [14], так как необходимо учитывать не только магнитные состояния ионов, но и распределение спиновой плотности по кристаллу. Если расстояние ядро—парамагнитный центр много больше протяженности волновых функций магнитных оболочек ионов, то магнитные моменты можно считать локализованными в центре парамагнитного иона. В этом случае эффективный спин-гамильтониан равен

$$\hat{H} = \gamma \hbar \hat{I}_z \left[ \sum_i \frac{\mu_i}{r_i^3} (1 - 3\cos^2\theta_i) \right], \quad (1.33)$$

где  $r_i$  и  $\theta_i$  — ожидаемые значения координат парамагнитного центра,  $\mu_i$  — модуль среднего значения магнитного момента иона. В первом приближении  $\mu_i$  пропорционально полю [14]. Выражение (1.33) можно привести к виду

$$H = -\gamma \hbar \hat{I} H_0 + \gamma \hbar \hat{I} \hat{\sigma} H_0,$$

если компоненты тензора записать следующим образом:

$$\sigma_j^{\text{дип}} = \sum_i \frac{\mu_{ij}}{r_i^3 H_0} (1 - 3\cos^2\theta_{ij}), \quad (1.34)$$

где  $\theta_{ij}$  — углы, характеризующие положение  $i$ -го парамагнитного центра в главных осях тензора магнитных взаимодействий. Если  $\mu_{ij}$  совпадает для всех трех направлений, то индекс  $j$  можно опустить, тогда

$$\sigma_{\text{iso}}^{\text{дип}} = 0, \quad (1.35)$$

$$\sigma_{\text{ax}}^{\text{дип}} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\mu_i}{r_i^3 H_0} (1 - 3\cos^2\theta_{3i}), \quad (1.36)$$

$$\sigma_{\text{aniso}}^{\text{дип}} = \frac{3}{2} \sum_i \frac{\mu_i}{r_i^3 H_0} (\cos^2\theta_{2i} - \cos^2\theta_{1i}). \quad (1.37)$$

Следовательно, диполь-дипольное взаимодействие при отсутствии анизотропии магнитного момента иона не дает вклада в изотропный сдвиг. Для

случая осевой симметрии анизотропный сдвиг также равен нулю. Как видно из (1.36), значение  $\sigma_{\text{ах}}^{\text{дип}}$  зависит как от величины магнитного момента, так и от распределения ионов по решетке. Если распределение магнитных ионов обладает кубической симметрией, то  $\sigma_{\text{ах}}^{\text{дип}} = 0$  независимо от величины  $\mu_i$  (ядра как бы перестают "чувствовать" наличие магнитных моментов в кристаллической решетке).

Взаимодействие кристаллического поля с орбитальным моментом иона приводит к некоторой анизотропии магнитного момента в решетке. В этом случае изотропный сдвиг становится отличным от нуля [17]. Часть диполь-дипольного взаимодействия, которая приводит к появлению изотропного сдвига линии ЯМР из-за анизотропии магнитного момента, часто называется псевдоконтактным взаимодействием, а соответствующий сдвиг — псевдоконтактным сдвигом.

Впервые, основываясь на классической модели, псевдоконтактное взаимодействие рассмотрено в работе [18]. Авторы работы [19] получили выражение для изотропного сдвига при квантовомеханическом решении задачи:

$$\sigma_{\text{iso}}^{\text{псевдо}} = \sum \frac{(g_{i\parallel}^2 + g_{i\perp}^2) \mu_B^2 S(S+1)}{9kT\gamma_i^3} (1 - 3\cos^2\theta'_i), \quad (1.38)$$

где  $\theta'_i$  — угол между радиус-вектором  $\vec{r}_i$  и главной осью тензора магнитного момента иона. Выражение (1.38) получено в предположении, что анизотропия магнитного момента в плоскости, перпендикулярной оси  $z$ , отсутствует. Часто гамильтониан электронно-ядерного взаимодействия записывается в виде

$$\hat{H} = \vec{I} \hat{A} \vec{J}, \quad (1.39)$$

где  $\hat{A}$  — тензор сверхтонких взаимодействий, главные оси которого совпадают с главными осями  $\vec{\sigma}$ . Легко показать, что

$$\sigma_j = A_j \frac{\langle \hat{J}_j \rangle}{\gamma \hbar H_0}. \quad (1.40)$$

Здесь  $\langle \hat{J}_j \rangle$  — среднее значение механического момента иона (для  $3d$ -ионов, как и раньше, необходимо провести замену  $\hat{J}$  на  $\hat{S}$ ),  $A_j = \sum_i A_j^i$  —

суммирование ведется по всем магнитным ионам кристаллической решетки  $N$ . Выражение (1.40) можно переписать в виде [17]

$$\sigma_j = \frac{\chi}{Ng \mu_B \gamma \hbar} \sum_i A_j^i, \quad (1.41)$$

где  $\chi$  — магнитная восприимчивость.

Авторы работы [20], изучая  $\text{MnF}_2$ , получили значительные сдвиги линии поглощения ЯМР  $^{19}\text{F}$  (примерно  $10^{-2}$ ), величины которых нельзя было объяснить прямым взаимодействием магнитных ионов марганца с ядром фтора. Позднее аналогичные эффекты были обнаружены и в других парамагнитных диэлектриках, среди которых наиболее изученными являются трифториды со структурой перовскита  $\text{ABF}_3$ , где  $A = \text{K, Na, Rb, Tl}$ ;  $B = \text{Ni, Co, Fe, Mn}$  [15].

Существование значительных сверхтонких полей на ядрах немагнитных ионов однозначно указывает на наличие косвенного взаимодействия ядер с магнитными ионами. Механизм косвенного взаимодействия можно представить следующим образом: обменное взаимодействие и перемешивание волновых функций (эффекты ковалентности связи) электронов частично заполненных  $3d$ - и  $4f$ -оболочек магнитных ионов с электронами заполненных оболочек приводят к раскомпенсации спиновых состояний последних, в результате чего появляется некоторое распределение спиновой плотности по кристаллу

$$f(\vec{r}) = |\psi^+(\vec{r})|^2 - |\psi^-(\vec{r})|^2. \quad (1.42)$$

Известно, что  $s$ -электроны обладают отличной от нуля плотностью состояний на ядре, поэтому контактное взаимодействие (типа ферми-контактного) поляризованных электронов  $s$ -оболочек с ядром приводит к значительным изотропным сдвигам линии ЯМР. Диполь-дипольное взаимодействие ядра с электронами остальных поляризованных оболочек иона дает вклад в анизотропные сдвиги,  $s$ -электроны вследствие их сферической симметрии не влияют на анизотропные сдвиги.

Формально косвенное взаимодействие, так же как и прямое, можно описать с помощью спин-гамильтониана вида [15]

$$\hat{H} = \hat{I} \sum_i \vec{A}_i \hat{S}_i, \quad (1.43)$$

где  $\vec{A}_i$  — тензор сверхтонких взаимодействий (СТВ) ядра с  $i$ -м парамагнитным центром. В системе с одинаковыми спинами индекс  $i$  у  $\hat{S}_i$  можно опустить. Если ось квантования направлена вдоль оси  $z$ , то отличное от нуля значение сверхтонкого поля дает только  $z$ -компонента электронного спина:

$$H_{\text{СТВ}}^z = -\frac{1}{\gamma \hbar} [A_{\text{ак}}(3\cos^2\theta - 1) + A_{\text{изо}}] S, \quad (1.44)$$

где  $\theta$  — угол между главной осью тензора СТВ и осью квантования  $z$ ;  $A_{\text{ак}}$  и  $A_{\text{изо}}$  — аксиальная и изотропная константы СТВ;  $S$  — максимальная проекция спина на ось  $z$ . В случае редкоземельных ионов, за исключением  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , очевидно, что необходимо заменить  $S$  на  $J$ . С другой стороны, рассматривая взаимодействие ядра с поляризованными  $s$ -электронами, можно записать гамильтониан взаимодействия в виде

$$\hat{H} = \gamma \hbar \hat{I} \left\{ g \mu_B \frac{8\pi}{3} \hat{S} \delta(\vec{r}) \right\}. \quad (1.45)$$

Как видно из этого выражения, электрон со спином, направленным вдоль поля  $\vec{H}_0$  ( $S_z = +1/2$ ), создаст на ядре дополнительное поле [15]

$$H^+ = -\frac{8\pi}{3} \mu_B |\psi_S^+(0)|^2, \quad (1.46)$$

а электрон со спином  $S_z = -1/2$

$$H^- = -\frac{8\pi}{3} \mu_B |\psi_S^-(0)|^2. \quad (1.47)$$

Изотропное сверхтонкое поле на ядре будет равно сумме (1.46) и (1.47). Сравнивая (1.46), (1.47) и (1.44), можно найти связь изотропной части тензора сверхтонких взаимодействий со спиновой плотностью на ядре:

$$A_{\text{iso}} = \sum_i A_{\text{iso}}^i = \frac{\gamma \hbar 8\pi \mu_B}{3S} (|\psi_S^+(0)|^2 - |\psi_S^-(0)|^2). \quad (1.48)$$

Из (1.40) и (1.48) следует, что

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{8\pi \mu_B \hat{S}_z}{3SH_0} (|\psi_S^+(0)|^2 - |\psi_S^-(0)|^2). \quad (1.49)$$

Если  $A_{\text{iso}}$  является локальной характеристикой спиновой плотности на ядре, то  $A_{\text{ax}}$  зависит от вида функции распределения спиновой плотности по кристаллу. Как показывают оценки [15],  $A_{\text{ax}}$ , по крайней мере для электронов  $p$ -орбитали, много меньше  $A_{\text{iso}}$ .

Таким образом, проводя измерения методом ЯМР локальных полей на ядре, мы получаем информацию о переносе спиновой плотности с парамагнитного иона на резонирующее ядро. Перенос обусловлен обменным взаимодействием и эффектами ковалентности электронов магнитных и немагнитных ионов. Рассмотрим ряд специальных вопросов, которые весьма часто возникают при исследовании СТВ в парамагнитных кристаллах.

Пусть немагнитный атом  $A$  участвует в формировании сверхобменного взаимодействия между магнитными ионами  $M$  по схеме  $M-O-A-O-M$ . Сверхтонкие поля на ядрах атома  $A$  появляются за счет частичного переноса плотности неспаренных  $\alpha$ -электронов ионов  $M$  и  $A$  с участием  $p$ -орбитали атома кислорода. В кристаллическом поле происходит расщепление состояний иона  $M$  на состояния, соответствующие  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -представлениям. Например, для октаэдрического комплекса верхним является состояние  $e_g$ . Как показано в работе [21], спин каждого из состояний связан с полным спиновым моментом парамагнитного иона:

$$S_e = (G - 1)S; \quad S_t = -(G - 2)S, \quad (1.50)$$

где

$$G = 1 + \frac{S(S+1) + S_e(S_e+1) - S_t(S_t+1)}{2S(S+1)}$$

С учетом того, что  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбитали дают различный вклад в поляризацию остова, величину изотропного сдвига следует записать в виде [22].

$$\sigma_{\text{iso}}^{\text{к.о.с.в.}} = [I_e(G-1)\langle S \rangle - I_t(G-2)\langle S \rangle] H_0^{-1} \quad (1.51)$$

Параметры  $I_e$  и  $I_t$  зависят как от интенсивности взаимодействия ядра с поляризованными электронами, так и от степени поляризации этих электронов,  $\langle S \rangle$  — квантовомеханическое среднее значение спина парамагнитного иона.

Выражение для  $\langle S \rangle$  можно представить в виде

$$\langle S \rangle = \chi_m H_0 / g \mu_B N_0, \quad (1.52)$$

где  $N_0$  — число Авогадро. Из выражений (1.51) и (1.52) получаем

$$\sigma_{\text{iso}}^{\text{к.о.с.в.}} = [I_e(G-1) - I_t(G-2)] (\chi_m / g \mu_B N_0). \quad (1.53)$$

Для изоэлектронных соединений можно, по-видимому, считать, что коэффициенты  $I_e$  и  $I_f$  являются постоянными. Знание параметров  $I_c$  и  $I_f$  вычисленных по экспериментальным значениям сдвигов  $\sigma_{iso}$ , дает возможность оценить эффективность участия  $e_g$ - и  $t_{2g}$ -орбиталей в переносе спиновой плотности. Такого рода информация полезна не только при объяснении характера химической связи, но и при анализе механизмов магнитных фазовых переходов в соединениях  $d$ -элементов [22].

В настоящее время не существует теории, которая давала бы удовлетворительное описание взаимодействия  $4f$ -оболочки редкоземельных ионов с ближайшими электронами, поэтому мы ограничиваемся качественным рассмотрением этого взаимодействия в соединениях РЗЭ [23].

Косвенное взаимодействие электронов  $4f$ -оболочки ионов РЗЭ с ядром А комплекса  $AO_n$  (А — переходный металл) можно представить следующим образом: эффекты ковалентности связи и обменное взаимодействие  $4f$ -электронов с электронами комплекса  $AO_n$  приводят к раскомпенсации спиновых состояний последних и появлению ненулевой спиновой плотности на ядре атома А. Ввиду того что конечной плотностью состояний на ядре обладают только  $s$ -электроны, поляризацию  $p$ - и  $d$ -электронов можно не принимать во внимание. Контактное взаимодействие поляризованных  $s$ -электронов со спином ядра атома А вызывает появление изотропного сдвига линии ЯМР. В ряду изоэлектронных соединений можно, по-видимому, считать, что интенсивность взаимодействия  $s$ -электронов с ядром является постоянной, т.е. зависимость  $\sigma_{iso}^{косв}$  от номера РЗЭ связана в основном с природой взаимодействия  $4f$ -оболочки иона РЗЭ с электронами комплекса  $AO_n$ .

При описании взаимодействующих комплексов  $AO_n$  и ионов РЗЭ ( $Ln$ ) в соединениях с редкоземельными элементами включение эффектов ковалентности возможно с помощью эффективного гамильтониана дипольного обменного взаимодействия электронов, связывающих  $2a_1$ -орбитали со спином  $\vec{S}$  с локализованными магнитными моментами ионов РЗЭ со спином  $\vec{S}_1 = (g-1)\vec{J}$ :

$$\hat{H}_1 = I(g-1)(\vec{J}\vec{S}), \quad (1.54)$$

где  $\vec{J}$  — полный механический момент иона  $Ln^{3+}$ ,  $I$  — эффективный обменный параметр. Величина и знак  $I$  определяются, с одной стороны, значением прямого обменного интеграла для  $AO_n$  и иона  $Ln^{3+}$ , с другой стороны, антиферромагнитными эффектами локализации.

Кроме рассмотренных механизмов, магнитное диполь-дипольное взаимодействие электронов  $2a_1$  МО  $AO_n$  с орбитальным током  $4f$ -электронов дает добавочный член к энергии поляризации (1.54):

$$\hat{H}_2 = -\Lambda(g-2)(\vec{J}\vec{S}). \quad (1.55)$$

Здесь  $(g-2)\vec{J} = \vec{L}$  — локализованный орбитальный момент иона  $Ln^{3+}$ ,

$\Lambda$  – константа взаимодействия спин –  $2a$  МО –  $4f$ -орбиталь иона  $\text{Ln}^{3+}$ . Величины  $I$  и  $\Lambda$  в уравнениях (1.54) и (1.55), определяющие соответственно "спиновую" и "орбитальную" поляризации, могут быть одного порядка для соединений с низкими значениями температуры магнитного фазового перехода.

Поскольку эффективное магнитное поле на ядрах атома А, ответственное за величины  $\sigma_{\text{iso}}$ , пропорционально поляризации  $s$ -электронов, обусловленной влиянием окружающих ионов редкоземельных элементов, естественно предположить, что

$$\sigma_{\text{iso}}^{\text{косв}} = \alpha(g-1)gJ(J+1) - \beta(g-2)gJ(J+1), \quad (1.56)$$

где  $\alpha = kI$ ,  $\beta = k\Lambda$  (коэффициент  $k$  определяется сверхтонким взаимодействием  $s$ -электронов поляризованного кластера  $\text{AO}_n$ ), а  $gJ(J+1)$  пропорционально  $\langle J_z \rangle$ . Соотношение между  $\alpha$  и  $\beta$  определяет температуру перехода в упорядоченное состояние.

Справедливость выражения (1.56), полученного путем качественных рассуждений, подтверждена расчетами в рамках метода Боголюбова с использованием кластерных МО моделей [24].

Интересная информация при рассмотрении микроскопических свойств кристаллов, содержащих два (или более) сорта магнитных ионов  $\text{M}^{(i)}$  и  $\text{M}^{(j)}$ , может быть получена из результатов измерений ЯМР, поскольку имеется принципиальная возможность наблюдения за локальным поведением различных неэквивалентных узлов. Для объяснения наблюдаемых величин  $\sigma_{\text{iso}}$  и, таким образом, сверхтонких полей на ядрах  $\text{M}^{(i)}$  и  $\text{M}^{(j)}$  необходимо учитывать следующие механизмы: во-первых, вклад в  $\sigma_{\text{iso}}$  от электронов внутренних  $s$ -оболочек, поляризованных за счет обменного взаимодействия с  $d$ -электронами; во-вторых, вклад от электронов внутренних и внешних  $s$ -оболочек, поляризованных за счет косвенного обмена электронами незаполненных оболочек соседних комплексов.

Взаимодействие первого типа может быть представлено гамильтонианом СТВ

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{N} \left[ \sum_{f_i} A(f_i)(IS_i) + \sum_{f_j} A(f_j)(IS_j) \right], \quad (1.57)$$

где  $N$  – число парамагнитных комплексов,  $A(f_i)$  и  $A(f_j)$  – константы СТВ для ионов  $\text{M}^{(i)}$  и  $\text{M}^{(j)}$  соответственно,  $S_i$  и  $S_j$  – спины ионов  $\text{M}^{(i)}$  и  $\text{M}^{(j)}$  соответственно,  $I$  – спин ядра. Аналогично для второго типа взаимодействия

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 = & \left\{ \sum_{\{f_i f_j\}} A(f_i f_j')(IS_i) + A(f_i f_j')(IS_j) + \right. \\ & \left. + A(f_j f_i')(IS_i) + A(f_j f_i')(IS_j) \right\} N^{-1}. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Здесь  $A(f_{ij})$  – константа СТВ, пропорциональная интегралу обменной

поляризации [24]

$$\begin{aligned}
 I(f'_i \Gamma_i / \Gamma'_i f'_i) &= \\
 &= -F(f'_i \Gamma_i / \Gamma'_i f'_i) + [\vec{h}(f'_i \Gamma_i) h(\Gamma'_i / f'_i)] / \Delta(f_i / \Gamma_i) + \\
 &+ [h(\Gamma_i f_i) \vec{h}(f'_i \Gamma_i)] / \Delta(\Gamma_i / f_i).
 \end{aligned}$$

Член  $F(f'_i \Gamma_i / \Gamma'_i f'_i)$  описывает поляризационный вклад потенциального обмена, обусловленного перекрыванием  $t_{2g}$ -орбиталей  $f_i$ -комплекса с орбиталями  $\Gamma_i, \Gamma'_i$   $f'_i$ -комплекса, два других члена соответствуют процессам поляризации за счет переноса электронов (кинетический обмен),  $\Delta(f, \Gamma)$  – энергия переноса.

Анализ выражения (1.58) показывает, что локальное магнитное поле на ядрах ванадия является сложной функцией, зависящей от числа парамагнитных ионов, окружающих данное ядро, а также от характера связи этих ионов. Непосредственный учет всех этих факторов не представляется возможным. Для того чтобы обойти эту трудность, пренебрегаем угловой зависимостью косвенной обменной поляризации.

С учетом приближений (1.57) и (1.58) естественно предположить, что

$$\sigma_{\text{iso}}^{(i)} = A_i \frac{\chi^{(i)}}{\gamma \hbar g \mu_B N_0} + \alpha_{ii} A_{ii} \frac{\chi^{(i)}}{\gamma \hbar g \mu_B N_0} + \alpha_{ij} A_{ij} \frac{\chi^{(j)}}{\gamma \hbar g \mu_B N_0}, \quad (1.59)$$

$$\sigma_{\text{iso}}^{(j)} = A_j \frac{\chi^{(j)}}{\gamma \hbar g \mu_B N_0} + \alpha_{jj} A_{jj} \frac{\chi^{(j)}}{\gamma \hbar g \mu_B N_0} + \alpha_{ji} A_{ji} \frac{\chi^{(i)}}{\gamma \hbar g \mu_B N_0}, \quad (1.60)$$

где  $\chi^{(i)}, \chi^{(j)}$  – магнитные восприимчивости узлов  $M^{(i)}$  и  $M^{(j)}$  соответственно, величины  $\alpha_{ij}$  определяются средним числом ионов  $M^{(j)}$ , окружающих ионы  $M^{(i)}$ ; параметры  $A_i$  и  $A_{ij}$  пропорциональны соответственно поляризации  $s$ -оболочек атомов  $M^{(i)}$  из-за взаимодействия с собственными электронами и благодаря участию в косвенном обмене между парамагнитными ионами соседних комплексов [25]. Используя экспериментальные значения  $\sigma_{\text{iso}}^{(ij)}$  для нескольких близких по структуре соединений, можно найти параметры  $A_i$  и  $A_{ij}$  и получить информацию о распределении и характере связи спиновых моментов ионов  $M^{(i)}$  и  $M^{(j)}$ . Значение этих параметров позволяет с высокой точностью вычислить "долю" неспаренного электрона в положениях  $M^{(i)}$  и  $M^{(j)}$ .

В заключение отметим, что в работе [26] (см. также [23]) построен эффективный оператор, учитывающий взаимодействие конфигураций через одночастичное возмущение. Применение аппарата продемонстрировано на примере интерпретации электронного экранирования ядерных моментов.



### 1.3. ГРАДИЕНТ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЯДРАХ АТОМОВ

В зонной модели вычисление ГЭП даже для простых высокосимметричных структур представляет сложную и трудоемкую работу [23]. Поэтому все расчеты ГЭП проводятся либо в ионной модели, либо в приближении кристаллического поля. Первым методом обычно рассчитывается ГЭП на ядрах ионов, находящихся в  $s$ -состоянии. В этой модели ГЭП определяется суммированием по ионам решетки с зарядами, выбранными в соответствии с формальной валентностью ионов. Существуют несколько методов вычисления решеточных сумм, каждый из которых обладает определенными преимуществами и недостатками. Наиболее часто используется метод непосредственного суммирования по решетке, однако сходимость знакопеременного ряда плохая и необходимо прибегать к искусственным приемам. Для улучшения результатов учитывают мультипольные моменты, что вносит некоторую неопределенность в расчеты, связанную с выбором мультипольных поляризуемостей иона и обрывом ряда мультипольного разложения.

Результаты расчетов в таком приближении соответствуют экспериментальным значениям ГЭП лишь для ионных кристаллов. Для соединений с ковалентным характером связи вычисленные значения ГЭП отличаются от наблюдаемых в десятки раз. Для таких соединений перекрытие волновых функций электронов ионов и лигандов и эффекты ковалентности приводят к искажению сферической симметрии электронного распределения заполненных оболочек и к частичному заселению пустых оболочек иона. В результате появляется дополнительный градиент поля (атомный), который часто по величине сравним с вкладом в ГЭП от решетки. Как показали расчеты ГЭП в соединениях железа [27, 28], учет только эффектов перекрытия в ряде случаев позволяет объяснить наблюдаемые квадрупольные расщепления. Однако для большинства рассматриваемых здесь соединений переходных металлов такой подход неприемлем, так как они являются весьма ковалентными. Вычисленные электронные конфигурации и заряды на атомах отличаются от предполагаемых в ионной модели. Более того, например, заряды на атомах кислорода не являются одинаковыми и равными  $-2$ , а в значительной мере зависят от длин связей  $M-O$ . Электронная заселенность  $\alpha$ - и  $p$ -орбиталей велика, и, следовательно, должен существовать ГЭП, связанный с анизотропией этих заселенностей [29].

Градиент электрического поля на ядрах ионов, имеющих орбитально вырожденное основное состояние, рассчитывают в модели кристаллического поля. Классические работы, посвященные квадрупольным взаимодействиям в соединениях  $Fe^{2+}$ , выполнены Ингалсом [30]. ГЭП для таких ионов характеризуется большой величиной и сильной температурной зависимостью. Существенные изменения в ГЭП могут вносить также эффекты спин-орбитального взаимодействия. К таким соединениям относятся, в частности,  $VO_2$  и  $V_2O_3$ . Величины ГЭП, полученные в ионной модели для  $VO_2$  и  $V_2O_3$ , в 5–10 раз отличаются от экспериментальных значений. Такое расхождение связано в основном с двумя эффектами. Прежде всего, эти оксиды являются ковалентными соединениями, для которых ионная модель плохо применима. Кроме того, заряды на атомах ванадия и

кислорода сильно отличаются от предполагаемых значений +4 и +3 (V) и -2 (O) в этой модели [29]. Значит, для анализа экспериментальных спектров и расчета различных вкладов в ГЭП на ядрах атомов в соединениях переходных элементов как с заполненной, так и с открытой оболочкой следует использовать подходы, которые в отличие от ионной модели и теории кристаллического поля корректно описывают эффекты ковалентности, химического связывания и электронного распределения. Как показано в [29], одним из таких подходов могут служить кластерные методы молекулярных орбиталей.

До недавнего времени все расчеты в кластерной модели проводились только для симметричных структур, для которых известно направление главных осей относительно кристаллографических. Для определения параметров квадрупольного взаимодействия в таких соединениях достаточно вычислить лишь две диагональные компоненты тензора ГЭП. Однако для низкосимметричных структур, где заведомо трудно найти направление главных осей, необходимо рассчитать все компоненты тензора. Диагонализация тензора ГЭП позволяет определить величину градиента электрического поля, параметр асимметрии и направления главных осей тензора относительно выбранной системы координат.

Ниже приведены формулы, связывающие компоненты тензора ГЭП с заселенностями атомных орбиталей, с помощью которых вычислены различные вклады, выявлена их роль в формировании градиента электрического поля на ядрах атомов переходных элементов.

Существуют два основных источника ГЭП на ядре: 1) несферичность валентных электронных оболочек атомов; 2) наличие кристаллического поля соседних ионов, если симметрия окружения не является кубической.

В кристалле возникает дополнительный ГЭП, обусловленный искажением внутренних электронных оболочек атома под влиянием валентных электронов этого атома и внешних зарядов. С учетом этого эффекта компонента полного тензора ГЭП может быть записана в виде

$$q_{ij} = q_{ij}^{\text{эл}} (1 - R) + q_{ij}^{\text{реш}} (1 - \gamma_{\infty}). \quad (1.61)$$

Здесь  $q_{ij}^{\text{эл}}$  - ГЭП, создаваемый валентными электронами,  $q_{ij}^{\text{реш}}$  - ГЭП, создаваемый внешними зарядами,  $R$ ,  $\gamma_{\infty}$  - экранирующие константы Штернхаймера.

Электронная часть тензора ГЭП на ядре атома А через операторы диполь-дипольного электростатического взаимодействия

$$\hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(Ak) = e(3r_{Ak}^i r_{Ak}^j - r_{Ak}^2 \delta^{ij}) / r_{Ak}^5$$

записывается следующим образом:

$$q_{ij}^{\text{эл}}(A) = - \langle \psi | \sum_k \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(Ak) | \psi \rangle, \quad (1.62)$$

где  $r_{Ak}$  - радиус-вектор, связывающий ядро А и  $k$ -й электрон, а  $r_{Ak}^i$  - его  $i$ -я компонента;  $\psi$  - многоэлектронная волновая функция, для орбитального невырожденного основного состояния может быть представлена

одним слейтеровским детерминантом. В приближении МО ЛКАО уравнение (1.62) имеет вид

$$q_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}) = -\sum_{\alpha} N_{\mu} \sum_{\beta\beta'} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} \langle J_{\beta} | q_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta'} \rangle, \quad (1.63)$$

где  $N_{\mu}$  — заселенность молекулярной орбитали  $\mu$ . Уравнение (1.63) можно разбить на члены, относящиеся к различным центрам:

$$\begin{aligned} q_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}) = & \sum_{\alpha} N_{\alpha} \left[ \sum_{\beta\beta'}^{\mathbf{A}} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} \langle J_{\beta} | \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta'} \rangle + \right. \\ & + 2 \sum_{\beta}^{\mathbf{A}} \sum_{\mathbf{B} \neq \mathbf{A}} \sum_{\beta'}^{\mathbf{B}} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} \langle J_{\beta} | \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta'} \rangle \sum_{\mathbf{B} \neq \mathbf{A}} \sum_{\beta\beta'}^{\mathbf{B}} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} \times \\ & \times \langle J_{\beta} | \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta'} \rangle + \sum_{\substack{\mathbf{B} \neq \mathbf{A} \\ \mathbf{C} \neq \mathbf{A}}} \sum_{\beta\beta'}^{\mathbf{B} \ \mathbf{C}} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} \langle J_{\beta} | \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta'} \rangle \left. \right]. \end{aligned} \quad (1.64)$$

В одноцентровом приближении это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} q_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}) = & -\sum_{\alpha} N_{\alpha} \sum_{\beta\beta'} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} \langle J_{\beta} | \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta'} \rangle = \\ = & -\sum_{\alpha} N_{\alpha} \sum_{\beta} C_{\alpha\beta}^2 \langle J_{\beta} | \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta} \rangle - \sum_{\alpha} N_{\alpha} \sum_{\beta\beta'} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'}, \end{aligned} \quad (1.65)$$

$$\langle J_{\beta} | \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta'} \rangle = -\sum_{\beta}^{\mathbf{A}} n(\beta) \langle J_{\beta} | \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta} \rangle -$$

$$- \sum_{\beta\beta'} n(\beta\beta') \langle J_{\beta} | \hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k) | J_{\beta'} \rangle,$$

где  $n(\beta)$  и  $n(\beta\beta')$  — заселенности по Малликену.

В матричных элементах выделим угловые и радиальные части. Компоненты оператора  $\hat{q}_{ij}^{\text{эл}}(\mathbf{A}k)$ , выраженные через комбинации сферических гармоник, приведены в [29]. Представим атомную орбиталь в виде произведения действительной комбинации сферических гармоник на радиальную функцию  $R(r)$ , составленную из нормированных слейтеровских функций:

$$R(r) = \sum_j b_j [(2n_j)!]^{-1/2} (2\xi_j)^{n_j+1/2} r^{n_j-1} \exp(-\xi_j r). \quad (1.66)$$



$$q_{xz}^{4p} = -\frac{6}{5} \langle r^{-3} \rangle_{4p} n(p_y, p_z),$$

$$q_{yy}^{4p} = \frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle_{4p} [n(p_z) + n(p_x) - 2(p_y)],$$

$$q_{zz} = -q_{xx} - q_{yy}.$$

Оценим эффект пренебрежения двухцентровыми членами в (1.64), предполагая, что двухцентровые интегралы пропорциональны соответствующим интегралам перекрывания [33]:

$$\langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_{\beta'} \rangle = \frac{1}{2} S_{\beta\beta'} (\langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_\beta \rangle + \langle J_{\beta'} | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_{\beta'} \rangle).$$

Тогда выражение (1.64) с учетом решеточного члена принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} q_{ij}(A) = & -\sum_{\alpha} N_{\alpha} \left[ \sum_{\beta \neq \beta'}^A C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} \langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_{\beta'} \rangle + \right. \\ & + \sum_{\beta}^A \{ C_{\alpha\beta}^2 + \sum_{B \neq A}^B S_{\beta\beta'} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} \} \langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_\beta \rangle + \\ & + \sum_{B \neq A}^B \sum_{\beta} \{ C_{\alpha\beta}^2 + \sum_{C \neq A}^C S_{\beta\beta'} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} + \sum_{\beta'}^A S_{\beta\beta'} C_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta'} \} \langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_{\beta'} \rangle + \\ & \left. + e \sum_{B \neq A} z_B R_{AB}^{-5} (3x_{AB}^i x_{AB}^j - R_{AB}^2 \delta_{ij}) \right]. \quad (1.68) \end{aligned}$$

Используя понятие общей заселенности атомной орбитали, получим

$$\begin{aligned} q_{ij}(A) = & -\sum_{\beta \neq \beta'}^A n(\beta, \beta') \langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_{\beta'} \rangle - \sum_{\beta}^A N(\beta) \langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_\beta \rangle - \\ & - \sum_{B \neq A} \left\{ \sum_{\beta}^B N_{\beta} \langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_{\beta'} \rangle - ez_B \frac{3x_{AB}^i x_{AB}^j - R_{AB}^2 \delta_{ij}}{R_{AB}^5} \right\}. \quad (1.69) \end{aligned}$$

Рассматривая матричные элементы, относящиеся к атому B, в модели точечных зарядов  $\langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_{\beta'} \rangle = -e q_{ij}^{peш}$  для  $q_{ij}(A)$  имеем выражение

$$\begin{aligned} q_{ij}(A) = & -\sum_{\beta}^A N(\beta) \langle J_\beta | \hat{q}_{ij}^{3n}(Ak) | J_\beta \rangle + \sum_{\beta\beta'}^A n(\beta\beta') \langle J_\beta | q_{ij}^{3n}(Ak) | J_{\beta'} \rangle + \\ & + \sum_{B \neq A} Q(B) R_{AB}^{-5} (3x_{AB}^i x_{AB}^j - R_{AB}^2 \delta_{ij}), \quad (1.70) \end{aligned}$$

где  $Q(B)$  — полный заряд атома B.

Вклад от валентных элементов в (1.70) совпадает с (1.67), если заметить заселенности  $n$  на общие заселенности  $N$ .

Вычисление  $q_{ij}^{peш}$  в точечном приближении проводится суммированием по ионам решетки:

$$q_{ij}^{peш}(A) = \sum_{A \neq B} Q(B) R_{AB}^{-5} (3r_{AB}^i r_{AB}^j - R_{AB}^2 \delta_{ij}). \quad (1.71)$$

Число учитываемых ионов в выражении (1.71) определяется задаваемой точностью расчета. В ряде работ это число превышает значение  $10^5 - 10^6$  ионов. Однако такая точность во многих немодельных задачах излишня. Различные дефекты и поверхностные явления в кристаллах дадут более значительные расхождения, чем учет большого количества ионов. Кроме того, существует неопределенность в величине заряда, поскольку в большинстве задач кристалл нельзя рассматривать как ионный. Учитывая также, что ГЭП на ядре убывает с расстоянием по зависимости  $1/r^3$ , член  $q_{ij}^{perm}$  в большом числе случаев можно рассчитывать с учетом только ближайшего окружения резонирующего ядра.

В качестве примера рассмотрим расчет ГЭП на ядрах ванадия в ортованадатах РЗЭ со структурой циркона [34]. В этой структуре четыре ближайших к ванадию атома кислорода образуют слегка искаженный тетраэдр, в котором все расстояния V—O одинаковы, а тетраэдр сжат вдоль кристаллографической оси  $c$ . Поскольку локальное окружение ядра ванадия имеет зеркально-поворотную ось симметрии четвертого порядка, то параметр асимметрии равен нулю. Главная ось  $z$  тензора ГЭП направлена вдоль кристаллографической оси  $c$ . В этом случае ГЭП определяется соотношениями

$$q^{at}(3d) = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} [n(d_{x^2-y^2}) + n(d_{xy}) - n(d_{z^2}) - \frac{1}{2} n(d_{yz}) - \frac{1}{2} n(d_{xz})], \quad (1.72)$$

$$q^{at}(4p) = -\frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle_{4p} [n(p_x) + n(p_y) - 2n(p_z)],$$

где  $n(\alpha)$  — атомная заселенность орбитали  $\alpha$ .

Для расчета электронной структуры кластеров  $VO_4^{3-}$  использовался полуэмпирический метод Малликена—Вольфсберга—Гельмгольца (МВГ) с самосогласованием по зарядам и конфигурациям.

В табл. 1.7 приведены значения  $q^{at}$  от  $3d-4p$ -электронов, вычисленные по формулам (1.72). Из таблицы видно, что основной вклад с ГЭП дают  $3d$ -электроны; ГЭП, создаваемый распределением  $4p$ -электронов, в несколько раз меньше. Для ортованадатов существенными являются многоцентровые эффекты. Учет двухцентровых членов в приближении Малликена  $q^{at'}$  (формулы (1.72)) с заменой  $n(\alpha)$  на общую атомную заселенность  $N(\alpha)$  приводит к уменьшению величины ГЭП для  $3d$ -электронов почти в 2 раза, вклад от  $4p$ -электронов  $q^{at'}(4p)$ , наоборот, более чем в 2 раза увеличивается.

Решеточные члены, вычисленные для четырех ближайших атомов кислорода с зарядами, полученными в методике МВГ и скорректированными на заряд иона редкоземельного элемента, по величине примерно равны атомному вкладу и имеют противоположный знак.

Небольшие изменения геометрических параметров кластера  $VO_4^{3-}$  в ряду  $LnVO_4$  существенно меняют величину градиента. Как атомные вклады, так и абсолютные значения решеточных вкладов монотонно возрастают

Таблица 1.7. Экспериментальные и рассчитанные значения ГЭП,  $10^{-12}$  ед. СГС

$RVO_4$	Эксперимент [35, 36]	Метод МВГ		
		$q^{ar}(3d)$	$q^{ar'}(3d)$	$q^{ar}(4p)$
ScVO <sub>4</sub>	1047,05	225,83	114,02	17,42
YbVO <sub>4</sub>	1190,2	232,74	123,26	16,93
ErVO <sub>4</sub>	1244,10	259,60	135,98	19,30
DyVO <sub>4</sub>	1286,60	262,13	137,12	19,47
TbVO <sub>4</sub>	1305,92	263,40	137,70	19,59
YVO <sub>4</sub>	1309,78	266,41	141,66	19,33
ErVO <sub>4</sub>	1363,88	280,75	145,16	21,02
NdVO <sub>4</sub>	1433,42	278,61	145,36	20,76

$RVO_4$	Эксперимент [35, 36]	Метод МВГ		Метод дискретного варьирования $x_\alpha$	
		$q^{ar'}(4p)$	$q^{реш}$	$q^{ar}(3d)$	$q^{ar}(3p)$
ScVO <sub>4</sub>	1047,05	36,62	-364,82	-	-
YbVO <sub>4</sub>	1190,2	38,15	-376,89	212,68	-1479,75
ErVO <sub>4</sub>	1244,10	42,79	-420,29	-	-
DyVO <sub>4</sub>	1286,60	43,18	-424,38	-	-
TbVO <sub>4</sub>	1305,92	43,34	-426,04	-	-
YVO <sub>4</sub>	1309,78	43,69	-431,90	228,86	-1582,97
ErVO <sub>4</sub>	1363,88	46,39	-459,97	-	-
NdVO <sub>4</sub>	1433,42	46,48	-455,85	-	-

с уменьшением атомного номера Лл. Для NdVO<sub>4</sub> ГЭП (атомный и решеточный) увеличивается примерно в 1,3 раза по сравнению с ГЭП на ядре <sup>51</sup>V в ScVO<sub>4</sub>. Исключение из монотонной зависимости составляет EuVO<sub>4</sub>. Вычисленные значения ГЭП в несколько раз меньше экспериментальных величин. Однако относительные изменения градиентов находятся в соответствии с экспериментом (см. табл. 1.7). Вклад  $q^{реш}$ , рассчитанный с учетом ближайшего окружения, не может объяснить наблюдаемое значение ГЭП, а учет ионов в сфере радиусом 12 Å приводит к малой поправке (примерно 10%).

Чтобы убедиться, что расхождение вычисленных и экспериментальных величин ГЭП не связано с погрешностями метода МВГ, были проведены расчеты методом дискретного варьирования  $x_\alpha$ . Расчет  $q^{ar}(3d)$  с орбитальными заселенностями, полученными этим методом для кластера VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> в YVO<sub>4</sub> и YbVO<sub>4</sub>, дает значения, которые хорошо согласуются с ГЭП, вычисленными в методе МВГ. Таким образом, в данной модели не удается объяснить большую величину ГЭП в ортованадатах.

В подобных соединениях может существовать дополнительный вклад

в ГЭП, связанный с искажением  $3p$ -оболочки. Отклонение от сферической симметрии распределения  $3p$ -электронов происходит вследствие ковалентной связи и перекрывания волновых функций атомов ванадия и кислорода. Авторы работы [34] учли оба эффекта в методе дискретного варьирования  $x_a$ . Среднее значение  $\langle r^{-3} \rangle = 36,09$  а.е. вычислено для  $3p$ -функций, полученных численным методом Хартри—Фока—Слейтера. Поскольку  $\langle r^{-3} \rangle_{3p}$  в 13 раз больше  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$ , то незначительные изменения в заселенностях  $3p$ -орбиталей оказывают существенное влияние на величину ГЭП. Значения  $q^{at}(3p)$  на порядок больше, чем  $q^{at}(3d)$  (см. табл. 1.7). Суммарная величина ГЭП находится в соответствии с экспериментом. Значения ГЭП для  $YVO_4$  и  $YbVO_4$  хорошо коррелируют с общим характером изменения градиента в ряду ортованадатов элементов III группы. Проведенный расчет показывает, что ГЭП в ортованадатах обусловлен электронным распределением в кластере  $VO_4^{3-}$  и для правильного описания ГЭП необходимо учитывать искажение не только  $3d$ - и  $4p$ -, но и  $3p$ -оболочек.

#### 1.4. СТВ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Точечные дефекты, примеси, центры окраски и другие дефекты кристаллической решетки могут оказывать влияние на сигналы ЯМР. Если говорить о диполь-дипольном взаимодействии, то при концентрациях  $\leq 1\%$  неподвижные дефекты не сказываются на его величине, подвижные дефекты могут привести к сужению линии и укорочению времени спинрешеточной релаксации. Дефекты, искажающие решетку, в некоторых кристаллогидратах изменяют форму линии ПМР и увеличивают подвижность молекул воды [37]. В многоводных гидратах наличие "избыточных" ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$  можно связать с дефектами льдоподобной структуры [38].

Наиболее эффективным оказалось изучение дефектов кристаллической структуры методом магнитного резонанса ядер, обладающих электрическими квадрупольными моментами  $Q \neq 0$  [39, 40]. Значительное распространение получила модель критических радиусов ("все или ничего"), предложенная Бломбергеном и Роуландом (цит. по [41]). Ее сущность заключается в том, что вокруг примеси (дефекта) описывают сферу критического радиуса, внутри которой ГЭП на ядрах матрицы настолько велик, что они не дают вклада в резонанс. Если  $c$  — концентрация примеси, то  $(1 - c)$  — вероятность того, что в определенном месте кристалла нет дефектов. Если внутри выделенной сферы имеется  $p$  узлов, то  $(1 - c)^p$  есть вероятность того, что все эти узлы заняты атомами матрицы. В соответствии с этим интенсивность сигнала ЯМР равна

$$J(c) = J_0(1 - c)^p,$$

где  $J_0$  — интенсивность резонансной линии в отсутствие дефектов. В то же время  $p$  имеет смысл количества ядер матрицы (числа размытия), не участвующих в резонансе.

В работах [41, 42] модель Бломбергена и Роуланда несколько изменена применительно к случаю, когда дефекты образуют пары. Коэн и Райф [39] получили выражения для формы линии центрального перехода при малой



или высокой концентрации дефектов. Следует заметить, что в случае дислокаций искажение поля уменьшается как  $r^{-1}$  по сравнению с  $r^{-3}$  для точечных дефектов. Поэтому дислокации достаточно часто исследуются методом ЯМР. Этим методом, в частности, можно определить усредненную по объему кристалла (в этом преимущество перед методом ямок травления) плотность дислокаций [43]. Наконец, в некоторых случаях наличие дефекта в первой координационной сфере не приводит к исчезновению линии ЯМР, а лишь изменяет ее параметры.

Другим измеряемым параметром (наряду с интенсивностью) может быть, например, ширина низкочастотного пика расщепленной линии центрального перехода, как это сделано в работе [44] при исследовании нестехиометрии поликристаллического ниобата лития. Авторы работы [45] изучили угловое изменение ширины линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в монокристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Они показали, что ширину линии можно вычислить на основе модели, в которой и величина, и направление ГЭП являются случайными характеристиками.

Авторы работы [46] при исследовании методом ЯМР  $^{51}\text{V}$  поликристаллических ортованадатов РЗЭ обнаружили зависимость величин параметров уширения  $\lambda$  от частоты генерации  $\nu_0$ . Таким образом, эти параметры определяются не только шириной линии монокристалла  $\lambda$ , обусловленной диполь-дипольным межъядерным взаимодействием. В реальных кристаллах существуют дополнительные источники уширения, приводящие к частотной зависимости  $\lambda$ . Естественно считать, что такими источниками могут быть пространственные вариации величин локальных электрических и магнитных полей в местах расположения ядер ванадия, вызванные дефектами решетки. В результате, имея экспериментальную зависимость  $\lambda(\nu_0)$ , можно судить о степени искажения кристаллической решетки под влиянием дефектов и об однородности распределения магнитных ионов (в том числе примесей) по кристаллу.

Влияние дефектов на электрические и магнитные СТВ рассмотрим на конкретных веществах. Речь пойдет о тугоплавких соединениях ванадия со структурой  $\text{NaCl}$  [47], на примере которых можно изучить большую группу свойств, так как их спектры ЯМР обычно состоят из нескольких линий от различных окружений ванадия (таким образом, можно получить распределение по окружениям и охарактеризовать каждое окружение набором параметров СТВ).

Наличие широких областей гомогенности и сильные вариации всех физико-химических свойств с изменением дефектности заставляют особое внимание обратить на электронное строение нестехиометрических тугоплавких соединений  $d$ -металлов IVA-и VA-подгрупп вообще и ванадия в частности. Попытки связать наблюдаемые зависимости типа свойство—дефектность с особенностями электронного спектра привели к созданию качественных моделей зонной структуры нестехиометрических фаз, а также обусловили проведение численных расчетов. Основное внимание обращалось на выяснение природы химической связи и роли вакансий в стабилизации решетки. Если первую часть задачи можно считать решенной, то по второй имеются существенные разногласия. Существующие модели для объяснения механизма стабилизации решетки вакансиями подробно изложены в обзоре [48]. Рассмотрим некоторые из них.

В рамках модели жестких зон для объяснения высокой концентрации вакансий предполагается, что вакансия вносит общее возмущение в кристалл и не влияет на форму поверхности Ферми, а меняет лишь заполнение полос в зависимости от концентрации валентных электронов (КВЭ). В рамках этой модели Денкер [49] объясняет высокие равновесные концентрации вакансий в  $TiO_x$  общим уменьшением (по сравнению с комплектым составом) КВЭ, что приводит к понижению энергии Ферми  $E_F$  и общей энергии системы, стабилизируя структуру. Однако такое пренебрежение индивидуальными особенностями полосовой структуры конкретных соединений заставляет считать, что введение вакансий должно стабилизировать любое соединение, что в общем случае неверно.

Наоборот, в электронно-валентной модели Гельда и Цхая [50] предполагается, что дефект является локальным возмущением электронных состояний в кристалле. При их образовании исчезают некоторые M—X-связи (M — переходный металл, X = C, N, O), а ранее экранированные M—M-связи переходят в незэкранированные. В связи с этим, в частности, возникновение X-дефекта ведет к образованию локальных энергетических уровней, расщепленных в соответствии с симметрией образующих связь  $d$ -орбиталей. Электроны в этих состояниях располагаются вблизи вакансий, занимая, связующие состояния незэкранированных M—M-взаимодействий.

Если в указанных моделях степень зарядового состояния вакансий не контролируется, можно использовать модель высокозаряженной вакансии, что позволяет компенсировать уменьшение энергии Маделунга в дефектных кристаллах и приводить к энергетической стабилизации значительной равновесной концентрации вакансий. Эту модель предложил Гуденаф [51].

В модели конфигурационной локализации электронов Самсонова [52, 53] в качестве основного параметра, характеризующего электронные свойства системы, вводится статистический вес атома со стабильными конфигурациями (СВАСК). Для рассматриваемого класса веществ валентные электроны разделяются на две подсистемы (локализованные и делокализованные), определяющие соответственно решеточные и поверхностные свойства. Тогда изменение вкладов отдельных атомных состояний в M—M-связи при отклонении от стехиометрии будет определяться СВАСК  $d^5$  и СВАСК  $sp^3$ . Нужно иметь в виду, что перечисленные теории не дают какого-либо количественного анализа электронно-энергетического спектра, а вводимые параметры (типа СВАСК и КВЭ) пригодны лишь для грубых количественных корреляций, кроме того, феноменологические модели не нашли количественного подтверждения в зонных и кластерных расчетах [48]. Однако и расчетные методы в ряде случаев дают погрешности, которые могут исказить конечный результат. Таким образом, очевидна необходимость экспериментальной проверки существующих воззрений.

Спектры ЯМР  $^{51}V$  в  $VX$  (X = C, N, O), записанные при комнатной температуре, представлены на рис. 1.9–1.11. Они достаточно подробно изучены в работах [54–58]. В спектрах  $VC_x$  с уменьшением  $x$  наблюдается последовательное появление трех линий, связанных с различным числом вакансий в ближайшем окружении атомов ванадия. В спектрах  $VN_x$  наблюдаются две линии — первая связана с комплектым окружением V, а во вторую дают вклады все остальные конфигурации ближашего окружения [56].

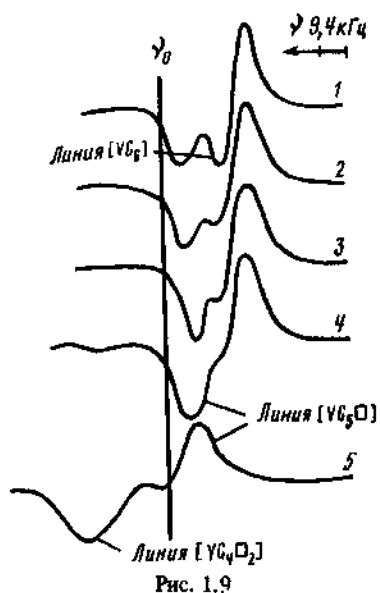


Рис. 1.9

Рис. 1.9. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$ , записанные на частоте 15 МГц при комнатной температуре

1 -  $\text{VC}_{0,87}$ ; 2 -  $\text{VC}_{0,86}$ ; 3 -  $\text{VC}_{0,85}$ ; 4 -  $\text{VC}_{0,84}$ ; 5 -  $\text{VC}_{0,75}$

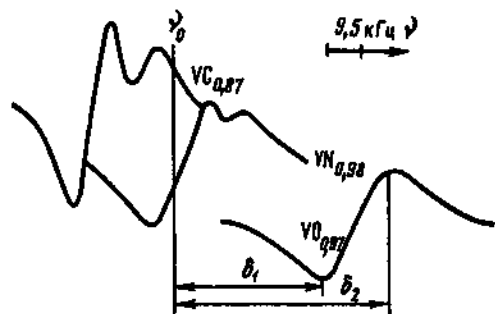


Рис. 1.10

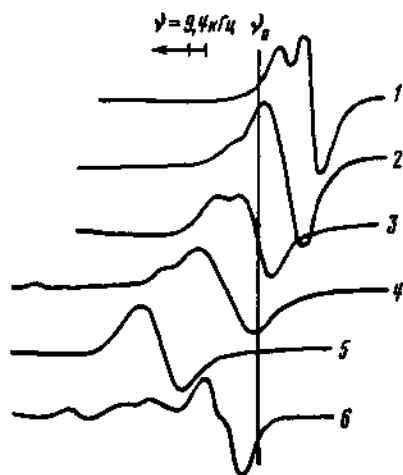


Рис. 1.11

Рис. 1.11. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$

1 -  $\text{VC}_{0,87}$ ; 2 -  $\text{VN}_{0,80}\text{C}_{0,10}$ ; 3 -  $\text{VN}_{0,97}$ ; 4 -  $\text{VN}_{0,54}\text{O}_{0,31}$ ; 5 -  $\text{VO}_{0,97}$ ; 6 -  $\text{VC}_{0,39}\text{O}_{0,56}$

В случае  $\text{VO}_x$  имеется только одна линия, монотонно уширяющаяся с увеличением  $x$  [58]. Нужно отметить, что параметры спектров (форма линий и сдвиг) практически не зависят от температуры в диапазоне 1,2–300 К [57]. Результаты измерений ЯМР  $^{51}\text{V}$  в бинарных соединениях приведены в табл. 1.8. Параметры, характеризующие определенное окружение, с высокой степенью точности можно считать постоянными при изменении  $x$ .

В работах [47, 59, 60] исследованы более сложные системы -  $\text{VN}_x\text{O}_y$ ,  $\text{VC}_x\text{O}_y$ ,  $\text{VN}_x\text{C}_y$ . Анализ полевых зависимостей спектров ЯМР  $^{51}\text{V}$  в  $\text{VC}_x\text{O}_y$  показал наличие пяти линий, различающихся по сдвигам и ширине (рис. 1.12). Изменение состава не влияет на эти параметры, наблюдается только изменение относительных интенсивностей линий. Проведенное сравнение интегральных интенсивностей сигналов ЯМР  $^{51}\text{V}$  в  $\text{VC}_{0,87}$  и

Таблица 1.8. Параметры СТВ в  $VX_x$  [47]

Кластер	$\nu_Q$ , МГц	$\sigma_i$ , %	$\sigma_{ax}$ , %
$VC_6$	0,09 (0,05)	-0,20 (-0,20)	0,015
$VC_5 \square$	0,30 (0,35)	-0,10 (-0,11)	0,049
$VC_4 \square_2$	0,31 (0,38)	+0,11 (+0,15)	0,050
$VN_6$	0,10	+0,02	0,48
$VN_5 \square$	0,15	+0,06	0,11
$VO_6, VO_5 \square$	0,12	+0,40	0,12

Примечание. В скобках приведены данные работы [57].

Таблица 1.9. Параметры СТВ в  $VC_xO_y, VN_xO_y, VN_xC_y$  [47]

Параметр	$VC_xO_y$				$VN_xO_y$			$VN_xC_y$	
	2	3	4	5	1	2	3	1	2
$\sigma_i$ , %	0,14	0,31	0,58	1,07	0,07	0,10	1,3	-0,08	-0,06
$\sigma_{ax}$ , %	0,17	0,24	0,18	0,08	0,26	0,24	-	0,09	0,09
$\nu_Q$ , МГц	0,12	0,14	0,12	0,10	0,12	0,14	-	0,14	0,20

$VC_xO_y$  позволило считать, что все ядра ванадия дают вклад в резонанс оксикарида. Влияние вакансий ванадия на интегральную интенсивность не обнаружено.

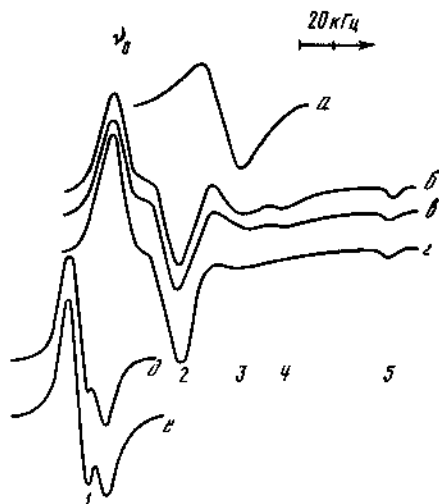
Наблюдаемые в спектрах ЯМР  $^{51}V$  линии могут быть связаны с неэквивалентными позициями ядер ванадия. Как отмечено в работе [47], их интенсивность определяется не числом вакансий, а содержанием кислорода.

Сравнивая значения  $\nu_Q$ , определенные для компонент спектра ЯМР  $^{51}V$  (табл. 1.9), с константами квадрупольной связи в случае бинарных систем, можно предположить, что они соответствуют окружениям ядер ванадия, не имеющим в первой координационной сфере вакансий. При этом величины  $\nu_Q$  оказываются больше, чем для комплектного окружения  $[VC_6]$ . Такие константы квадрупольной связи и соответственно градиенты электрического поля могут давать окружения, содержащие атомы углерода и кислорода  $[VC_xO_y]$ . Авторы работ [47, 59] считают, что линия 1 на рис. 1.12 соответствует комплектному окружению  $[VC_6]$ , линия 2 – окружению  $[VC_5O_1]$ , линия 3 –  $[VC_4O_2]$  и  $[VO_6]$ , линия 4 –  $[VC_4O_2]$  и  $[VC_1O_5]$ , линия 5 –  $[VC_3O_3]$ .

Интересно отметить немонотонное изменение сдвига Найта  $\sigma_i$  по мере увеличения числа атомов кислорода в ближайшем окружении ванадия. Для конфигурации  $[VC_3O_3]$  он имеет максимальное значение.

Аналогичные изменения можно наблюдать и в спектрах ЯМР  $^{51}V$   $VC_xN_y$  и  $VN_xO_y$  [47]. Приведенные в табл. 1.9 данные отвечают окружениям: в спектре  $VN_xO_y$  линия 1 соответствует  $[VN_5O_1]$ , линия 3 –  $[VN_3O_3]$ , линия 2 – остальным окружениям; линия 1 в спектре  $VN_xC_y$  соответствует  $VN_5C_1$ .

Рис. 1.12. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  в  $\text{VC}_x\text{O}_y$ , записанные на частоте 15 МГц  
 $a - \text{VO}_{0,97}; b - \text{VCO}_{0,39}\text{O}_{0,56};$   
 $v - \text{VC}_{0,52}\text{O}_{0,42}; z - \text{VC}_{0,61}\text{O}_{0,15};$   
 $d - \text{VC}_{0,67}\text{O}_{0,15}; e - \text{VC}_{0,87};$   
 1-5 - см. текст



Возможность экспериментально наблюдать сигналы ЯМР от различных конфигураций ближайшего окружения свидетельствует о локальном влиянии вакансии на электронно-энергетический спектр и позволяет надеяться, что анализ параметров СТВ в зависимости от конфигурации поможет выяснить характер этих изменений. Рассмотрим наблюдавшиеся в эксперименте изменения  $\sigma_f$ , которые будем анализировать в совокупности с данными по магнитной восприимчивости в предположении, что электроны не взаимодействуют и заполняют две зоны, в которых плотность состояний соответственно равна  $g_s(E)_F$  и  $g_d(E)_F$  [47].

Обсудим различные вклады в статическую магнитную восприимчивость  $\chi$  и найтовский сдвиг. Измеряемую экспериментально  $\chi$  обычно записывают в виде

$$\chi = \chi_s + \chi_d + \chi_{VV}, \quad (1.73)$$

где  $\chi_s$  и  $\chi_d$  — спиновые восприимчивости электронов соответственно в  $s$ - и  $d$ -зонах,  $\chi_{VV}$  — орбитальный вклад в восприимчивость Ван Флека.

Спиновые восприимчивости единицы объема равны

$$\chi_s = \frac{1}{4}(g\beta)^2 g_s(E_F) \quad \text{и} \quad \chi_d = \frac{1}{4}(\beta g)^2 g_d(E_F). \quad (1.74)$$

Так как для переходных металлов  $g_d(E_F) \gg g_s(E_F)$ , то восприимчивостью  $\chi$  можно пренебречь.

В монографии [61] при вычислении орбитального вклада в найтовский сдвиг отмечалось, что взаимодействие полного орбитального момента с внешним полем смешивает волновые функции с одним и тем же значением  $k$ . В переходных металлах и соединениях структура  $d$ -зоны довольно сложна, и для данного значения  $k$  существует несколько волновых функций  $d$ -состояний. Поскольку зона узкая, энергии  $d$ -уровней не сильно отличаются и их смешивание довольно велико. Существует также смешивание волновых функций  $s$ - и  $d$ -состояний. Все эти смешивания приводят к появлению не только среднего орбитального сверхтонкого поля, но также и среднего полного орбитального момента. Если магнитную восприимчивость

$\chi_{VV}$  определить как

$$\chi_{VV} = (\beta_0/H_0)\langle L \rangle, \quad (1.75)$$

где  $L$  — оператор орбитального момента, то, используя периодическую калибровку  $r - R = r - R_j$  (если  $r$  находится в пределах элементарной ячейки, содержащей  $j$ -ое ядро), с учетом калибровочной инвариантности можно записать

$$\chi_{VV} = \beta^2 \sum_{n, n', k} \frac{{}^2L_{kn, kn'} {}^2L_{kn', kn} n_{kn} (1 - n_{kn'})}{(E_{kn'} - E_{kn})} + \text{Компл. сопр.}, \quad (1.76)$$

где метрические элементы  ${}^2L_{kn, kn'}$  определяются формулой

$${}^2L_{kn, kn'} = \int U_{kn}^*(r) e^{-ikr} L e^{ikr} U_{kn'}(r) d^3r.$$

В уравнении (1.76) наибольший вклад дают члены, которые содержат энергии  $E_{kn}$  и  $E_{kn'}$ , принадлежащие  $d$ -зоне. В работе [62] показано, что для грубых оценок  $\chi_{VV}$  можно использовать формулу

$$\chi_{VV} = \beta^2 n / \Delta E, \quad (1.77)$$

где  $n$  — число валентных электронов, приходящихся на атом металла;  $\Delta E$  — полуширина зоны проводимости.

Сдвиг Найта разбивается на три небольших вклада, а именно:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_{орб} + \sigma_d. \quad (1.78)$$

Первый член обусловлен контактным взаимодействием с электронами в  $s$ -зоне и пропорционален  $\chi_s$ . Этим вкладом мы будем пренебрегать.  $\sigma_{орб}$  — орбитальный вклад в сдвиг, он связан с  $\chi_{VV}$  соотношением  $\sigma_{орб} = (H_{VV}/\beta)\chi_{VV}$  ( $H_{VV}$  — сверхтонкое поле, обусловленное орбитальным парамагнетизмом);  $\sigma_d = (H_d/\beta)\chi_d$ , где  $H_d$  — поле, возникающее на ядре за счет поляризации  $s$ -оболочек металла  $d$ -электронами. В работах [61, 62] показано, что  $H_d$  и  $H_{VV}$  имеют разные направления. Обычно считается,  $H_{VV} > 0$  и  $H_d < 0$ . Следует также отметить, что температурная зависимость  $\sigma$  определяется исключительно температурной зависимостью  $\chi$ , т.е. тем, что функция  $g_d(E_F)$  заметно изменяется в узком диапазоне энергий. Вторая причина — зависимость от температуры самой энергии Ферми  $E_F$ , но обычно этот вклад в температурную зависимость очень мал. В свою очередь,  $\chi_{VV}$  определяется исключительно температурной зависимостью  $E_F$ . Поэтому изменением  $\chi_{VV}$  с температурой можно пренебречь. Из анализа  $\chi$  и  $\sigma$  можно выяснить, какие изменения происходят в электронном строении в ряду соединений VC, VN, VO при появлении различного рода дефектов (вакансии или примесного атома).

Из результатов измерений СТВ (см. табл. 1.8) видно, что изотропный сдвиг  $\sigma_i$  комплекстных окружений  $[VC_6]$ ,  $[VN_6]$  и  $[VO_6]$  монотонно возрастает и в то же время в ряду этих соединений наблюдается увеличение магнитной восприимчивости  $\chi$  соединений, близких к стехиометрическому составу [63, 64]. Увеличение восприимчивости может быть связано с увеличением  $\chi_{VV}$  или  $\chi_d$ . Но так как  $H_d < 0$ , то увеличение  $\chi_d$  должно приводить

к уменьшению  $\sigma_i$ . В эксперименте наблюдается увеличение как  $\sigma_i$ , так и  $\chi$ . Это можно объяснить только увеличением  $\chi_{VV}$  или по крайней мере его преобладающим изменением. В работе [65] было проведено вычисление  $\chi_{VV}$  методом Кубо—Обата для стехиометрических соединений VC, VN и VO. Обнаружено, что этот вклад в магнитную восприимчивость имеет наибольшее значение и увеличивается в рассматриваемом ряду соединений, что подтверждает наши выводы.

Из табл. 1.8 видно, что появление вакансий в ближайшем окружении приводит к увеличению  $\sigma_i$  как в случае  $VC_x$ , так и в случае  $VN_x$ . В то же время в этих соединениях наблюдается рост магнитной восприимчивости с увеличением дефектности.

Расшифровка спектров ЯМР  $^{51}\text{V}$  твердых растворов  $VC_xO_y$ ,  $VN_xO_y$  и  $VC_xN_y$  позволила установить, что замена одного из атомов лиганда  $X^{(1)}$  на примесный атом  $X^{(2)}$  приводит к изменению сдвига по сравнению с комплектым окружением. Наиболее "богатый" спектр имеет оксикарбид ванадия. Проследим на его примере изменение  $\sigma_i$  с изменением числа атомов кислорода в ближайшем окружении [ $VC_6$ ]. Дополнительно для исследуемых образцов была измерена молярная магнитная восприимчивость:

Образец	$VC_{0,87}$	$VC_{0,85}O_{0,05}$	$VC_{0,61}O_{0,14}$	$VC_{0,67}O_{0,015}$
$\chi$	0,34	1,13	1,37	1,31
Образец	$VC_{0,52}O_{0,42}$	$VC_{0,38}O_{0,58}$	$VO_{0,81}$	
$\chi$	3,60	4,30	2,30	

Измерения показывают немонотонное изменение магнитной восприимчивости в ряду VC—VCO—VO, она принимает максимальное значение вблизи состава  $VC_{0,5}O_{0,5}$ .

На рис. 1.13 показано изменение сдвига Найта с изменением конфигурации ближайшего окружения атомов ванадия. Видно, что появление атомов кислорода в первой координационной сфере ванадия приводит к увеличению сдвига Найта и для конфигурации  $VC_3O_3$  принимает максимальное значение. При дальнейшем увеличении числа атомов кислорода наблюдается уменьшение  $\sigma_i$ , значение которого монотонно приближается к значению  $\sigma_i$  в  $VO_6$ . Как уже отмечалось, подобные изменения наблюдаются для  $\chi$ . Изменения магнитной восприимчивости не могут быть объяснены вариацией паулевского парамагнетизма, так как в этом случае должно наблюдаться изменение  $\sigma_i$ , противоположное изменению  $\chi$ , т.е. при увеличении  $\chi$  в этом случае должно наблюдаться уменьшение  $\sigma_i$  и окружение [ $VC_3O_3$ ] имело бы не максимальное значение  $\sigma_i$ , а минимальное. Изменения, набл. > даемые в  $\sigma_i$  и  $\chi$ , связаны с изменением  $\chi_{VV}$  или по крайней мере с его преобладающим вкладом. Подобные изменения наблюдаются и в случае  $VC_xN_y$  и  $VN_xO_y$ . Данный вывод подтверждается отсутствием температурных изменений  $\sigma_i$  в этих соединениях.

Таким образом, рассматриваемые соединения, как бинарные, так и твердые растворы, представляют собой ван флековские парамагнетики. Выше отмечалось, что изменение  $\chi_{VV}$  может быть связано с изменением ширины зоны проводимости и с изменением числа валентных электронов на атом металла. Тогда увеличение  $\sigma_i$  в ряду VC, VN, VO связано с уменьшением

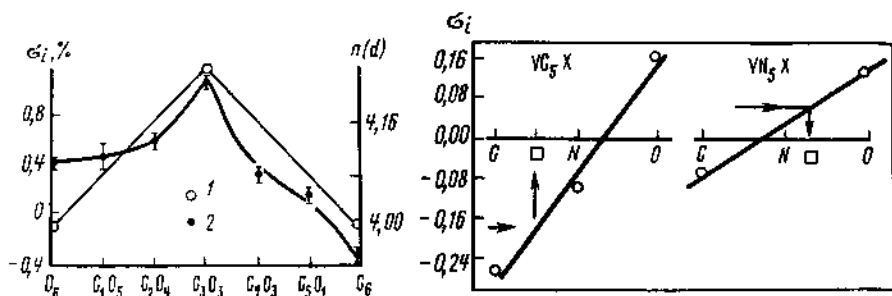


Рис. 1.13. Изменение сдвига Найта  $\sigma_i$  в зависимости от числа атомов кислорода в ближайшем окружении ванадия (1) и изменение заселенности  $d$ -зоны по результатам расчета методом МО ЛКАО (2)

Рис. 1.14. Изменение  $\sigma_i$  с появлением дефектов в  $VC_5X$  и  $VN_5X$

ширины и увеличением заселенности  $d$ -полосы, что согласуется с современными представлениями.

В табл. 1.10 представлены результаты зонных расчетов  $VX_6$  [65] и измеренные сдвиги  $\sigma_i$  [47]. Изменения  $\sigma_i$ , наблюдаемые в  $VC_xO_y$ , также можно связать с немонотонным изменением заселенности  $d$ -полосы, т.е. максимальная заселенность наблюдается в окружении  $VC_3O_3$ .

Рассмотрим две группы окружений:  $[VC_6]$ ,  $[VC_5\Box]$ ,  $[VC_5N]$ ,  $[VC_5O]$  и  $[VN_6]$ ,  $[VN_5\Box]$ ,  $[VN_5C]$ ,  $[VN_5O]$ . Зависимость  $\sigma_i$  от типа этих конфигураций представлена на рис. 1.14. Ясно, что подобные изменения должны отражаться и на заселенности  $d$ -полосы. (Изменения  $\Delta E$  считались незначительными.) Появление дефекта приводит к изменению заселенности за счет электронов, образованных при изменении химической связи  $M-X$ . Этот эффект хорошо наблюдается на примере примесных атомов. Замена  $C$  на  $N$  или  $O$  приводит к увеличению заселенности валентной зоны, причем это увеличение наибольшее при замене  $C$  на  $O$ . Хорошо известно, что связь  $M-C$  наиболее прочная (имеет наибольшую заселенность) по сравнению со связями  $M-N$  и  $M-O$ , причем прочность убывает в ряду от  $C$  к  $O$ . Таким образом, для образования связи  $M-O$  необходимо меньшее количество электронов, чем в случаях  $M-N$  и  $M-C$ , поэтому при замене  $M-C$  на  $M-O$  наблюдается наибольшее увеличение заселенности  $d$ -полосы.

Проведенные рассуждения подтверждаются изменением  $\sigma_i$  окружений  $MN_5X$ . При замене  $N$  на  $C$  сдвиг не увеличивается, а уменьшается, что указывает на переход электронов из  $d$ -зоны в связующую  $M-X$ -зону для образования более прочных  $M-C$ -связей. Замена же  $N$  на  $O$  приводит к обратному эффекту.

На этих зависимостях интересно отметить положение вакансий. Казалось бы, при появлении вакансий связь  $M-X$  полностью исчезает и увеличение заселенности валентной зоны должно быть наибольшим. На рис. 1.13 и 1.14 видно увеличение  $n(d)$ , но оно не является наибольшим по сравнению с другими дефектами. Это может быть связано с необходимостью учета еще двух эффектов: локализации электронов в месте вакансии и перераспределения электронов между оставшимися  $M-X$ -связями. По из-



менению  $\sigma_i$  можно оценить заряд вакансий. Так, наблюдается перераспределение электронов между связующей зоной М-Х и валентной зоной, поэтому должен меняться заряд на ванадии. Изменением заряда лиганда можно пренебречь. Взяв за исходную точку заряд ванадия в металлическом состоянии (он равен нулю) и считая изменения заряда пропорциональными  $\sigma_i$  (заселенности  $d$ -полосы), нетрудно вычислить заряд иона ванадия в окружении пяти ионов лигандов и одной вакансии, а из условия электро-нейтральности — заряд вакансии:

$$n_{VX_6}^V q_{VX_6}^V + n_{VX}^V q_{VX}^V + n_X q_X + q_{\square} = 0, \quad (1.79)$$

где  $n$  — число соответствующих ионов в элементарной ячейке. Отсюда  $q_{\square}^N \approx q_{\square}^C = 0,1 \div 0,2 e$ . Такой заряд может образоваться не за счет локализации электронов в вакансии, а "хвостами" электронных облаков. Следовательно, электроны, образованные при удалении атома X, не только уходят в валентную зону, но и перераспределяются между оставшимися связями М-Х. Видимо, появление любого дефекта вызывает такое перераспределение, но в случае появления вакансии оно имеет большее значение.

Дополнительная информация об изменениях в валентной зоне и о заряде вакансии может быть получена из анализа квадрупольных эффектов (табл. 1.11) [66]. Результаты измерения констант квадрупольного взаимодействия  $\nu_Q$  представлены в табл. 1.12.

В модели локализованных зарядов ГЭП  $q$  равен

$$q = \left( \sum q' \frac{3 \cos \theta - 1}{r^3} \right) (1 - \gamma^{\infty}). \quad (1.80)$$

Из этого выражения легко найти компенсирующий заряд. Для  $VC_x$  мы имеем  $q'_{C\square} = 0,54$  и для  $VN_x$   $q'_{N\square} = 0,57$ . Сравнивая с результатами, полученными из измерения  $\sigma_i$ , окончательно можно записать:

$$q'_{C\square} = (0,55 \pm 0,2)e,$$

$$q'_{N\square} = (0,58 \pm 0,3)e.$$

При изучении сдвигов мы указывали, что это заряд, приходящийся в сумме на  $d$ -электроны и на заряд вакансии.

Полученные параметры констант квадрупольного взаимодействия для различных окружений ядер ванадия дают возможность изучать характер изменения распределений и одноэлектронных состояний при появлении различных дефектов. Однако установление подобных закономерностей требует знания волновых функций электронов в кристалле, которые могут быть получены путем квантовохимических расчетов. Такие расчеты с целью установления закономерностей формирования валентной полосы, зарядовых распределений и химической связи в ряду бинарных соединений и твердых растворов на основе ванадия были проведены кластерным методом МО ЛКАО в работах [55, 60].

Рассмотрим отдельные вклады, ответственные за формирование ГЭП на ядре  $^{51}V$ . Будем исходить из выражения (1.72) для компонент тензора ГЭП на ядре в многокомпонентной системе. В качестве примера рассмот-

Таблица 1.10. Результаты зонных расчетов для  $VX_6$ 

Параметр	$VO_6$	$VN_6$	$VC_6$
$\Delta E, \text{эВ}$	10,427	8,526	7,175
$n(d)$	1,350	0,90	0,59
$\sigma_i, \%$	0,40	-0,02	-0,20

Таблица 1.11. Индексы электронного строения кластеров в системе  $VC-VCO-VO$ 

Параметр	$[VO_5 \square]^{-8,34}$	$[VO_5 C]^{-11,67}$	$[VC_3 O]^{-18,33}$	$[VC_3 \square]^{-16,67}$
Конфигурация атома ванадия				
4s	0,132	0,115	0,168	0,200
4p	0,163	0,117	0,260	0,274
3d	4,075	4,245	4,150	4,176
Заряд на ванадии	+ 0,63	+ 0,52	+ 0,42	+ 0,35
Заселенность				
$\sigma(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$	0,527	0,718	1,675	1,691
$\pi(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$	3,546	3,527	2,475	2,485

Таблица 1.12. Результаты расчета ГЭП в оксикариде ванадия

Параметр	$VO_5 \square$	$VO_5 C$	$VC_3 O$	$VC_3 \square$
$V_{zz}^{\text{вал}}, 10^{14}$ ед. СГС	-51,21	-45,40	-19,23	-36,82
$V_{zz}^{\text{реш}}, 10^{14}$ ед. СГС	12,01	2,67	1,89	5,61
$\nu_Q^{\text{теор}}, \text{МГц}$	1,01	1,01	0,45	0,81
$\nu_Q^{\text{эксп}}, \text{МГц}$	0,12	0,14	0,12	0,25

рим расчет градиента в окружении  $[VC_3 \square]$  с зарядом кластера  $-16,67$ . Заряд кластера рассчитан с учетом правильного заполнения зон и требования общего зарядового баланса, исходя из формального состава  $VC_{0,87}$ . Точечная группа симметрии кластера  $C_4$ , т.е. параметр асимметрии  $\eta_1 = 0$  и градиент направлен вдоль кристаллографической оси  $c$ . Тогда с использованием данных табл. 1.11 получаем  $V_{zz}^{3d} = -1,143$  ат.ед. Поскольку заселенность атомной орбитали много меньше заселенности орбитали  $V 3d$ , то вклад от  $4p$ -состояний в  $V_{zz}$  очень мал и составляет 0,008 ат.ед. Решеточный вклад противоположен по направлению валентному и равен 0,145 ат.ед.

Окончательно величина константы квадрупольного взаимодействия  $\nu_Q$ , полученная для карбида ванадия с использованием волновых функций и зарядов в приближении малого кластера  $[VC_3 \square]$ , равна 0,808 МГц.

Аналогичные расчеты были проведены для кластеров  $VC_6, VO_3 \square, VC_3 O$

Таблица 1.13. Электронный вклад в градиент в кластерах

Составляющие вклада, МГц	$VC_5\Box$	$VC_5O$	$VO_5\Box$	$VO_5C$
$\nu_Q$	0,30	0,14	0,12	0,12
$\nu_Q^{\text{вал}}$ (эксперимент)	0,35	0,20	0,44	0,24
$\nu_Q^{\text{вал}}$ (расчет)	0,23	0,10	0,47	0,20
$z$	0,4	-0,27	0,67	0,27

и  $VO_5C$ . Величины отдельных вкладов в тензоры ГЭП, а также значения  $\nu_Q$  представлены в табл. 1.12. Расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями  $\nu_Q$  можно объяснить прежде всего спецификой кластерной модели — неучетом конечной ширины размытия уровней в кристалле.

Из табл. 1.12 видно, что для  $VC_5\Box$  получена величина  $\nu_Q$ , примерно в 3 раза превышающая экспериментальную. Однако в системе МО этого кластера нижний валентный уровень имеет определенный вклад  $3d_{zz}$ -состояний ванадия и отличается от верхнего занятого уровня всего на 0,096 эВ. Частичное его заселение, происходящее в кристалле, должно дать отрицательный вклад в ГЭП, резко уменьшая  $\nu_Q$ . Проведенный расчет носит оценочный характер, однако он дает правильный знак ГЭП на ядре  $^{51}V$  и верно описывает характер изменения  $\nu_Q$  в рассматриваемом ряду окружений.

Расчет показал, что основной вклад в ГЭП обусловлен распределением верхних валентных  $3d$ -электронов ванадия и его изменения при появлении дефекта связаны с изменениями в валентной зоне за счет перестройки ковалентного взаимодействия металла с ближайшими металлоидами. Поэтому в ряду твердых растворов изменения следует связать прежде всего с вариациями распределения высокоэнергетических  $3d$ -электронов металла по кристаллу.

Экспериментальный электронный градиент можно найти, если от измеренного градиента отнять решеточный вклад (суммарный ГЭП направлен в ту же сторону, что и суммарный валентный). Проанализируем экспериментальный электронный градиент на примере оксикарида ванадия (табл. 1.13). В этой же таблице представлены значения разности заряда дефекта и иона лиганда, вместо которого он появляется. Заряд вакансии принимался равным нулю. Из таблицы видно, что замена вакансии на лиганд приводит к уменьшению градиента как в случае  $[VO_5\Box] \rightarrow [VO_5C]$ , так и в случае  $[VC_5\Box] \rightarrow [VC_5O]$ , т.е. при уменьшении  $z$  электронный градиент уменьшается. Причем в случае  $[VO_5\Box]$  значение  $\nu_Q^{\text{вал}}$  больше, чем в  $[VC_5\Box]$ , и в то же время  $z$  имеет наибольшее значение при замене иона кислорода на вакансию.

Представленные закономерности наводят на мысль, что валентный вклад в градиент зависит от разности зарядов дефекта и основного иона лиганда, иными словами, наличие дефекта вызывает возмущение электронной плотности на уровне Ферми, которое стремится экранировать недостающий или

избыточный заряд примеси. Это явление широко распространено в металлах с примесями, но в них экранирующее возмущение распространяется до нескольких десятков координационных сфер примеси. В нашем случае это возмущение, видимо, практически полностью затухает между второй и третьей координационными сферами решетки типа NaCl. Благодаря этому и удается выделить из спектра ЯМР сигналы от различных конфигураций ближайшего окружения атомов ванадия. Такой градиент можно описать с помощью модели фазовых сдвигов Фриделя [61]. Рассмотрим эту модель подробно.

Предположим, что имеется один дефект и он создает поле, статистический потенциал которого необходимо добавить к периодическому. Для простоты представим, что этот потенциал сферически симметричен. Влияние такого потенциала на электронные волновые функции вычисляется с помощью хорошо известного из теории ядерного рассеяния метода фазовых сдвигов. Если примеси нет, то решением уравнения Шредингера с правильным периодическим потенциалом будут волновые функции вида

$$\Phi_k^0(r) = U_k(r) e^{ikr}. \quad (1.81)$$

Если добавляется потенциал примеси  $V_p$ , решение ищут в форме

$$\Phi_k(r) = U_k(r) F_k(r). \quad (1.82)$$

Фридель показал, что для вычисления величины  $F_k$  достаточно рассмотреть влияние  $V_p$  на множитель  $e^{ikr}$ , пренебрегая периодическим потенциалом [67]. Волновую функцию  $e^{ikr}$  можно разложить по сферическим парциальным волнам в окрестности примеси:

$$e^{ikr} = \sum_i i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (1.83)$$

где  $j_l$  — сферическая функция Бесселя  $l$ -го порядка;  $\theta$  — угол между векторами  $k$  и  $r$ ;  $P_l$  — полином Лежандра  $l$ -го порядка. Если взаимодействие потенциала  $V_p$  состоит в том, что происходит фазовый сдвиг  $\eta_l$  сферической волны  $l$ -го порядка, то возмущенная волновая функция, которая является суперпозицией падающей волны и всех парциальных рассеянных волн, дается выражением:

$$F_k(r) = \sum_i i^l (2l+1) e^{i\eta_l} j_l(kr) P_l(\cos \theta). \quad (1.84)$$

Если расстояние до примеси достаточно велико, то, используя асимптотическое разложение

$$F_k(r) = \sum P_l(\cos \theta) i^l (2l+1) \frac{1}{kr} \sin\left(kr + \eta_l - \frac{l\pi}{2}\right) \quad (1.85)$$

и зная  $F_k$ , можно вычислить  $\Delta P_k(r)$  — изменение плотности электронов с волновым вектором  $k$  в точке  $r$ . Полное изменение

$$\Delta P(r) = \int_0^{k_F} \Delta P_k(r) d^3k. \quad (1.86)$$

Для свободных электронов эту формулу можно записать в виде

$$\Delta P(r) = - \sum_l (-1)^l \frac{2l+1}{2\pi^2 r^3} \sin \eta_l^F \cos(2k_F r + \eta_l^F), \quad (1.87)$$

которую Фридель записывает в виде

$$\Delta P(r) = - \frac{\alpha}{2\pi^2 r^3} \cos(2k_F r + \Phi). \quad (1.88)$$

Величины  $\alpha$  и  $\Phi$  вычисляются через фазовые сдвиги:

$$\alpha \cos \Phi = \frac{1}{2} \sum_l (-1)^l (2l+1) \sin^2 \eta_l^F,$$

$$\alpha \sin \Phi = \sum_l (-1)^l (2l+1) \sin^2 \eta_l^F. \quad (1.89)$$

Тогда градиент, образованный таким перераспределением, можно записать:

$$q^{\text{вал}} = \frac{8\pi}{3} A \frac{\alpha \cos(k_F r - \Phi)}{r^3}, \quad (1.90)$$

где  $A = 29$  — параметр антиэкранирования [57];  $r$  — расстояние дефект-экранирующее ядро;  $\alpha$  и  $\Phi$  находится из системы уравнений (1.89). Фазовые сдвиги  $\eta_l$  подчиняются правилу сумм Фриделя:

$$z = (2/\pi) \sum_l (2l+1) \eta_l, \quad (1.91)$$

где  $z$  — разность зарядов дефекта и лиганда.

Данный метод позволяет теоретически вычислить валентный градиент с учетом только нулевого фазового сдвига  $\eta_0$ . Найдем выражение  $q^{\text{вал}}$  с учетом только нулевого фазового сдвига. В приближении  $l=0$  правило сумм Фриделя запишется  $z = 2\eta_0/\pi$ , а система (1.89) примет вид

$$\alpha \cos \Phi = \frac{1}{2} \sin z\pi,$$

$$\alpha \sin \Phi = \sin^2(z\pi/2). \quad (1.92)$$

Отсюда легко найти, что  $\Phi = z\pi/2$  и  $\alpha = \sin z\pi/2$ . Тогда для  $q_{\eta_0}^{\text{вал}}$  получим

$$q_{\eta_0}^{\text{вал}} = \frac{3\pi}{8} A \frac{\sin(z\pi/2) \cos(k_F r + z\pi/2)}{r^3}. \quad (1.93)$$

Результаты расчета представлены в табл. 1.14. Из таблицы видно, что валентный вклад в ГЭП, рассчитанный по методу фазовых сдвигов Фриделя, находится в хорошем согласии со значениями, полученными в эксперименте. С одной стороны, данный расчет подтверждает делокализованный характер  $d$ -электронов, а с другой — гипотезу о том, что появление дефекта не просто изменяет заселенность  $d$ -зоны, но и вызывает возмущения электронной плотности. Эффект рассеяния электронов на примеси наиболее сильно должен проявляться в остаточном сопротивлении. Часть удельного сопротивления, обусловленную примесью, можно записать:

$$\Delta\rho = \frac{4\pi\hbar c}{zk_F l^2} \sum_l l \sin^2(\eta_{l-1} - \eta_l). \quad (1.94)$$

В работе [68] для  $\text{VC}_x$  экспериментально получено  $\Delta\rho = 6,8 \cdot 10^{-8}$  Ом · м

Таблица 1.14. Расчет валентного вклада в ГЭП для кластеров

Необходимые параметры для расчета и составляющие вклада	$\text{VO}_5 \square$	$\text{VN}_5 \square$	$\text{VO}_4 \square$	$\text{VC}_3\text{O}$	$\text{VO}_3\text{C}$
$z\gamma$	0,7	0,5	0,4	—	—
$k_{\text{Fr}} = \sqrt[3]{2\pi z\gamma}$	4,35	3,89	3,61	—	—
$z$	0,83	0,58	0,40	—	—
$\sin(z\pi/2)$	0,96	0,79	0,59	—	—
$\cos(k_{\text{Fr}} + (z\pi/2))$	0,81	0,95	0,76	—	—
$\nu_Q^{\text{вал}}$ , МГц	0,47	0,39	0,23	0,10	0,20
$\nu_Q^{\text{вал}}$ (эксперимент), МГц	0,49	0,35	0,39	0,20	0,24
$\nu_Q^{\text{вал}}$ (МО), МГц	1,70	1,10	0,80	0,49	1,16

на одну вакансию. Из (1.94) нетрудно получить  $\Delta\rho$  (расчет) =  $25 \cdot 10^{-8}$  Ом · м на одну вакансию, что свидетельствует об отсутствии локализации электронов в вакансии. Это опровергает модель стабилизации решетки за счет образования электронных уровней вакансии.

Обнаружено, что появление дефекта вызывает перераспределение электронов между связующей зоной М—Х и зоной проводимости. При появлении вакансии значительную роль играет эффект перераспределения электронов между оставшимися связями М—Х. Подобный эффект имеет место, видимо, и при появлении примесного атома, но в случае  $\square$  он играет наиболее существенную роль.

Переход электронов в зону проводимости в некотором смысле можно рассматривать как увеличение энергии связи М—М. Но настолько ли сильны эти изменения, чтобы объяснить стабилизацию решетки дефектами (модель Самсонова)? Эта задача может быть решена при исследовании ближнего порядка, в частности энергетических характеристик.

В спектрах ЯМР  $^{51}\text{V}$  наблюдаются линии, связанные с различными конфигурациями ближайшего окружения атомов ванадия. Поскольку интенсивности отдельных линий определяют вероятность появления в кристалле той или иной конфигурации, то можно на основании этих данных попытаться найти количественные характеристики ближнего порядка и значения энергий, отвечающих данным конфигурациям.

Из сказанного выше следует, что мы сталкиваемся с задачей выражения вероятности появления в кристалле кластерной фигуры через корреляционные моменты атомного распределения различных порядков. Решение подобной задачи хорошо известно для двухкомпонентного кристалла с учетом лишь парных корреляций [49]. Ниже мы покажем, что учет только парных корреляций является недостаточным. Авторы работы [47] воспользовались методом, разработанным в [69] для нахождения многочастичных корреляций по спектрам ЯГР. Остановимся подробнее на этом методе.

Учесть многочастичные корреляции можно следующим образом. Пусть требуется узнать вероятность  $P^{(l)} \{A^{k-p} B^p\}$  появления в кристалле

кластерной фигуры, которая состоит из  $(k - p)$  атомов сорта А и  $p$ -атомов сорта В, относительное расположение (конфигурацию) которых обозначим символом  $(i)$ . Воспользуемся числом заполнения  $\sigma_j^\alpha$ , равным 1, если позиция  $j$  занята атомом сорта  $\alpha$ , и равным нулю в любом другом случае. Тогда, по определению, имеем

$$P^{(i)} \{A^{k-p} B^p\} = \left\langle \prod_{j=1}^k \sigma_j^\alpha \right\rangle, \quad (1.95)$$

где  $\alpha = A$  в позициях  $j$ , занятых атомом А, и  $\alpha = B$  в позициях, занятых атомами В в фигуре  $i$ , а угловые скобки обозначают конфигурационное усреднение. Для решетки без дальнего порядка в приближении гомогенного (жидкостного) ближнего порядка конфигурационное среднее от чисел заполнения равно концентрации атомов данного сорта. Выражение (1.95) входит слагаемым в следующее определение корреляционного момента порядка:

$$\epsilon^{(i)} \{\alpha^k\} = \left\langle \prod_{j=1}^k (\sigma_j^\alpha - \langle \sigma_j^\alpha \rangle) \right\rangle, \quad (1.96)$$

где  $\{\alpha^k\} = \{A^{k-p} B^p\}$ .

В правую часть выражения (1.96) в неявном виде входят корреляционные моменты  $\epsilon^{(s)} \{A^q B^r\}$  порядков, меньших  $k$  (подразумевается, что  $r \leq p$ , а  $s$  обозначает конфигурацию из  $q + r$  позиций, входящих в фигуру  $i$ ). Обозначим через  $a_{q,r}^{(s)}$  число конфигураций  $s$  в фигуре  $i$ , эквивалентных друг другу. Раскрывая правую часть (1.95), получим

$$P^{(i)} \{A^{k-p} B^p\} = \langle \sigma_j^A \rangle^{k-p} \langle \sigma_j^B \rangle^p + \sum_{q,r}^{q+r=k} \langle \sigma_j^A \rangle^{k-p-q} \langle \sigma_j^B \rangle^{p-r} \sum_{S \in \tau} a_{q,r}^S \epsilon^{(S)} \{A^q B^r\}. \quad (1.97)$$

Вес фигуры  $i$  в кристалле будет равен  $P^{(i)} \lambda_i$ . Для весов выполняется условие нормировки

$$\sum_i P^{(i)} \lambda_i = 1, \quad (1.98)$$

где  $\lambda_i$  — число способов, которыми данная фигура может быть повторена с помощью поворотов и отражений. Применим этот формализм для  $VX_x$ . В этом случае имеются две ПЦК-решетки. Узлы первой полностью заняты атомами ванадия, а в узлах второй располагаются атомы лиганда X и вакансии  $\square$ . Очевидно, что появление любой произвольной фигуры

в подрешетке ванадия равно единице.  $P^{(i)} \{V^k\} = \left\langle \prod_{j=1}^k \sigma_j^k \right\rangle$ , и все корреляции в подрешетке металла равны нулю. Следует также отметить, что каждый атом лиганда или вакансии обязательно окружен шестью атомами ванадия, поэтому вероятность обнаружить пары запишется так:

$$P^{(i)} \{VX\} = C_X, \quad P^{(i)} \{V\square\} = C_\square. \quad (1.99)$$

Таким образом, парные корреляции между V-X и V- $\square$  равны нулю.

Эти факты позволяют рассматривать системы  $VX_x$  как бинарные, состоящие из атомов  $X$  и вакансий в ГЦК-решетке. В экспериментах по ЯМР наблюдаются различные конфигурации ближайшего окружения ванадия (октаэдр — базисный кластер) (табл. 1.15). За образование в кристалле конфигураций ответственны восемь независимых корреляционных моментов. Каждая корреляция соответствует подфигуре, входящей в базисный кластер: 1 — парные корреляции  $\epsilon^{21} \{X^2\}$  — "по ребру" и  $\epsilon^{22} \{X^2\}$  — по "диагонали", 2 — тройные  $\epsilon^{21} \{X^3\}$  — "треугольник" и  $\epsilon^{32} \{X^3\}$  — прямой угол, 3 — четверные корреляции  $\epsilon^{41} \{X^4\}$  — "квадрат",  $\epsilon^{42} \{X^4\}$  — "два треугольника", 4 — пятая  $\epsilon^5 \{X^5\}$  — "пирамида" и 5 — шестерная  $\epsilon^6 \{X^6\}$ . Остальные корреляционные моменты типа  $\epsilon^{(s)} \{X^q - r \square^r\}$  линейно зависят между собой с легко находятся из условия перестановочной инвариантности [70]:

$$\epsilon^{(s)} \{X^q - r \square^r\} = (-1)^r \epsilon^{(s)} \{X^q\}. \quad (1.100)$$

Для примера определим вероятность октаэдра с одной вакансией. Будем учитывать парные и тройные корреляционные моменты. Для этого необходимо подсчитать  $a_{q,r}^{(s)}$  — число различных конфигураций пар и троек в этом кластере. Результаты представлены в табл. 1.16. Используя формулу (1.97), вероятность появления этого кластера запишем:

$$P^1 \{X^5 \square^1\} = C_X^5 C_\square + 8C_X^3 C_\square \epsilon^{21} \{X^2\} + 4C_X^4 \epsilon^{21} \{X \square\} + \\ + 2C_X^3 C_\square \epsilon^{22} \{X^2\} + C_X^4 C_\square \epsilon^{22} \{X \square\} + 4C_X^2 C_\square \epsilon^{31} \{X^3\} + \\ + 4C_X^3 \epsilon^{31} \{X^2 \square\} + 6C_X^2 C_\square \epsilon^{32} \{X^3\} + 6C_X^3 \epsilon^{32} \{X^2 \square\}.$$

С помощью перестановочного соотношения (1.100) число неизвестных моментов можно сократить. В результате получим

$$P^{(1)} \{X^5 \square\} = C_X^5 C_\square + (8C_X^3 C_\square - 4C_X^4) \epsilon^{21} \{X^2\} + \\ + (2C_X^3 C_\square - C_X^4) \epsilon^{22} \{X^2\} + (4C_X^2 C_\square - 4C_X^3) \epsilon^{31} \{X^3\} + \\ + (6C_X^2 C_\square - 6C_X^3) \epsilon^{32} \{X^3\}, \quad (1.101)$$

где  $C_X$  и  $C_\square$  — соответственно концентрации атомов лиганда и вакансий. Подробным образом можно определить вероятности остальных конфигураций базисного кластера. При необходимости можно учесть большее число корреляционных моментов, вплоть до шестерных корреляций.

Представленные выражения позволяют сформулировать задачу об экспериментальном определении корреляционных моментов на основе анализа формы спектра ЯМР. Пусть имеется спектр (т.е. зависимость величины сигнала от частоты), полученный от ядер используемого кристалла с ближним порядком. Предположим, что величина сигнала пропорциональна числу ядер, или, как в нашем случае, суммарному числу всех конфигураций базисного кластера. Пусть далее сложная форма линий в спектре связана с существованием в кристалле ядер с различным локальным окружением так, что можно выделить  $n$  кластеров, центрированных резонансным ядром и перечисляемых индексом  $i$ . Тогда расчетное значение интенсивности запишется в виде











$$J_{расч}(\nu) = \sum_{i=1}^n \lambda_i P^{(i)} J_i(\nu), \quad (1.102)$$



Таблица 1.15. Возможные конфигурации базисного кластера

Номер конфигурации	Конфигурация	Конфигурационный множитель
0	Октаэдр без вакансий	1
1	Октаэдр с одной вакансией	6
2 1	Две вакансии рядом	12
2 2	Две вакансии напротив	3
3 1	Три вакансии (треугольник)	8
3 2	Три вакансии (прямой угол)	12
4 1	Четыре вакансии (квадрат)	3
4 2	Четыре вакансии (два треугольника)	12
5	Пять вакансий	6
6	Шесть вакансий	1

Таблица 1.16. Значения коэффициентов  $a_{q,r}^{(s)}$  для октаэдра с одной вакансией

$a^{21}$	$a^{22}$	$a^{31}$	$a^{32}$
(X-X) - 8	(X-X) - 2	 - 4	 - 6
(X-□) - 4	(X-□) - 1	 - 4	 - 4
(□-□) - 0	(□-□) - 0	 - 0	 - 2
		 - 0	 - 0
			 - 0
			 - 0

где  $J_i(\nu)$  – математическая модель идеальной спектральной линии (в нашем случае принималась гауссовой). Минимизируя функционал типа  $\sum_{\nu} [J_{расч}(\nu) - J_{эксп}(\nu)]^2$ , можно найти корреляционные моменты и параметры, с помощью которых описываются отдельные спектры  $J_i(\nu)$  (ширина и сдвиг), выбранные за элементарные.

Авторы работы [54] выполнили расчет корреляционных моментов атомного упорядочения в  $VC_x$  и  $VN_x$ . Минимизация проводилась на ЭВМ ЕС-1033 двумя методами – симплексным и квазиградиентным методом черемшиной метрики. Спектры  $^{51}V$  в  $VC_x$  и  $VN_x$  последовательно миними-

Таблица 1.17. Результаты расчета корреляционных моментов в  $VC_{0,85}$ 

Модель	$\epsilon^{21}$	$\epsilon^{22}$	$\epsilon^{31}$	$\epsilon^{32}$
1	-0,20	-0,10		
2	-0,015	-0,016	-0,0051	-0,0085
3	-0,015	-0,017	-0,0045	-0,0082
4	-0,014	-0,012	-0,0046	-0,0070
5	-0,014	-0,013	-0,0040	-0,0062

Модель	$\epsilon^{41}$	$\epsilon^{42}$	$\epsilon^5$	$\epsilon^6$	F
1					346
2					133
3	$2 \cdot 10^{-6}$	$-5 \cdot 10^{-4}$			150
4	$-1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$-8 \cdot 10^{-6}$		152
5	$-7 \cdot 10^{-5}$	$-3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	154

зировались с учетом парных, тройных и т.д. до шестерных корреляционных моментов. В табл. 1.17 для примера представлены результаты минимизации в различных приближениях спектра ЯМР  $^{51}V$   $VC_{0,85}$ .

Параметры отдельных линий (ширина и сдвиг) не изменяются при выборе той или иной модели и оказываются близкими к параметрам, полученным в работах [56, 57]. Полученные в результате минимизации спектры с учетом парных корреляций (модель 1) и с учетом парных и тройных (модель 2) представлены на рис. 1.15. Получено хорошее согласие рассчитанного и экспериментального спектров. Следует отметить, что спектры, полученные в моделях 3, 4, 5 мало отличаются друг от друга. Из табл. 1.17 видно, что значения моментов порядка выше третьего имеют очень небольшую величину. Результаты минимизации позволяют заключить, что для описания ближнего порядка в данных соединениях необходимо и достаточно учитывать парные и тройные моменты. Зависимости парных и тройных корреляционных моментов от  $x$  представлены на рис. 1.16. Дополнительно рассчитаны параметры ближнего порядка для первой  $\alpha_{21} = \epsilon^{21}/C_X C_O$  и второй  $\alpha_{22} = \epsilon^{22}/C_X C_O$  координационных сфер атома углерода.

Рассмотрим изменение корреляции для составов  $VC_x$ . Из рис. 1.16 видно, что всю область составов  $VC_x$  можно разбить на две части: 1 —  $x$  меняется от 0,88 до 0,86; 2 —  $x$  меняется от 0,85 до минимального состава. В первой области корреляции достигают экстремального значения вблизи состава  $x = 0,87$ , что соответствует упорядоченной фазе  $V_8C_7$ . Во второй области наблюдаются экстремумы по всем корреляциям вблизи состава  $x = 0,8$ , который близко к упорядоченной фазе  $V_6C_5$ . Представленные на рис. 1.17 изменения параметров ближнего порядка отражают отмеченные закономерности. Из выполненных расчетов видно, что парная корреляция  $\epsilon^{21}$ , описывающая характер распределения двух соседних ато-

Рис. 1.15. Экспериментальные (сплошные линии) и теоретические (точки) спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  в  $\text{VC}_x$

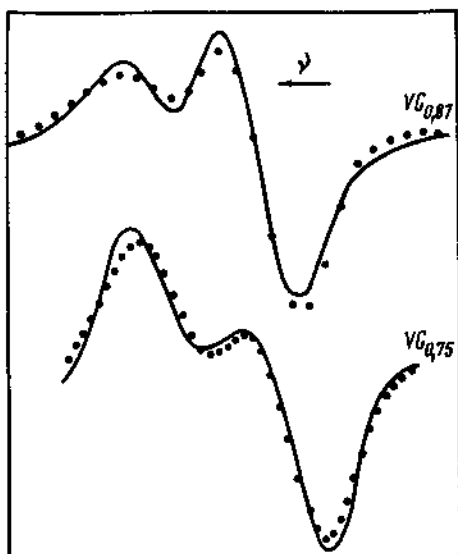


Рис. 1.15

Рис. 1.16. Зависимость корреляционных моментов атомного упорядочения от состава в  $\text{VC}_x$

1 -  $\epsilon^{12}$ ; 2 -  $\epsilon^{22}$ ; 3 -  $\epsilon^{31}$ ; 4 -  $\epsilon^{32}$ ;

Рис. 1.17. Зависимость параметров ближнего порядка от состава в  $\text{VC}_x$

1 -  $\delta_{21}$ ; 2 -  $\delta_{22}$

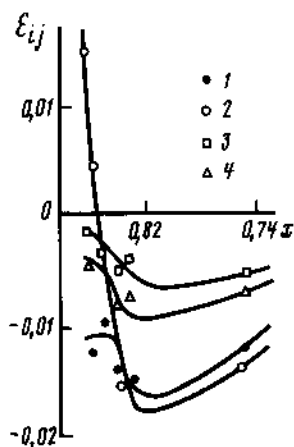


Рис. 1.16

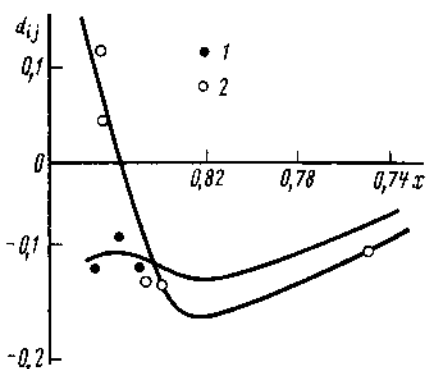


Рис. 1.17

мов углерода или вакансий, меньше нуля во всей области составов. Это отражает тот факт, что во всей области гомогенности вероятность обнаружить две вакансии (два атома) рядом меньше, чем в случае биномиального распределения вакансий, в то время как  $\epsilon^{22}$ , отвечающая за взаимодействие со второй координационной сферой, меньше нуля только во второй области. Положительное значение  $\epsilon^{22}$  в первой области, видимо, объясняется существованием значительного числа комплектов окружений. Резкое уменьшение  $\epsilon^{22}$  и слабое увеличение  $\epsilon^{21}$  наводят на мысль, что при увеличении числа вакансий разрушение упорядоченной фазы  $\text{V}_8\text{C}_7$  происходит за счет появления вакансий в комплектах окружений. Когда концентрация вакансий достигает 0,14–0,15, наблюдается уменьшение корреляционных моментов, что соответствует возникновению условий, при которых невыгодно появление в кристалле окружений с двумя вакансиями. Минимумы его корреляции в области  $x = 0,8$  соответствуют ситуации, когда на каждое окружение приходится по одной вакансии. Монотонное

увеличение парных и тройных моментов описывает появление в структуре окружений с двумя вакансиями. Но отталкивание вакансий сохраняется, поэтому наиболее выгодным окружением даже в образце с  $x = 0,75$  остается октаэдр с одной вакансией (т.е. и в этом образце может присутствовать упорядоченная фаза  $V_6C_5$ ).

Таким образом, упорядочение вакансий в  $VC_x$  представляет собой кооперативное явление, для описания которого оказывается недостаточным учитывать только парные корреляции. Расчет в различных моделях показал, что для корректного описания ближнего порядка необходимо и достаточно учитывать парные и тройные корреляции. Показано, что область ближнего порядка не является однородной по составу. Она может быть разбита на две части, соответствующие областям гомогенности упорядоченных фаз  $V_8C_7$  и  $V_6C_5$ . Таким образом, возникновение упорядоченных фаз обусловлено установлением определенного типа ближнего порядка, соответствующего данной фазе. Во всей области составов обнаруживается отталкивание двух соседних вакансий.

В отличие от  $VC_x$  в  $VN_x$  значения как парных, так и тройных моментов монотонно увеличиваются с уменьшением  $x$ , причем во всей исследуемой области составов  $\epsilon^{21}$ ,  $\epsilon^{32}$  и  $\epsilon^{31}$  оказываются меньше нуля, а  $\epsilon^{22} > 0$  (рис. 1.18). Значит, если две вакансии отталкиваются, то наблюдается притяжение двух вакансий, находящихся во второй координационной сфере друг относительно друга. Кластер с двумя вакансиями, напротив, имеет наибольшую вероятность вблизи состава с  $x = 0,75$ , а монотонное увеличение значений моментов и параметров ближнего порядка с уменьшением  $x$  говорит о том, что вблизи состава с  $x = 0,75$  может возникнуть упорядоченная фаза типа  $V_4N_3$  с ближним порядком (когда каждое окружение атомов ванадия содержит две вакансии напротив). Неизменность знаков корреляций позволяет предположить, что область гомогенности данной фазы распространяется вплоть до состава с  $x = 0,9$ .

Таким образом, проведенный расчет корреляций  $VN_x$  и анализ их изменений с составом позволяют сделать следующие выводы.

Упорядочение вакансий в  $VN_x$ , как и в  $VC_x$ , представляет собой кооперативное явление, для описания которого необходимо и достаточно учитывать парные и тройные моменты. В отличие от  $VC_x$  область ближнего порядка в  $VN_x$  можно назвать однородной, но, как и в  $VC_x$ , упорядочение может быть охарактеризовано определенным типом ближнего порядка. В данном случае на каждый атом ванадия должно приходиться по две вакансии напротив. Обнаружено, что область гомогенности упорядоченной фазы может распространяться вплоть до состава  $VN_{0,97}$ .

Полученное разложение вероятности появления кластерной фигуры по корреляционным моментам (1.97) легко записывается и для случая многокомпонентного кристалла. Например, для трехкомпонентного кристалла оно имеет вид

$$P^{(i)}\{A^{k-p-l}B^pC^l\} = \langle \sigma_j^A \rangle^{k-p-l} \langle \sigma_j^B \rangle^p \langle \sigma_j^C \rangle^l + \\ + \sum_{q+r+l=2}^k \langle \sigma_j^A \rangle^{k-p-l-q} \langle \sigma_j^B \rangle^{p-r} \langle \sigma_j^C \rangle^{l-t} \sum_{s \in i} a_{qrr}^{(s)} \epsilon^{(s)} \{A^q B^r C^t\}. \quad (1.103)$$

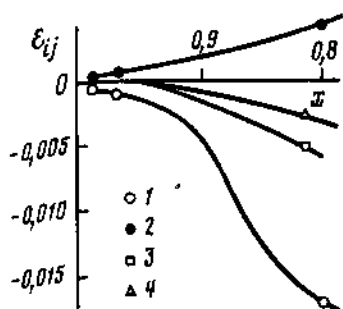


Рис. 1.18. Зависимость корреляционных моментов атомного упорядочения от состава в  $VN_x$   
 $1 - \epsilon^{21}$ ;  $2 - \epsilon^{22}$ ;  $3 - \epsilon^{31}$ ;  $4 - \epsilon^{32}$

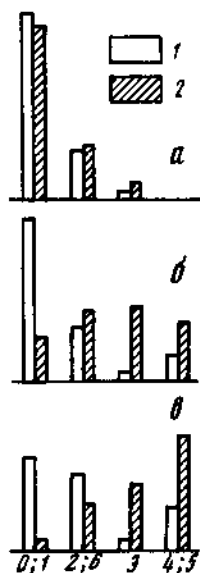


Рис. 1.19. Вероятности различных конфигураций ближайшего окружения ванадия в  $VC_xO_y$ , полученные из спектров ЯМР (1) и биномиального закона (2)  
 $a - VC_{0,61}O_{0,14}$  и  $VC_{0,67}O_{0,15}$ ;  $b - VC_{0,5}O_{0,5}$ ;  $c - VC_{0,38}O_{0,56}$ . Указаны числа атомов кислорода в ближайшем окружении ванадия

Здесь, однако, следует иметь в виду, что число независимых корреляционных моментов для фиксированной конфигурации оказывается равным не единице, как в случае двухкомпонентной системы, а трем. Так, для трехкомпонентной системы аналоги (1.100) имеют вид

$$\begin{aligned} \epsilon\{AB\} &= \frac{1}{2}[\epsilon\{C^2\} - \epsilon\{A^2\} - \epsilon\{B^2\}], \\ \epsilon\{AC\} &= \frac{1}{2}[\epsilon\{B^2\} - \epsilon\{A^2\} - \epsilon\{C^2\}], \\ \epsilon\{BC\} &= \frac{1}{2}[\epsilon\{A^2\} - \epsilon\{B^2\} - \epsilon\{C^2\}], \end{aligned} \quad (1.104)$$

а для корреляционных моментов третьего порядка

$$\begin{aligned} \epsilon\{AB\} &= \frac{1}{2}[\epsilon\{C^2\} - \epsilon\{A^2\} - \epsilon\{B^2\}], \\ \epsilon\{AC\} &= \frac{1}{2}[\epsilon\{B^2\} - \epsilon\{A^2\} - \epsilon\{C^2\}], \\ \epsilon\{BC\} &= \frac{1}{2}[\epsilon\{A^2\} - \epsilon\{B^2\} - \epsilon\{C^2\}]. \end{aligned} \quad (1.105)$$

Остальные соотношения получаются после замен в нижней строке (1.105)  $B \rightarrow C$ ,  $A \rightarrow C$  и т.д.

Полученные спектры ЯМР  $^{51}V$  в  $VC_xO_y$ ,  $VN_xO_y$  и  $VN_xC_y$  позволяют ожидать, что в результате минимизации могут быть получены корреляционные моменты атомного упорядочения. Но на пути практического решения этой задачи встают трудности, зачастую непреодолимые.

Во-первых, из спектров не удастся получить никакой информации о вакансиях ванадия, поэтому ими просто пренебрегают.

Во-вторых, как и для бинарных соединений, рассматривалось упорядочение в ГЦК-решетке металла, которая формируется тремя компонентами —

два атома лиганда и вакансия. В качестве базисного кластера рассматривался октаэдр - ближайшее окружение атомов ванадия. Но в отличие от бинарных соединений, в которых число возможных конфигураций равно 10, здесь число возможных конфигураций достигает 100, что становится непреодолимым препятствием на пути минимизации спектра (не удастся добиться, чтобы в теоретическом спектре все вероятности были положительными).

В-третьих, резко возрастает число параметров минимизации. Если в бинарных соединениях число независимых парных корреляций равно двум, то в тройных это число равно шести. Этот факт также усложняет процесс минимизации, увеличивая время и уменьшая точность счета. Для получения количественной информации необходимо создать специальные методы минимизации спектров ЯМР.

Вместе с тем анализ спектров ЯМР позволяет получить качественную информацию о распределении вакансий и примесных атомов в решетке неметалла. Как уже отмечалось, наиболее информативные спектры наблюдаются для  $VC_xO_y$ .

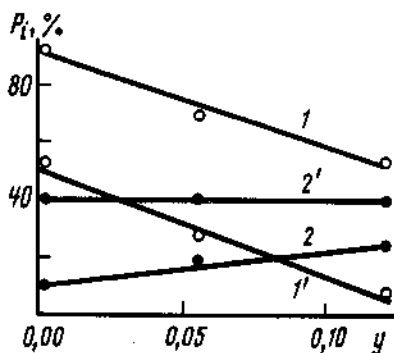
Интенсивность различных линий в спектре прямо пропорциональна вероятности обнаружения соответствующего им окружения. Этот факт позволяет для различных образцов найти закон распределения вероятности обнаружения окружения ванадия с одним, двумя и т.д. атомами кислорода. Сравнивая это распределение с равновероятным (т.е. с биномиальным), можно сделать выводы об изменении ближнего порядка с изменением концентрации кислорода. Но, к сожалению, нельзя построить распределение полностью, так как неразличимы окружения  $VC_4O_2$ ,  $VO_6$  и  $VC_2O_4$ ,  $VC_1O_5$ , поэтому для них были взяты суммарные вероятности.

Выше отмечалось, что влияние вакансий на интегральную интенсивность спектров не было обнаружено. Поэтому они не принимались во внимание при расчете вероятностей.

Распределение кислорода в образцах  $VC_{0,61}O_{0,14}$  и  $VC_{0,67}O_{0,15}$  близко к биномиальному. При дальнейшем увеличении содержания кислорода отличия становятся все более существенными (рис. 1.19). Нечувствительность спектров ЯМР  $^{51}V$  в  $VC_xO_y$  к изменению числа вакансий  $x$  может быть объяснена их случайным распределением по кристаллу. Таким образом, появление кислорода приводит к уменьшению порядка в распределении вакансий в  $VC_x$ , но наблюдается упорядочение атомов кислорода по октаэдрам ванадиевой подрешетки вблизи состава  $VC_{0,5}O_5$ . Анализируя вероятности совместно с концентрацией атомов кислорода вблизи этого состава, легко получить, что наибольшую вероятность имеют окружения ванадия с одним и шестью атомами кислорода. Это наводит на мысль, что упорядоченная структура вблизи состава  $VC_{0,5}O_5$  представляет собой чередующиеся слои атомов кислорода и углерода. К сожалению, не удастся сделать выводы о распределении вакансий из-за малой концентрации.

Дополнительная информация о влиянии кислорода на распределение вакансий может быть получена при ЯМР-исследовании образцов  $VC_xO_y$  с малым содержанием кислорода (см. рис. 1.9). Если концентрация атомов кислорода меньше 0,15, его ионы распределены в решетке случайно. Осно-

Рис. 1.20. Зависимости вероятностей линий, наблюдаемых в ЯМР, от содержания кислорода



выываясь на этом, можно получить информацию о влиянии атомов кислорода на ближайший порядок в расположении вакансий. Рассмотрим спектры  $VC_xO_y$  с малым содержанием кислорода. Из этих спектров можно определить вероятности окружений  $[VC_6]$ ,  $[VC_5\Box]$ . А вероятность  $VC_5O$  может быть рассчитана из биномиального распределения. Вероятностью возникновения других окружений пренебрегали. Изменение вероятностей  $P^{\text{эксп}}\{VC_6\}$  и  $P^{\text{эксп}}\{VC_5\Box\}$ , полученных в эксперименте с увеличением содержания кислорода и рассчитанных по биномиальному закону, представлены на рис. 1.20. Видно, что разность между  $P^{\text{эксп}}\{VC_6\}$  и  $P^6\{VC_6\}$  убывает с увеличением, а разность  $P^{\text{эксп}}\{VC_5\Box\}$  и  $P^6\{VC_5\Box\}$  остается постоянной. Разность между этими вероятностями пропорциональна корреляциям атомного упорядочения. Рассмотрим формулы (1.103)–(1.105). Так как для этих составов атомы кислорода распределены случайно, то все корреляции, связанные с кислородом, равны нулю; подставляя  $\epsilon\{O^2\} = 0$  в (1.105), получим соотношения такие же, как для бинарной системы (1.100). В результате формула (1.103) для окружений  $[VC_6]$  и  $[VC_5\Box]$  может принять вид, как для бинарной системы (1.97). Предполагая, что основные изменения происходят в парных корреляциях с введением кислорода, распишем разности с учетом только парных корреляций:

$$\Delta P\{VC_6\} = 12C_C^4\epsilon^{21} + 3C_C^4\epsilon^{22}\{C^2\}, \quad (1.106)$$

$$\Delta P\{VC_5\Box\} = 4C_C^3(2C_O - C_C)\epsilon^{21} + C^3(2C_O - C_C)\epsilon^{22}. \quad (1.107)$$

В рассматриваемых соединениях  $VC_xO_y$  концентрация углерода постоянна и равна 0,85. Поэтому коэффициенты перед корреляциями в уравнении (1.106) не будут изменяться с увеличением содержания кислорода (табл. 1.18). Тогда наблюдаемое уменьшение  $\Delta P\{VC_6\}$  может быть связано только с уменьшением  $\epsilon^{21}$  и  $\epsilon^{22}$ . В случае  $\Delta P\{VC_5\Box\}$  величины коэффициентов возрастают с увеличением  $y$  из-за уменьшения содержания вакансий.

Постоянство  $\Delta P\{VC_5\Box\}$  может быть однозначно связано с уменьшением  $\epsilon^{21}\{C^2\}$  и  $\epsilon^{22}\{C^2\}$ .

Таким образом, введение кислорода в  $VC_x$  приводит к уменьшению степени ближнего порядка в расположении вакансий, в то же время наблю-

Таблица 1.18. Значения коэффициентов перед парными корреляциями

Состав	$VC_{0,85}$	$VC_{0,85}O_{0,05}$	$VC_{0,85}O_{0,12}$
$4C_C^2(2C_O - C_C)$	1,33	1,58	1,94
$C_C^2(2C_O - C_C)$	0,34	0,40	0,48

дается возникновение ближнего порядка в расположении атомов кислорода вблизи состава  $VC_{0,5}O_{0,5}$ , в котором наибольшую вероятность имеют окружения с одним и шестью атомами кислорода. Подобные закономерности наблюдаются и в спектрах  $VC_xN_y$  и  $VN_xO_y$ , т.е. очень большую интенсивность имеют линии, соответствующие окружениям  $[VN_5O]$  и  $[VC_5N]$ , причем спектры практически не изменяются с изменением содержания вакансий.

Отметим, что трудности с определением упорядоченной фазы  $V_4N_3$ , видимо, связаны с трудностями получения бескислородных соединений  $VN_x$ .

Уменьшение степени порядка с введением кислорода можно рассматривать как появление окружений с одним атомом кислорода, которые имеют очень маленькую энергию и в результате понижают суммарную энергию кристалла. Такой кристалл может содержать большее число менее устойчивых конфигураций типа  $[VX_6]$ , соответственно степень порядка уменьшается, т.е. стабилизирующее действие вакансий заменяется стабилизирующей решеткой примесным атомом — в данном случае кислородом. Поэтому удается получить соединения  $VC_xO_y$ , в которых  $x + y = 1$ , со структурой типа NaCl, несмотря на то что верхняя граница  $VC_x$  не превышает  $x = 0,88$ .

Интересно отметить, что в  $VC_x$  уменьшение  $x$  приводит к резкому уменьшению порядка, соответствующего фазе  $V_8C_7$ , возникающего вблизи состава  $VC_{0,875}$ . Постепенно образуется новый тип ближнего порядка, соответствующий фазе  $V_6C_5$ . По аналогии с результатами, полученными для  $VC_xO_y$ , увеличение вакансии в зависимости от состава  $VC_{0,875}$  можно рассматривать как появление примесей по отношению к фазе  $V_6C_5$ . А когда суммарное содержание вакансий достигает 0,167, возможно образование новой фазы —  $V_6C_5$ . Дальнейшее увеличение вакансий опять может быть рассмотрено как появление примеси в фазе  $V_6C_5$ . Таким образом, стабилизирующее действие примеси позволяет осуществить непрерывный переход от одной фазы к другой.

Высокая концентрация вакансий в рассматриваемой группе соединений указывает на их "нетермическое" происхождение. Действительно, энергия образования термических вакансий составляет примерно 1 эВ, что приводит к их концентрации (в атомных долях) порядка  $\exp(-1/0,1) \approx 10^{-4} - 10^{-5}$  при  $kT = 0,1$  эВ. На "нетермическое" происхождение вакансий также указывает слабое изменение области гомогенности кубических фаз  $VX_x$  с изменением температуры. Эти факты указывают на то, что энтропийный механизм не может обеспечить концентрацию вакансий, наблюдающуюся в этих



соединениях. Ответственным за их появление должен быть энергетический фактор. Попытаемся найти энергетические характеристики, описывающие наблюдаемое в эксперименте распределение вакансий. Связь структурных характеристик (корреляционных моментов) с энергетическими (энергиями образования в кристалле различных конфигураций) осуществляется в рамках теории упорядочения через минимизацию потенциала свободной энергии. Но таких теорий очень много. Проверка корректности применения в той или другой модели упорядочения осуществляется при построении фазовой диаграммы порядок—беспорядок. Впервые расчет равновесия фаз в бинарной системе с ГЦК-решеткой был выполнен в работе [71] в приближении Горского—Брэгга—Вильямса (ГБВ). Фазовая диаграмма системы  $\text{Au}-\text{Cu}$ , полученная в этом приближении, существенно отличается от наблюдаемой экспериментально. Казалось, что причина заключена в приближении ГБВ, которое не учитывает корреляции в расположении атомов. Однако попытка учесть корреляции в квазихимическом приближении с квазимолекулой в виде пары соседних узлов [72] не привела к успешному решению задачи (упорядоченное состояние не оказалось стабильным ни при каких температурах).

В ряде работ удалось показать, что такая ситуация связана с учетом многочастичных корреляций в расположении атомов по узлам решетки и, видимо, касается всех соединений с ГЦК-решеткой [73, 74]. Последовательный учет корреляции на основе метода вариации кластеров (ВК) позволил воссоздать теоретически картину атомного упорядочения [74]. Поэтому применение метода ВК для нахождения энергетических характеристик в  $\text{VSc}_x$  и  $\text{VN}_x$  представляется наиболее верным.

Метод ВК появился как логическое развитие идеи о построении комбинаторного множителя в квазихимическом методе. Кикучи [74] предложил метод построения комбинаторного множителя решетки Изинга с учетом многочастичных корреляций в расположении атомов на узлах некоторой выбранной из узлов фигуры — кластера. Таким образом, метод ВК является обобщением всего квазихимического направления в исследовании явлений атомного и спинового упорядочения, по этой причине многие методы квазихимического направления являются частными случаями метода Кикучи [74]. Дальнейшее развитие метод ВК получил в работе Химанса и де Бура [75]. Ими создан весьма общий и изящный формализм для метода вариации кластеров, который, обладая физической наглядностью, исключает проведение каких-либо комбинаторных рассуждений. Анализ последовательности фигур перекрытия позволил этим авторам уточнить правила выбора кластера и сформулировать требования для построения генезиса и последовательности корреляционных фигур, исследуемых при записи свободной энергии системы. Обсудим подробнее метод Кикучи в интерпретации Химанса и де Бура.

Рассмотрим решетку, содержащую  $N$  узлов, каждый из которых может быть занят атомами А или В. Из узлов решетки можно выделить различные фигуры: узел, пару узлов, треугольники и т.д. С этими фигурами тесно связана матрица  $\{a^{r,s}\}$ , каждый элемент которой указывает на число фигур типа  $r$  в фигуре  $s$ . Как и прежде, конфигурацию атомов в узлах фигуры будем определять как способ, которым заняты эти узлы. Вероятность кон-

фигурации  $P_i^{(s)}$  введем как отношение числа фигур  $r$  в конфигурации  $i$  к общему числу фигур  $s$  в решетке, которые мы представим в виде  $\chi^{(s)}N$ . Из-за свойств симметрии некоторые конфигурации в решетке эквивалентны. Число эквивалентных конфигураций фигуры  $s$  обозначим  $\lambda_i^{(s)}$ . На вероятность наложены обычные условия нормировки

$$\sum_i \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} = 1 \quad (s = a, b, c \dots).$$

Если известны вероятности появления конфигураций некоторой фигуры  $s$ , то можно найти вероятности появления конфигурации во всех фигурах, которые получаются из  $s$  путем удаления одного, двух и более узлов. Эти вероятности равны сумме вероятностей (с коэффициентами  $\lambda_i^{(s)}$ ) более простых конфигураций. Полный набор вероятностей базисного кластера и всех подфигур, входящих в него, может быть найден из корреляционных моментов.

Для того чтобы подсчитать энергию решетки, соответствующую набору вероятностей  $\{P_i^{(n)}\}$ , будем считать, что известны энергии  $e_i^{(n)}$  (в общем случае многочастичные), соответствующие всем фигурам в последовательности  $a, b, c, \dots, n$ . Теперь предположим, что все  $\chi^{(n)}N$  кластеров в решетке можно изолировать друг от друга. Такой ансамбль кластеров, распределенных согласно вероятностям  $\{P_i^{(n)}\}$ , назовем  $n$ -фигурным ансамблем. Энергия такого ансамбля равна

$$\chi^{(n)}N \sum_i \lambda_i^{(n)} P_i^{(n)} e_i^{(n)}. \quad (1.108)$$

Это выражение не является правильным для решетки, поскольку число фигур подсчитано несколько раз из-за того, что кластеры перекрываются. Таким образом, если  $m$  — самая большая фигура, общая для двух соседних кластеров, то мы подсчитываем  $a^{(m, n)} \chi^{(n)}N$   $m$ -фигур в  $n$ -фигурном ансамбле, в то время как истинное число фигур типа  $m$  в решетке равно  $\chi^{(m)}N$ . Следовательно, для того чтобы приблизить энергию (1.108) к энергии решетки, мы должны избежать переоценки энергии в фигурах  $m$ , т.е. должны алгебраически прибавить к (1.108) произведение

$$J^{(m)}N \sum_i \lambda_i^{(m)} P_i^{(m)} e_i^{(m)}, \quad (1.109)$$

где  $J^{(m)}$  находится из уравнения  $\chi^{(m)} = J^{(m)} + a^{(m, n)} \chi^{(n)}$ . Точно так же можно найти поправку для энергий следующей наибольшей из оставшихся фигур — фигуры  $l$ . Мы подсчитали ее в  $\chi^{(n)}$ -фигурах  $na^{(l, n)}$  раз и в  $J^{(m)}N$ -фигурах  $ma^{(l, m)}$  раз, хотя в решетке  $l$ -фигур всего  $\chi^{(l)}N$ . Следовательно, к (1.108) и (1.109) нужно добавить поправку

$$J^{(l)}N \sum_i \lambda_i^{(l)} P_i^{(l)} e_i^{(l)}, \quad (1.110)$$

где  $J^{(l)}$  определяется из  $\chi^{(l)} = J^{(l)} + a^{(l, m)} J^{(m)} + a^{(l, n)} \chi^{(n)}$ . Продолжая рассуждения до фигуры  $a$  (узла решетки) и полагая  $\chi^{(n)} = J^{(n)}$ , запишем правильное выражение для энергии решетки:

$$E\{P_i^{(n)}\} = N \sum_{s=a}^N J^{(s)} \sum_{i \in S} \lambda_i^{(s)} P_i^{(s)} e_i^{(s)}. \quad (1.111)$$

Очевидно, что число  $J^{(S)}$  найдется из линейной системы

$$\sum_{S=a}^n a^{(r, s)} J^{(s)} = \chi^{(r)} \quad (r = a, b, c, \dots, n). \quad (1.112)$$

В противовес энергетическому фактору, стремящемуся упорядочить систему, действует энтропийный (тепловой) фактор, стремящийся разупорядочить систему. Наблюдающийся в эксперименте ближний порядок является результатом действия этих двух факторов при температуре  $T$ . Подсчитаем теперь энтропию состояния решетки, определяемого набором вероятностей  $P_i^{(n)}$  в приближении с кластером  $n$  при температуре  $T$ . Для этого необходимо оценить число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, т.е. подсчитать число различных конфигураций  $g(P_i^{(n)})$  кристалла с энергией  $E(P_i^{(n)})$ . Так же как и в случае оценки энергий, в качестве первого приближения за конфигурационный множитель  $g(P_i^{(n)})$  можно выбрать  $g_{\chi^{(n)}}^{(n)}(P_i^{(n)})$   $n$ -фигурного ансамбля, т.е. ансамбля, в котором  $\chi^{(n)} N$  кластеров рассматриваются в виде независимых молекул. Этот множитель можно подсчитать из комбинаторики

$$g_{\chi^{(n)}}^{(n)}(P_i^{(n)}) = Q_{\chi^{(n)}}^{(n)}(P_i^{(n)}), \quad (1.113)$$

где

$$Q_{\chi^{(n)}}^{(n)}(P_i^{(n)}) = \frac{(\chi^{(n)} N)!}{\prod_i \{(\chi^{(n)} N P_i^{(n)})! \} \lambda_i^{(n)}}. \quad (1.114)$$

Используя формулу Стирлинга в виде  $(\alpha N)! = \alpha^{\alpha N} (N!)^\alpha$ , можно преобразовать (1.114) следующим образом:

$$Q_{\chi^{(n)}}^{(n)}(P_i^{(n)}) = [Q(P_i^{(n)})]^{\chi^{(n)}}, \quad (1.115)$$

где

$$Q(P_i^{(n)}) = \frac{N!}{\prod_i \{(P_i^{(n)} N)!\} \lambda_i^{(n)}}. \quad (1.116)$$

Из (1.115) следуют два полезных соотношения:

$$Q_\alpha Q_\beta = Q_{\alpha+\beta}, \quad Q_\alpha / Q_\beta = Q_{\alpha-\beta}. \quad (1.117)$$

Конфигурационный множитель много больше, чем  $g(P_i^{(n)})$ , поскольку в решетке кластеры имеют общие формулы, а в  $n$ -фигурном ансамбле они независимы, т.е. свобода кластеров в решетке гораздо меньше. Прежде всего исключим переоценку в (1.113), создаваемую фигурой  $m$ , которая предшествует  $n$  в последовательности  $a, b, \dots, m, n$ . Кикучи предлагает [74] сделать это следующим образом.

Число различных конфигураций  $n$ -фигурного ансамбля при выборе за кластер фигуры  $m$  равно  $g_{\chi^{(n)}}^{(n)}(P_i^{(m)})$ , в то время как число конфигураций решетки с кластером  $m$  равно  $g(P_i^{(m)})$ . Следовательно, мы должны из (1.113) исключить свободу, предоставляемую  $g_{\chi^{(n)}}^{(n)}(P_i^{(m)})$ , и предоставить свободу перестановок  $g(P_i^{(m)})$ , учитывая перекрывание кластеров по фигуре  $m$ , т.е.

$$g(P_i^{(m)}) \approx Q_{\chi^{(n)}}(P_i^{(n)}) \frac{g(P_i^{(m)})}{g_{\chi^{(n)}}^{(n)}(P_i^{(m)})}. \quad (1.118)$$

Здесь  $Q_{\chi^{(n)}}(P_i^{(n)})$  вычисляется, а числитель и знаменатель дроби зависят только от фигуры  $m$ . Применяя к ним те же рассуждения и используя соотношения (1.117), получаем

$$g(P_i^{(n)}) = Q_{\chi^{(n)}}(P_i^{(n)}) Q_{\chi^{(m)}-a(m,n)}(P_i^{(m)}) \times \\ \times \frac{g(P_i^{(l)}) g_{a(m,n)}(P_i^{(l)})}{g_{\chi^{(m)}}^{(m)}(P_i^{(l)}) g_{\chi^{(m)}}^{(n)}(P_i^{(l)})}, \quad (1.119)$$

где фигура  $l$  в последовательности фигур предшествует фигуре  $m$ . Индексы у множителей  $Q$  равны  $J^{(n)}$  и  $J^{(m)}$ . Химанс и де Бур [75] доказывают, что, продолжая эту процедуру до фигуры  $a$ , в общем случае имеем

$$g(P_i^{(n)}) = \prod_{S=a}^n Q_{J^{(S)}}(P_i^{(S)}). \quad (1.120)$$

Тогда энтропия макросостояния равна

$$S(P_i^{(n)}) = k \ln g(P_i^{(n)}) = k \sum_{S=a}^n J^{(S)} \ln Q(P_i^{(S)}), \quad (1.121)$$

или, учитывая (1.116), окончательно получаем

$$S(P_i^{(n)}) = kN \sum_{S=a}^n J^{(S)} \sum_{i \in S} \lambda_i^{(S)} P_i^{(S)} \ln P_i^{(S)}. \quad (1.122)$$

Сравнивая способы записи энергии и энтропии, видим, что между ними имеется существенное сходство: оба способа в основе рассуждения используют ансамбли невзаимодействующих фигур. По этой причине свободная энергия кристалла представляется в виде разложения в ряд по ансамблю этих фигур:

$$F(P_i^{(n)}) = \sum_{S=a}^n C^{(S)} F(P_i^{(S)}), \quad (1.123)$$

где

$$F^{(S)}(P_i^{(S)}) = \chi^{(S)} N \sum_{i \in S} \lambda^{(S)} P_i^{(S)} [e_i^{(S)} + kT \ln P_i^{(S)}].$$

Свободная энергия ансамбля  $\chi^{(S)} N$  невзаимодействующих фигур равна  $J^{(S)}/\chi^{(S)}$ .

В свободную энергию входят величины  $\lambda_i^{(S)}$ ,  $J^{(S)}$ , которые определяются;  $e_i^{(S)}$  обычно известны заранее. В нашем случае необходимо решить обратную задачу. Зная закон распределения вакансий по узлам ГЦК-решетки лиганда, т.е. полный набор вероятностей  $\{P_i^{(n)}(\epsilon_j)\}$ , определить энергии различных конфигураций базисного кластера в приближении отсутствия взаимодействий между ними. Равновесие системы определяется минимумом свободной энергии. Таким образом, нахождение энергий  $\{e_i^{(n)}\}$  сводится к решению системы уравнений:  $\partial F\{P_i^{(n)}(\epsilon_j)\} / \partial \epsilon_j = 0$ .

Следуя методу ВК, построим термодинамический потенциал свободной энергии для ГЦК-решетки в приближении с кластером в виде октаэдра. Перечислим все подфигуры базисного кластера:  $a$  — точка;  $b$  — ребро;  $c$  — диагональ,  $d$  — треугольник,  $e$  — прямой угол,  $f$  — квадрат,  $g$  — два треугольника,  $m$  — пирамида,  $n$  — октаэдр. Сравним с этими фигурами матрицу  $|a^{(m,n)}|$ , в которой элемент  $a^{(m,n)}$  — число фигур типа  $m$  в фигуре типа  $n$  (табл. 1.19). Суммарное число фигур типа  $s$  в решетке обозначается  $\chi^{(s)} N$ . Как и прежде, фигуры, которые могут быть получены друг из друга посредством вращения или отражения в пространстве, учтены как идентичные фигуры с помощью множителя  $\lambda_i^{(s)}$ . Тогда числа  $J_n^{(s)}$ , приведенные в табл. 1.19, находятся из системы уравнений:

$$\begin{aligned} \chi^{(a)} &= a^{(a,a)} J_n^{(a)} + a^{(a,b)} J_n^{(b)} + \dots + a^{(a,m)} J_n^{(m)} + a^{(a,n)} J_n^{(n)} \\ \chi^{(b)} &= a^{(b,b)} J_n^{(b)} + \dots + a^{(b,m)} J_n^{(m)} + a^{(b,n)} J_n^{(n)} \\ &\vdots \\ \chi^{(m)} &= a^{(m,m)} J_n^{(m)} + a^{(m,n)} J_n^{(n)} \\ \chi^{(n)} &= a^{(n,n)} J_n^{(n)} \end{aligned} \quad (1.124)$$

Выразим  $J_n^{(s)}$  через  $\chi^{(s)}$ :

$$\begin{aligned} J_n^{(n)} &= \chi^{(n)}; \\ J_n^{(m)} &= \chi^{(m)} - a^{(m,n)} \chi^{(n)}; \\ J_n^{(g)} &= \chi^{(g)} - a^{(g,m)} \chi^{(m)} - \{a^{(g,m)} - a^{(g,m)} a^{(m,n)}\} \chi^{(n)}. \end{aligned} \quad (1.125)$$

Из решения системы (1.124) видно (см. табл. 1.19), что для данного базис-

Таблица 1.19. Коэффициенты и решение системы (1.124)

Кластер	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	$\chi^{(s)}$	$J_n^{(s)}$
<i>a</i>	1	2	2	3	3	4	4	5	6	1	7
<i>b</i>	0	1	0	3	2	4	4	8	12	6	-6
<i>c</i>	0	0	1	0	1	2	0	1	3	3	0
<i>d</i>	0	0	0	1	0	0	2	4	8	8	0
<i>e</i>	0	0	0	0	1	4	2	6	12	12	0
<i>f</i>	0	0	0	0	0	1	0	1	3	3	0
<i>g</i>	0	0	0	0	0	0	1	4	12	12	0
<i>m</i>	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	0
<i>n</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1

ного кластера имеются только две фигуры перекрытия – *a* и *b*. Тогда потенциал свободной энергии для кристалла запишется:

$$F; P_i^{(n)} = N [7F^{(a)}; P_i^{(a)} - 6F^{(b)}; P_i^{(b)} + F^{(n)}; P_i^{(n)}],$$

где

$$\begin{aligned} F^{(a)}; P_i^{(a)} &= 7N [P_0^{(a)}(e_0^{(a)} + kT \ln P_0^{(a)}) + P_1^{(a)}(e_1^{(a)} + kT \ln P_1^{(a)})]; \\ F^{(b)}; P_i^{(b)} &= -6N [P_0^{(b)}(e_0^{(b)} + kT \ln P_0^{(b)}) + 2P_1^{(b)}(e_1^{(b)} + kT \ln P_1^{(b)}) + \\ &+ P_2^{(b)}(e_2^{(b)} + kT \ln P_2^{(b)})]; \\ F^{(n)}; P_i^{(n)} &= N [P_0^{(n)}(e_0^{(n)} + kT \ln P_0^{(n)}) + \\ &+ 6P_1^{(n)}(e_1^{(n)} + kT \ln P_1^{(n)}) + \dots + P_6^{(n)}(e_6^{(n)} + kT \ln P_6^{(n)})], \end{aligned} \quad (1.126)$$

индекс *i* обозначает различные конфигурации кластеров *a*, *b* и *n*. Поочередно дифференцируя (1.126) по всем корреляциям и приравнявая полученные выражения нулю, получим систему линейных уравнений относительно  $e_i^{(s)}$ , так как  $e_i$  в  $P_i^{(s)}$  входят линейно. Следует отметить, что  $P_i^{(a)}$  не зависит от корреляционных моментов, а полностью определяется концентрацией вакансий и атомов лиганда. Поэтому  $F^{(a)}; P_i^{(a)}$  не будет входить в окончательную систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_n}{\partial \epsilon^{21}} &= -6 \sum_i \lambda_i^{(b)} \frac{\partial P_i^{(b)}}{\partial \epsilon^{21}} [e_i^{(b)} + kT \ln P_i^{(b)} + kT] + \\ &+ \sum_i \lambda_i^{(n)} \frac{\partial P_i^{(n)}}{\partial \epsilon^{21}} [e_i^{(n)} + kT(1 + \ln P_i^{(n)})] = 0; \end{aligned} \quad (1.127)$$

$$\frac{\partial F_n}{\partial \epsilon^{22}} = \sum_i \lambda_i^{(n)} \frac{\partial P_i^{(n)}}{\partial \epsilon^{22}} [e_i^{(n)} + kT(1 + \ln P_i^{(n)})] = 0;$$

$$\frac{\partial F_n}{\partial \epsilon^{31}} = \sum_i \lambda_i^{(n)} \frac{\partial P_i^{(n)}}{\partial \epsilon^{31}} [e_i^{(n)} + kT(1 + \ln P_i^{(n)})] = 0.$$

Таблица 1.20. Энергии (эВ) различных конфигураций базисного кластера и фигуры перекрытия в  $VC_x$  и  $VN_x$

Конфигурация	$VC_x$	$VN_x$	Конфигурация	$VC_x$	$VN_x$
$e_0^b$	0,05	0,03	$e_{31}^n$	1,0	0,7
$e_1^b$	-1,2	-0,17	$e_{22}^n$	6,0	4,0
$e_2^b$	0,01	0,01	$e_{41}^n$	6,2	4,2
$e_0^n$	3,5	1,5	$e_{42}^n$	11,0	5,6
$e_1^n$	-4,5	-1,1	$e_5^n$	30,0	12,0
$e_{21}^n$	1,5	1,3	$e_6^n$	300	142
$e_{22}^n$	-0,5	-2,5			

Остальные производные будут такого же типа, как  $\partial F_n / \partial \epsilon^{22}$  и  $\partial F_n / \partial \epsilon^{31}$ . Число неизвестных энергий 13, а число уравнений равно числу корреляционных моментов — 8. В методике ВК считается, что энергия кластера является инвариантом как температуры, так и состава. Поэтому число уравнений может быть увеличено. Система (1.127) авторами работы [47] записывалась для трех составов. Температура принималась равной 200 и 1500 К соответственно для  $VC_x$  и  $VN_x$ , т.е. температуре гомогенизирующего отжига. Следует отметить, что произвольный выбор уравнений в системе (1.127) незначительно сказывается на результатах. Решения систем для  $VC_x$  и  $VN_x$  приведены в табл. 1.20.

Для проверки корректности расчетов были вычислены из представленных в табл. 1.20 энергий изменения энтальпии  $\Delta H$  для различных составов  $VC_x$  и  $VN_x$ .

Оказалось, что рассчитанные по данным ЯМР и экспериментальные значения энтальпии находятся в хорошем согласии. Причем, как и в эксперименте, значения рассчитанных энтальпий возрастают с увеличением дефектности.

По определению Кикучи, энергия кластера представляет собой сумму энергий всех парных взаимодействий, входящих в рассматриваемый кластер, плюс энергия троек, четверок и т.д. Таким образом, энергия нашего кластера является суммой парных взаимодействий типа X—X и X—□ плюс различные многочастичные добавки, а энергия парного взаимодействия V—V вообще не рассматривается. Но, несмотря на неучет взаимодействия металл—металл, суммарная энергия кристалла, полученная в используемой модели, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Из сказанного следует вывод, что энергия V—V-взаимодействия составляет незначительную часть энергии кристалла.

Из табл. 1.20 видно, что появление вакансии как в окружении  $[VC_6]$ , так и в окружении  $[VN_6]$  приводит к резкому уменьшению энергии кластеров. Для карбида ванадия наименьшую энергию имеет кластер, содержащий одну вакансию, а в случае мононитрида наиболее энергетически выгодным оказывается окружение с двумя атомами ванадия напротив. Из этих фактов можно заключить, что формирование фаз  $V_6C_5$  и  $V_4N_3$  обусловлено возникновением ближнего порядка, при котором каждый атом

ванадия содержит в ближайшем окружении в случае  $VC_x$  одну вакансию а в случае  $VN_x$  две вакансии напротив.

Таким образом, появление вакансии стабилизирует не  $M-M$ -связь, энергию ближайшего окружения ванадия, т.е. взаимодействия типа  $X-X$  и  $X-V$ . Из табл. 1.20 следует, что энергии различных конфигураций ближайших пар типа  $X-X$  очень малы и не могут объяснить наблюдаемое изменение энергии базисного кластера с изменением конфигурации. Поэтому, видимо, решающую роль в стабилизации энергии кристалла играют взаимодействия типа  $X-V$ . Эти же взаимодействия ответственны за ближний порядок, потому что атому ванадия оказывается энергетически выгодным иметь либо одну вакансию в ближайшем окружении — в случае  $VC_x$ , либо две напротив — в случае  $VN_x$ .

Представленные результаты расчета энергий различных конфигураций ближайшего окружения ванадия также объясняют изменение области гомогенности кубической фазы при переходе от  $VC_x$  к  $VN_x$  ( $x = 0,88 \div 0,75$  и  $x = 1 \div 0,70$  соответственно). Из табл. 1.20 видно, что энергия комплектно кластера в случае  $VN_x$  оказывается меньше, чем в случае  $VC_x$  поэтому и соединение  $VN$  должно быть более энергетически выгодным, чем  $VC$ . Аналогичная ситуация наблюдается в случае окружений с тремя вакансиями. В  $VC_x$  энергия системы возрастает быстрее, чем в  $VN_x$ .

Результаты измерений ЯМР, обработанные с использованием метода ВК показывают, что основную долю в энергии кристалла составляют энергии взаимодействий металл-неметалл. Появление вакансий стабилизирует решетку кристалла, но не за счет изменения взаимодействия  $V-V$ , а в результате стабилизации связей типа  $V-X$ . Стабилизация связей  $V-X$  приводит к энергетическому минимуму определенных конфигураций ближайшего окружения ванадия и тем самым оказывается ответственной за возникновение определенного вида ближнего порядка. В модели ближайшего окружения также прослеживается эволюция области гомогенности неупорядоченной фазы при переходе от  $VC_x$  к  $VN_x$ .

Таким образом, метод магнитного резонанса ядер с  $Q \neq 0$  может быть с успехом применен для количественного определения параметров ближнего порядка. Описание данных ЯМР в рамках метода ВК дает возможность найти энергетические характеристики дефектных фаз и составляющих их кластеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ramsey N.E. // Phys. Rev. 1950. Vol. 78. P. 6996–7008.
2. Lamb W.E. // Ibid. 1945. Vol. 60. P. 817–820.
3. Cornvel C.D. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. P. 874–878.
4. Saika A., Slichter C.P. // Ibid. 1954. Vol. 22. P. 26–30.
5. Горш Л.Э., Шубин А.А., Нехипелов В.М., Канев А.Н. // ЖСХ. 1982. Т. 23. С. 26–30.
6. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. М.: Атомиздат, 1978. 202 с.
7. Jameson C.J., Gutowsky H.S. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, N 8.
8. Джортиер Ж., Вильсон Е., Райс С. // Соединения благородных газов. М.: Атомиздат, 1965. С. 466–506.
9. Spiess H.W., Grottesku R., Haebleren U. // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 6. P. 226–230.
10. Kotany M. // J. Phys. Soc. Jap. 1949. Vol. 4. P. 293–297.
11. Габуда С.П., Земсков С.В. ЯМР в комплексных соединениях. Новосибирск: Наука, 1976. 82 с.



12. *Karplus M., Das T.P.*//J. Chem. Phys. 1961. Vol. 34. P. 1683–1692.
13. *Лиссон В.Н., Плетнев Р.Н., Губанов В.А.*//Спектроскопические методы исследования твердофазных соединений. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 15–47.
14. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 550 с.
15. *Туров Е.А., Петров М.П.* ЯМР в ферро- и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1969. 260 с.
16. *McGrath J.W.*//J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. P. 3746–3749.
17. *Bose M.*//Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 1969. Vol. 4. P. 335–445.
18. *Bloembergen H., Dickinson W.C.*//Phys. Rev. 1950. Vol. 79. P. 179–180.
19. *McConnel H.M., Robertson R.E.*//J. Chem. Phys. 1968. Vol. 43. P. 3746–3749.
20. *Shulman R.C., Jaccarino V.*//Phys. Rev. 1957. Vol. 108. P. 1219–1231.
21. *Сидоров А.А.*//ФТТ. 1973. Т. 16. С. 625–627.
22. *Плетнев Р.Н., Сидоров А.А., Лиссон В.Н., Чирков А.К.*//Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 5. С. 1159–1162.
23. *Плетнев Р.Н., Сидоров А.А., Зенцов В.П., Губанов В.А.* ЯМР и сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. 150 с.
24. *Сидоров А.А., Попков В.В., Губанов В.А., Лукьянов А.С.*//ФТТ. 1978. Т. 20. С. 324–331.
25. *Плетнев Р.Н., Сидоров А.А., Перелаяев В.А., Беляков Ю.М.*//Докл. АН СССР. 1979. Т. 245, № 1. С. 144–146.
26. *Зенцов В.П.* К теории параметров спинового гамильтониана спектров ЭПР: Автореф. дис. . . канд. хим. наук. Казань, 1975. 22 с.
27. *Флягин М.Я., Никифоров А.Е., Мень А.Н.*//ФТТ. 1974. Т. 16. С. 1826–1827.
28. *Shata R.R.*//Phys. Rev. Lett. 1971. Vol. 26. P. 563–564.
29. *Медведева Н.И.* Электронная структура и химическая связь в оксидных соединениях ванадия: Автореф. дис. . . канд. хим. наук. Свердловск, 1979. 24 с.
30. *Ingalls R.*//Phys. Rev. 1964. Vol. 133. P. A787–A795.
31. *Sternheimer R.M.*//Ibid. 1960. Vol. 130. P. 1423–1425.
32. *Собельман И.И.* Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 640 с.
33. *Whitt W.D., Drage R.C.*//J. Chem. Phys. 1970. Vol. 38. P. 4717–4723.
34. *Лазукова Н.И., Губанов В.А.*//ЖФХ. 1979. Т. 53. С. 729–731.
35. *Плетнев Р.Н., Лиссон В.Н., Чирков А.К., Фотиев А.А.*//ФТТ. 1974. Т. 16. С. 289–291.
36. *Плетнев Р.Н., Лиссон В.Н., Губанов В.А.*//Там же. С. 3693–3695.
37. *Лундин А.Г., Федин Э.И.* ЯМР-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 1986. 224 с.
38. *Розенталь О.М., Денисова Т.А., Плетнев Р.Н., Иванкин А.А.*//ЖПХ. 1980. Т. 53. С. 13–16.
39. *Cohen M.N., Reif F.*//Solid State Phys. 1957. Vol. 5. P. 321–428.
40. *Ebert I., Seifert G.* Kernresonanz im Festkörper. Leipzig: Akad. Verl., 1966. 410 S.
41. *Андрианов Д.Г., Муравлев Ю.Б., Фистуль В.И., Шевакин А.Ф.*//Физика и техника полупроводников. 1978. Т. 12. С. 1512–1517.
42. *Андрианов Д.Г., Муравлев Ю.Б., Шевакин А.Ф.*//Там же. 1979. Т. 13. С. 104–111.
43. *Вертхейм Г., Хаусман А., Зандер В.* Электронная структура точечных дефектов. М.: Атомиздат, 1977. 205 с.
44. *Peterson G.E., Carruthers J.R.*//J. Solid. State Chem. 1969. Vol. 1. P. 98–99.
45. *Peterson G.E., Carnevale A.*//J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. P. 4848–4851.
46. *Плетнев Р.Н., Лиссон В.Н., Губанов В.А., Ходос М.Я.*//Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черногоровка: Ин-т хим. физики АН СССР. 1982. С. 69–71.
47. *Дмитриев А.В., Плетнев Р.Н., Губанов В.А.* ЯМР и дефекты в тугоплавких соединениях ванадия: Препринт. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. 65 с.
48. *Ивановский А.Л., Губанов В.А., Курмаев Э.З., Швейкин Г.П.*//Успехи химии. 1983. Т. 52, № 5. С. 705–732.
49. *Denker S.P.*//J. Less-Common Metals. 1968. Vol. 14. P. 1–22.
50. *Гельд П.В.* [Послесловие редактора к русскому изданию монографии]//Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. С. 415–420.
51. *Goodenough J.V.*//Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 2764–2778.
52. *Самсонов Г.В.* Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969. 377 с.
53. *Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф.* Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976. 200 с.

54. Дмитриев А.В., Капусткин В.К., Плетнев Р.Н. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. С. 66–70.
55. Ивановский А.Л., Дмитриев А.В., Плетнев Р.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 49. С. 1746–1749.
56. Шевакин А.Ф., Томилин И.А. // Физ. металлов и металловедение. 1971. Т. 32. С. 1204–1208.
57. Froidevaux C., Rossier D. // J. Phys. and Chem. Solids. 1967. Vol. 28. P. 1197–1209.
58. Takagi S., Kitaoka Y., Yasuoka H. et al. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. Vol. 49. P. 521–527.
59. Дмитриев А.В., Плетнев Р.Н., Губанов В.А., Зайнуллин Ю.Г. // Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черногородка: Ин-т хим. физики АН СССР. 1982. С. 69–71.
60. Dmitriev A.V., Ivanovsky A.L., Gubanov V.A. et al. // J. Mol. Struct. 1982. Vol. 83. P. 492–534.
61. Винтер Ж. Магнитный резонанс в металлах. М.: Мир, 1976. 288 с.
62. Shimizu M., Takahashi T., Katsuki A. // J. Phys. Soc. Jap. 1962. Vol. 17. P. 1740–1746.
63. Vanus M.D., Reed T.V., Strauss A.J. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 2775–2784.
64. Dicastelle F., Costa P. // Phys. Lett. A. 1970. Vol. 33. P. 447–448.
65. Eibler R., Neckel A. // Monatsh. Chem. 1975. Bd. 106. S. 577–591.
66. Ивановский А.Л., Губанов В.А., Алямовский С.И., Шевакин Г.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. С. 2127–2130.
67. Kohw W., Vosko S. // Phys. Rev. 1949. Vol. 76. P. 912–918.
68. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 423 с.
69. Сидоренко Ф.А. // ФТТ. 1982. Т. 23. С. 3514–3515.
70. Андреев Н.И. Корреляционная теория статистики оптимальных систем. М.: Наука. 1966. 120 с.
71. Gorsky W. // Ztschr. Phys. 1928. Bd. 64. S. 43–50.
72. Li Y.Y. // Phys. Rev. 1949. Vol. 76. P. 972–979.
73. Голосов И.С. // Изв. вузов СССР. Физика. 1976. № 8. С. 64–84.
74. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. Vol. 81. P. 988–998.
75. Hijmans J., Boor J. de // Physica. 1955. Vol. 22. P. 471–513.

## Глава 2

### СПЕКТРЫ ЯМР И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ. ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

#### 2.1. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПОЛОЖЕНИЙ ЛЕГКИХ АТОМОВ

##### 2.1.1. Уширение и форма сигналов ЯМР порошков

Основными источниками уширения линий ЯМР в твердом теле являются внутрикристаллические магнитные поля, складывающиеся с внешним магнитным полем и нарушающие его однородность. В результате вместо одной частоты прецессии ядерных спинов имеется целый спектр близко расположенных частот, обычно сливающихся в более или менее широкие полосы.

Один из основных источников внутрикристаллических магнитных полей — дипольные моменты атомных ядер. Для диполя 2-компонента создаваемого магнитного поля равна

$$H_{\text{дип}} = h = \alpha(3\cos^2\theta - 1), \quad \alpha = \mu r^{-3}, \quad (2.1)$$

где  $r$  — расстояние от диполя до рассматриваемой точки;  $\theta$  — угол между

вектором  $\vec{r}$  и направлением дипольного момента  $\mu$ . Если в рассматриваемой точке локализовано ядро с тем же значением магнитного момента, вклад обменных взаимодействий увеличивает локальное поле (2.1) в полтора раза.

Для поликристаллического образца можно считать угловое распределение межъядерных векторов хаотическим, т.е. плотность вероятности обнаружения некоторого вектора на сфере не зависящей от его ориентации. Отсюда суммарный спектр ЯМР будет представлять собой сумму отдельных дублетов, каждый из которых имеет своим источником некоторое ядро с  $\vec{\mu}$ , ориентированное под углом  $\theta$  к магнитному полю; ближайшее к нему ядро образует с ним вектор  $\vec{r}$ . Форма суммарной линии  $g(H)$ , которая описывает ЯМР-поглощение, как функция напряженности внешнего магнитного поля определяется числом пар  $dn$ , ориентированных под углом  $\theta$  к магнитному полю. Это число, очевидно, пропорционально площади шарового пояса:

$$dn \sim 2\pi R d\theta = 2\pi \sin \theta d\theta = -2\pi d(\cos \theta). \quad (2.2)$$

Каждая из этих пар дает вклад в дублет с расщеплением, определяемым уравнением (2.1), интенсивностью (площадью отдельных спектральных компонент, соответствующих двум возможным знакам  $h$ ), равной

$$g(h) = dn/dh. \quad (2.3)$$

В окончательном выражении функция  $g(h)$  должна быть нормирована. Для компоненты, соответствующей положительному знаку  $h$ , подставляя в равенство (2.3) значение  $\cos \theta$  из уравнения (2.1) и нормируя функцию  $g(h)$ , получаем

$$g^+(h) = (2\sqrt{3}\alpha)^{-1} (1 + h/\alpha)^{-1/2} \quad \text{при} \quad -\alpha < h < 2\alpha. \quad (2.4)$$

Для отрицательного  $h$

$$g^-(h) = (2\sqrt{3}\alpha)^{-1} (1 - h/\alpha)^{-1/2} \quad \text{при} \quad -2\alpha < h < \alpha. \quad (2.5)$$

Нормированная функция формы спектра имеет вид

$$g(h) = \frac{1}{2} [g^+(h) + g^-(h)] \quad (2.6)$$

и представлена на рис. 2.1 вместе с типичным экспериментальным спектром ЯМР  $^{19}\text{F}$  (твердого HF). При проведении этого расчета предполагалось, что отдельный лейковский дублет выражен бесконечно узкими компонентами ( $\delta$ -функциями). Взаимодействие ядер соседних спиновых пар уширяет компоненты, и это уширение является основной причиной заметного различия теоретически рассчитанного контура  $g(h)$  и формы экспериментального спектра. Для учета влияния уширения компонент дублета на форму спектра ЯМР и лучшего приближения к реальной форме такого спектра необходимо вычислить свертку функций  $g(h)$  и функции формы отдельной компоненты  $f(H-H^*)$ , где  $H^*$  — поле, в котором расположена вершина компоненты:

$$G(h) = \int_{-\infty}^{\infty} g(h)f(H - H^*)dH. \quad (2.7)$$

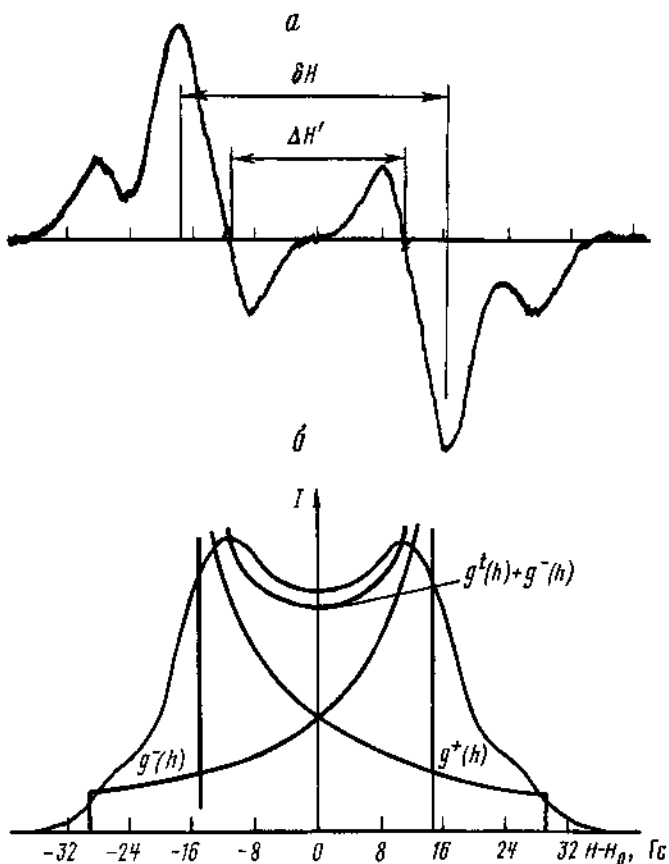


Рис. 2.1. Типичный спектр ЯМР  $^1\text{F}$  (твердого HF при  $110^\circ\text{C}$ ) в поле 3 кГс (а) и составляющие его компоненты (б)

Функция формы компоненты достаточно хорошо аппроксимируется законом Гаусса:

$$f(H - H^*) = \exp[-\beta/(H - H^*)]^2, \quad (2.8)$$

где  $\beta$  — некоторая константа, связанная с полушириной отдельной компоненты.

На рис. 2.2 приведены определенные численным интегрированием формы спектров поликристаллических двухспиновых систем при различном отношении  $\beta/\alpha$ . Таким образом, как правило, спектры ЯМР поликристаллических двухспиновых систем сохраняют дублетную структуру, но с увеличением  $\beta$  дублетное расщепление уменьшается по сравнению с предельным значением  $2\alpha$  (при  $\beta = 0$ ).

Для количественного определения отношения используется метод наименьших квадратов. Ищут такие значения  $\alpha$  и  $\beta$ , которые для наблюдаемой в эксперименте функции формы спектра  $G^*(h)$  минимизируют разность  $\sum [G^*(h_i) - G(h_i)]^2$ , где координаты магнитного поля  $h_i$  подбираются

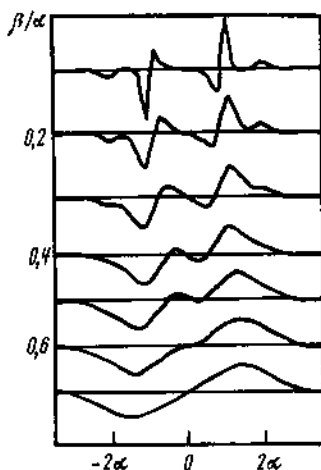


Рис. 2.2. Расчетные формы спектров двухспиновых систем при различном отношении меж- и внутримолекулярных взаимодействий

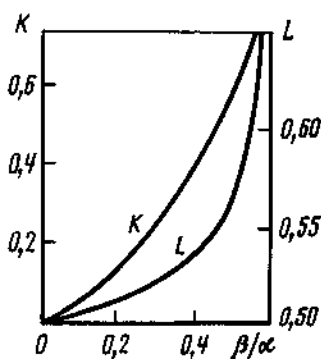


Рис. 2.3. Номограмма для определения характеристик спектров ЯМР двухспиновых систем

с максимальным учетом всех особенностей спектра ЯМР. Видно, что точность определения  $\alpha$  и  $\beta$  связана с разбросом значений  $G^*(h_1)$ , т.е. с отношением сигнала к шуму. Это обстоятельство создает определенное неудобство, так как зачастую экспериментальные спектры ЯМР фиксируются с довольно низкими отношениями сигнала к шуму (иногда равными 2 : 1).

Отмеченную трудность можно обойти, если воспользоваться свойством подобия спектров двухспиновых систем [1]. Два спектра  $F_1(h)$  и  $F_2(h)$  с одним и тем же безразмерным отношением  $\beta/\alpha$  переводятся один в другой масштабным преобразованием:  $\tilde{h} = h_1/\alpha_1 = h_2/\alpha_2$ . Это означает, что существует только одна функциональная зависимость между величиной  $\beta/\alpha$  и каким-либо безразмерным отношением характеристик формы данного спектра.

В качестве хорошо определяемых характеристик двухспиновой системы используют расстояние между максимумами крутизны  $\delta H$  и дублетное расщепление спектра  $\Delta H$ . С их помощью может быть составлено безразмерное отношение  $(\delta H - \Delta H)/(\delta H + \Delta H)$ , связанное однозначной зависимостью с  $\beta/\alpha$ :

$$K(\beta/\alpha) = (\delta H - \Delta H)/(\delta H + \Delta H). \quad (2.9)$$

Вид функции  $K(\beta/\alpha)$  может быть установлен численным расчетом на основании уравнения (2.7). На рис. 2.3 приведен график функции  $K(\beta/\alpha)$ , полученный для модельных спектров. В области значений  $\beta/\alpha < 0,3$  функция линейна:

$$K(\beta/\alpha) = 0,64(\beta/\alpha). \quad (2.10)$$

Далее, через  $\beta/\alpha$  может быть выражена взаимосвязь между любыми други-

ми параметрами, в частности между измеряемыми  $\Delta H$ ,  $\delta H$  и искомым  $\alpha$ :

$$L(\beta/\alpha) = (\delta H + \Delta H)/2\alpha.$$

Расчитанная из уравнения (2.7) зависимость  $L(\beta/\alpha)$  также приведена на рис. 2.3. В области  $\beta/\alpha < 0,3$  полученная зависимость линейна:

$$L(\beta/\alpha) = 1 - 0,15(\beta/\alpha). \quad (2.11)$$

Совокупность приведенных формул позволяет рассчитать для данного спектра характеризующие его значения  $\alpha$  и  $\beta$ . Если  $\beta/\alpha = 0,3 \div 0,6$ , необходимо использовать численное либо графическое представление функций  $K(\alpha/\beta)$  и  $L(\beta/\alpha)$ . При  $\beta/\alpha > 0,6$  спектр теряет двухкомпонентную форму и приведенный анализ к нему неприменим.

По сравнению с методом наименьших квадратов описанный метод менее чувствителен к отношению сигнал/шум. Его точность определяется в основном погрешностью измерений  $\delta H$  и  $\Delta H$ , которая даже для очень "зашумленных" спектров составляет  $\sim 3\%$ .

Заметим в заключение, что "уширяющая" функция  $f(H)$  является, как это обнаружено вообще для спектров ЯМР твердых тел, смещением гауссовой функции с функцией Абрагама (прямоугольником). Проведенные нами расчеты для смешанной "уширяющей" функции показывают, что в области линейного изменения  $K(\beta/\alpha)$  и  $L(\beta/\alpha)$  использование приведенных зависимостей (2.10) и (2.11) для определения  $\alpha$  не дает погрешности более 1%, если ширина прямоугольника не превышает  $\beta$  в выражении (2.8).

В качестве примера рассмотрим твердый HF (см. рис. 2.1, а). Получены следующие значения параметров:  $\Delta H = (22,3 \pm 0,4)$  Гс,  $\delta H = (34,7 \pm \pm 0,6)$  Гс.

В соответствии с формулой (2.9)  $K(\beta/\alpha) = 0,217 \pm 0,02$ , откуда, используя выражение (2.10), получаем  $\beta/\alpha = 0,291 \pm 0,03$ . Далее, из равенства (2.11) имеем  $L(\beta/\alpha) = 0,955$  и окончательно находим:  $\alpha = (14,7 \pm 0,5)$  Гс,  $\beta = (4,4 \pm 0,4)$  Гс. Отсюда  $r(H-F) = 1,01 \text{ \AA}$ .

### 2.1.2. Учет межмолекулярного взаимодействия двухспиновых систем (ЯМР твердого HF)

Существует однозначное соответствие между структурой кристалла и вторым моментом его спектра ЯМР, описываемым формулой Ван Флека [2]. Для случая ЯМР  $^{19}\text{F}$  в поликристаллическом HF эта формула может быть представлена в виде

$$NS_2 = A \sum_{i \neq j=1}^{N, \infty} r_{ij}^{-6} + B \sum_{k=1}^{\infty} r_{ik}^{-6}. \quad (2.12)$$

Здесь все атомы F и H в структуре пронумерованы так, что  $r_{ij}$  — расстояние от некоторого ядра фтора с номером  $i$  до другого ядра  $^{19}\text{F}$  с номером  $j$  и  $r_{ik}$  — расстояние от того же ядра фтора до протона, имеющего номер  $k$ . Константы  $A$  и  $B$  имеют вид:

$$A = \frac{3}{5} \gamma_F^4 \hbar^2 J_F (J_F + 1) = \frac{9}{5} \mu_F^2,$$

$$B = \frac{4}{15} \gamma_F^2 \gamma_H^2 \hbar^2 J_H (J_H + 1) = \frac{4}{5} \mu_H^2,$$

где  $\mu_F = 1,35 \cdot 10^{-23}$  и  $\mu_H = 1,41 \cdot 10^{-23}$  эрг/Гс — магнитные моменты фтора и водорода. Суммирование проводят только для неэквивалентных ядер  $^{19}\text{F}$ ,  $N$  — их число.

Если иметь в виду более сложные случаи, то соответствующее обобщение формулы (2.12) заключается в дополнении сумм по всем "магнитным" ядрам с параметрами  $\gamma$  и  $J$ , кроме "резонирующего", параметры которого входят в  $A$  (вместо  $\gamma_F$  и  $J_F$ ). Кроме того, если не все резонирующие ядра эквивалентны, суммирование по формуле (2.12) должно быть проведено для всех  $N$  неэквивалентных ядер в отдельности с последующим усреднением.

Для HF имеет смысл выделить "внутримолекулярный" член в выражении (2.12), обусловленный взаимодействием  $^{19}\text{F}$  с ближайшим  $^1\text{H}$ . Имея в виду, что  $r_{ik}$  (ближнее) =  $r$ , получаем  $B r^{-6} = 4/5 \alpha^2$ . Отсюда формулу (2.12) можно представить в виде суммы внутри- и межмолекулярного вкладов:

$$S_2 = 4/5 \alpha^2 + \beta^2; \quad \beta^2 = A \sum_{j=2}^{\infty} r_j^{-6} + B \sum_{k=2}^{\infty} r_k^{-6}, \quad (2.13)$$

где штрих у знака суммы означает, что из нее исключено одно слагаемое, относящееся к взаимодействию фтора с ближайшим атомом водорода. Нетрудно видеть, что  $\beta$  совпадает по смыслу с  $\beta$  в выражении (2.8), поскольку второй момент отдельной компоненты, имеющей гауссову форму (2.8), равен  $\beta^2$ .

Таким образом, получаем уравнения, позволяющие из значений  $S_2$  и  $\beta/\alpha$  найти два связанных со структурой параметра  $\beta$  и  $\alpha$ :

$$4/5 \alpha^2 + \beta^2 = (184 \pm 9) \text{ Гс}^2; \quad \alpha = 14,0 \pm 1,5 \text{ Гс}; \quad \beta/\alpha = 0,37 \pm 0,03; \\ \beta = 5,5 \pm 0,5 \text{ Гс}.$$

Величина  $\alpha$ , как указано выше, позволяет на основании формул (2.1) и (2.10) вычислить первый независимый структурный параметр — расстояние между протоном и ядром F и HF:  $r(\text{H-F}) = (1,01 \pm 0,03) \text{ \AA}$ . Отсюда положение протона ограничивается некоторым сферическим слоем вокруг ядра фтора. Для локализации водорода в пределах этого сферического слоя необходимо использовать второй из двух элементов экспериментального массива — величину  $\beta$ . С этой целью межмолекулярную часть  $S_2$  вычисляли как функцию угла между векторами F-F и F-H. Наиболее точное совпадение расчетного значения  $\beta^2$  с опытным достигается при  $\varphi = 0$ ; крайним пределам погрешности определения соответствует возможное отклонение направления F-H от направления F-F на угол не более  $20^\circ$ .

### 2.1.3. Учет колебательной подвижности

Прежде всего отметим, что решеточные колебания, при которых молекулы смещаются параллельно самим себе, не влияют на внутримолекулярное взаимодействие водорода и фтора, поскольку при таких колебаниях не изменяются ни  $\theta$ , ни  $r$ . Поэтому в первом приближении будем считать, что подвижность представлена либрационными колебаниями связей вблизи направлений F-F и валентными колебаниями, при которых меняется расстояние  $r(\text{F-H})$ .

Качественную оценку вклада либрационной подвижности проводят исходя из того, что спектр либрационных колебаний можно аппроксимировать спектром гармонического осциллятора, а частота либрационных колебаний молекул HF в твердом состоянии близка к  $10^{13}$  Гц.

Следовательно, при температуре около  $-100^\circ\text{C}$  заселено главным образом основное состояние, а заселенностью возбужденных состояний (около 8%) можно пренебречь.

Рассчитаем амплитуду нулевых либраций. Энергия водородных связей  $U_0 \approx 5$  ккал/моль может рассматриваться как вероятная высота барьера для колебания молекул HF. Предполагая, что форма потенциальной ямы синусоидальная, иными словами,  $U = U_0/2(1 - \cos 2\varphi) \approx U_0\varphi^2$  ( $\varphi$  — угол между связями F—H и F—F), найдем, что в основном состоянии  $\varphi^2 = \hbar\nu_0/2U_0$ . Подстановка дает  $\varphi^2 = 0,1$  рад<sup>2</sup>, т.е. амплитуда отклонения F—H от направления F—F достигает  $17^\circ$ . Из формулы (2.1) можно видеть, что, даже если  $\theta = 0$  (поле параллельно F—F), при данном отклонении вектора F—H от направления F—F значение  $2h_{\max}$  уменьшится примерно на 8%. Следовательно, неучет либрационных колебаний приводит к заметной погрешности, так как в данном случае истинное значение  $\alpha$  должно быть не 14,0 Гс, а на 8% больше, т.е. 15,1 Гс, откуда  $r(\text{F—H}) = 0,96 \text{ \AA}$ .

Для более строгого учета колебаний необходимо принять во внимание распределение отклонений вектора F—H по углам  $\varphi$  вместе с распределением отклонений величины  $r - \langle r \rangle$ , где  $\langle r \rangle$  — равновесное расстояние F—H, т.е. провести усреднение

$$\langle \Delta H \rangle = 2\mu \langle r_0^{-3} \rangle (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.14)$$

по волновым функциям основного и возбужденных состояний. Если либрационные и валентные колебания не зависят друг от друга, формулу (2.14) можно переписать в виде

$$\langle \Delta H \rangle = 2\mu \langle r_0^{-3} \rangle_{\text{вал}} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle_{\text{либр}} \quad (2.14a)$$

Для вычисления  $\langle r^{-3} \rangle$ , усредненного по валентным колебаниям HF, обычно проводят разложение в ряд

$$\langle r^{-3} \rangle = \langle r_0^{-3} \rangle \left( 1 - (3/r_0) \langle r - r_0 \rangle + (6/r_0^2) \langle (r - r_0)^2 \rangle + \dots \right), \quad (2.15)$$

ограничиваясь первыми тремя членами разложения. Здесь  $r_0$  — некоторое "равновесное" значение расстояния F—H, описываемое иногда как расстояние между точками, в которых плотность вероятности обнаружения протона и атома фтора достигает максимума.

Для гармонического осциллятора среднеквадратическая амплитуда нулевых колебаний

$$\langle (r - r_0)^2 \rangle = \hbar / (2m_{\text{прив}} \omega_0), \quad (2.16)$$

где  $m_{\text{прив}}$  — приведенная масса, равная  $m_{\text{H}}m_{\text{F}}/(m_{\text{H}} + m_{\text{F}})$ , и  $\omega_0$  — круговая частота основного колебания. Для фтористого водорода в газе частота нормального колебания  $\nu_0 = 3961,64 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, можно пренебречь заселенностью возбужденных состояний и, подставляя значения констант, получить  $\langle (r - r_0)^2 \rangle = 0,0044 \text{ \AA}^2$ . Второе слагаемое в равенстве (2.15) в гармоническом приближении обращается в нуль. На самом деле



описание валентных колебаний в приближении гармонического осциллятора является слишком грубым. Ангармонический осциллятор описывается потенциалом Морза

$$U(r - r_0) = D_0 \{1 - \exp[-\beta(r - r_0)]\}^2,$$

для которого получено точное решение уравнения Шредингера. Подставив волновую функцию, описывающую основное состояние потенциала Морза, можно вычислить величину смещения центра тяжести плотности вероятности обнаружения протона из-за ангармонизма:  $\langle r - r_0 \rangle = 0,0166 \text{ \AA}$ . Введение волновых функций ангармонического осциллятора позволяет несколько уточнить и  $\langle (r - r_0)^2 \rangle$ , однако расчет показывает, что поправка по формуле (2.16) очень мала.

Отметим, что величина  $r_0$  в рассматриваемом случае имеет несколько иной смысл, чем  $r_0$  для гармонического осциллятора: она равна расстоянию между точками "дна" потенциальных ям фтора и протона. Поскольку нулевая энергия осциллятора не позволяет заселить состояния на "дне", величина  $r_0$  является абстрактной. В то же время очевидно, что расстояние между максимумами плотности вероятности обнаружения частиц, связанных потенциалом Морза, зависит от температуры и может быть описано с помощью коэффициента теплового расширения. Поэтому  $r_0$  является константой, не зависящей от внешних условий. Подстановка значения  $r_0$  из равенства (2.15) приводит к результату  $\langle r^{-3} \rangle = 0,98 r_0^{-3}$ .

Вычисление  $\langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle$  выполнено Цедерсеном [3]:

$$\langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle = (1 - 3 \langle \varphi^2 \rangle)(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2.17)$$

где  $\langle \varphi^2 \rangle$  — средний квадрат угла колебаний HF, определяемый формулой

$$\langle \varphi^2 \rangle = h\nu/f \left\{ \frac{1}{2} + h\nu[\exp(h\nu/kT - 1)]^{-1} \right\}, \quad (2.18)$$

где  $\nu$  — частота либраций. С использованием данных [2a] было найдено  $\langle \varphi^2 \rangle = 0,01 \text{ рад}^2$ .

Подстановка всех коэффициентов в формулу (2.13) и использование экспериментального значения  $\alpha$  приводит к исправленному значению  $r_n(\text{F-H}) = 0,95 \pm 0,04 \text{ \AA}$ . Таким образом, расстояние F-H в твердом HF заведомо больше, чем в газе (0,915 \AA), но несколько меньше расстояния, предсказанного на основе эмпирической кривой (1,03 \AA) для геометрии связей F-H...F.

Подобным образом можно было бы включить и поправки на либрации в  $\beta$ . Однако из общих соображений можно предсказать, что вклад их в величину  $\beta$  будет меньше, чем в  $\alpha$ . При этом погрешность измерения  $\beta$  весьма велика (во всяком случае, не меньше ожидаемого эффекта, как это видно на примере  $\alpha$ ). Следовательно, учет либрационной подвижности при определении межмолекулярной части второго момента не приведет к реальному уточнению структуры.

Таким образом, из-за нулевых колебаний плотность вероятности обнаружения протона "размазана" по некоторой области, центр которой (максимум вероятности) находится на оси водородной связи на расстоянии  $0,95 \pm 0,03 \text{ \AA}$  от одного из атомов фтора.

Уместно отметить, что экспериментально доказанная молекулярная природа твердого HF позволяет рассматривать утверждения ряда авторов о существовании "полимерных цепочек" в твердом и жидком HF как отражающие лишь геометрический аспект структуры. Из полученных данных следует, что энергия внутримолекулярных связей молекул HF существенно превышает энергию межмолекулярного взаимодействия. Если бы указанное соотношение энергий не имело место в твердом HF, то, подобно состоящей из одномерных цепочек полимерной элементной сере, полимерный HF не имел бы строго определенной температуры плавления.

#### 2.1.4. Спектры ЯМР и строение линейной трехспиновой системы

В структуре дифторидов щелочных металлов и HF два иона фтора и протон образуют тесную группировку F—H—F (дифторид-ион). ЯМР-исследования бифторидов выявили тонкие различия в строении дифторид-ионов в ряду дифторидов щелочных металлов [3].

Детальный квантовомеханический расчет собственных функций энергетического спектра трехспиновой системы в применении к бифторид-иону проведен в [4] в приближении, когда энергия диполь-дипольных взаимодействий мала по сравнению с зеемановской. Результаты расчета можно описывать в терминах локального поля, как и для случая двухспиновой системы. Для фтора принципиально верным является приближение двухспиновой системы. Для протонов это уже не так. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [4], здесь приведем лишь качественное объяснение полученного решения для системы трех спинов.

Если спины ядер  $F_1$  и  $F_2$  ориентированы параллельно внешнему полю, они создают на протоне в центре связи  $F_1-H-F_2$  суммарное локальное поле:

$$h_{\uparrow\uparrow} = h_1 + h_2 = \mu_F(r_1^{-3} + r_2^{-3})(3 \cos^2 \theta - 1). \quad (2.19)$$

Если спины ядер  $F_1$  и  $F_2$  ориентированы против внешнего магнитного поля, то локальное поле будет таким же, но с противоположно направленным знаком:

$$h_{\downarrow\downarrow} = h_1 + h_2 = -\mu_F(r_1^{-3} + r_2^{-3})(3 \cos^2 \theta - 1). \quad (2.20)$$

Учитывая, что вероятность параллельного расположения двух спинов равна 1/2, на основании выражений (2.19) и (2.20) можно утверждать, что половина интегральной интенсивности спектра ЯМР  $^1\text{H}$  линейной трехспиновой системы F—H—F будет представлена дублетом с расщеплением

$$\Delta H_H = 2h = 2\mu_F(r_1^{-3} + r_2^{-3})(3 \cos^2 \theta - 1). \quad (2.21)$$

Если расположение протона симметрично относительно атомов фтора, то  $r_1 = r_2 = r$ , поэтому

$$\Delta H_H = 4\mu_F r^{-3}(3 \cos^2 \theta - 1) = 4\alpha(3 \cos^2 \alpha - 1), \quad (2.22)$$

где  $\alpha = \mu_F r^{-3}$ .

Учитывая характер угловой зависимости  $\Delta H_H$ , можно сделать вывод.

что она совпадает с угловой зависимостью для двухспиновой системы (2.1). Поэтому в соответствии с данными подраздела 2.2 половина интегральной интенсивности спектра ЯМР протонов будет представлена пейсковским дублетом (2.6) с тем отличием, что здесь значения  $h$  находятся в пределах от  $-2\alpha$  до  $4\alpha$  для  $g^+(h)$  и от  $-4\alpha$  до  $2\alpha$  для  $g^-(h)$ , если  $r_1 = r_2$ . Если  $r_1 \neq r_2$  и бифторид-ион асимметричен, то под  $\alpha$  в уравнениях (2.4) и (2.5) следует подразумевать величину  $\mu_F(r_1^{-3} + r_2^{-3})$ . Межмолекулярное взаимодействие слегка уширяет пейковский дублет, и компоненты его становятся размытыми (в соответствии с выражением (2.7)). Для их анализа могут применяться как метод наименьших квадратов, так и метод подобия спектров ЯМР двухспиновых систем, но при этом следует иметь в виду новый смысл величины  $\alpha$  для трехспиновой системы. Отношение  $\Delta H_H/\Delta H_F$  в данном случае будет в два раза больше, чем для двухспиновой системы.

Остается рассмотреть вклад в спектр, обусловленный антипараллельной ориентацией спинов  $F_1$  и  $F_2$ . Дипольная составляющая локального поля на протоне при антипараллельной ориентации спинов фтора равна

$$h_{\uparrow\downarrow} = \pm \mu_F(r_1^{-3} - r_2^{-3})(3\cos^2\theta - 1). \quad (2.23)$$

Для тождественных спинов  $F_1$  и  $F_2$  дублетное расщепление, однако, не будет равно  $2h_{\uparrow\downarrow}$ , поскольку энергия взаимодействия пары антипараллельно ориентированных спинов фтора складывается из диполь-дипольных и обменных типа "флип-флоп" взаимодействий:  $\uparrow\downarrow \rightleftharpoons \downarrow\uparrow$ .

Для получения ответа на вопрос о расположении протона важно отметить, что при  $r_1 = r_2$  величина  $h_{\uparrow\downarrow} = 0$ . Поэтому при строго симметричном расположении протона относительно атомов фтора антипараллельная ориентация спинов  $^{19}\text{F}$  дает только узкий центральный пик, ширина которого в точности определяется межмолекулярным взаимодействием, а второй момент равен  $\beta^2$ . Интенсивность центрального пика является функцией степени смещения протона от центра связи.

### 2.1.5. Геометрия водородных связей F—H...F

Анализ тонкой структуры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в ряде кристаллосольватов, содержащих молекулы HF, позволил впервые выяснить характер зависимости  $r$  (H—F) от длины водородной связи  $R$  (F...F).

При расчете локальных полей необходимо учесть все движения, при которых изменяется расстояние  $r$  (H—F) и угол  $\theta$  между направлениями H—F и внешнего поля. Для трехспиновой системы подобный расчет несколько сложнее из-за необходимости учитывать все возможные движения системы трех частиц. Исключая трансляционные колебания, рассмотрим следующие движения:

1) либрационное (или крутильное) колебание  $\nu_0$  дифторид-иона, приводящее к вариации  $\theta$ ;

2) нормальное (симметричное) колебание  $\nu_1$  атомов фтора вдоль связей H—F, приводящее к вариации  $r$  (H—F) (отметим, что это колебание должно содержать как гармонические, так и ангармонические вклады);

3) нормальное колебание  $\nu_2$  протона и атомов фтора в направлениях, перпендикулярных линии связи H—F, приводящее к вариации  $\theta$  и в меньшей степени  $r$ ;

4) нормальное антисимметричное колебание  $\nu_3$  атомов фтора и протона вдоль связи Н—F, при котором расстояние Н—F остается постоянным. Это колебание приводит к вариации  $r$ . Априори колебание  $\nu_3$  должно быть симметричным, т.е. при разложении в ряд потенциала для колебания  $\nu_3$  должны остаться только четные степени соответствующей обобщенной координаты.

Таким образом, необходимо вычислить среднее значение дублетного расщепления спектра ЯМР  $^1\text{H}$

$$\langle \Delta H_{\text{H}} \rangle = 4\mu_{\text{F}} \langle (r_1^{-3} + r_2^{-3}) \rangle (3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2.24)$$

приняв заранее усреднения по  $r$  и  $\theta$  независимыми. Проще всего учесть вклад либрации  $\nu_0$ , величина которого определяется моментом инерции иона F—H—F и частотой  $\nu_3$  в соответствии с формулами (2.17) и (2.18). Вклад либрации уменьшает локальное поле и, следовательно,  $\Delta H$ . Значение  $\Delta H$  уменьшают, очевидно, также колебания  $\nu_2$  и ангармонический член колебания  $\nu_1$ . Колебания  $\nu_3$  и гармоническое слагаемое  $\nu_4$  увеличивают  $\Delta H$ .

Результаты анализа экспериментальных данных для большой группы соединений показывают, что существуют два типа зависимости  $r$  (H—F) от  $R$  (F—F): линейная  $R$  (F—F) =  $2r$  (H—F) для бифторидов щелочных металлов и экспоненциальная, отражающая уменьшение "растягивающего" влияния водородной связи на  $r$  (H—F) при увеличении длины  $R$  (F—F).

## 2.1.6. Вторые моменты спектров ЯМР и структура кристаллов

Анализ формы спектров ЯМР применяется лишь при наличии тесных группировок из двух-трех спинов (в некоторых случаях удастся рассчитать форму спектра четырех- и пятиспиновых систем). Чаще всего в структурах подобных группировок не бывает. В этих случаях применим лишь метод моментов.

Учитывая, что с помощью единственного измеряемого параметра — второго момента — нельзя решить сколько-нибудь сложные структурные задачи (большинство структур характеризуется многими параметрами), необходимо очертить круг задач, решаемых на основе метода моментов. К числу таких задач может быть отнесена проблема сочетания дифракционных методов с ЯМР в тех случаях, когда рентгеноструктурные данные оставляют неопределенными какие-либо из параметров.

Основной методической трудностью рентгеноструктурного анализа гидратированных фторидов является принципиальная невозможность различить позиции атомов фтора и кислорода, которые, будучи соседями по периодической системе, имеют весьма близкое число электронов в своих оболочках и, следовательно, примерно одинаковые факторы рассеяния рентгеновских лучей. К этому добавляются большие трудности в локализации атомов водорода, имеющих по одному электрону, а значит, а весьма малые факторы рассеяния рентгеновских лучей.

Наличие известной зависимости между вторым моментом линии поглощения ЯМР и расстоянием между взаимодействующими магнитными ядрами позволяет находить эти расстояния по значениям экспериментально измеренных вторых моментов линий поглощения ЯМР. Однако определить

расстояния не всегда удается, так как в большинстве случаев в одно уравнение входит сумма обратных шестых степеней нескольких неизвестных расстояний. Поэтому практические данные о вторых моментах в структурных цепях используются следующим образом: по данным рентгеноструктурного анализа и кристаллохимическим соображениям составляется несколько альтернативных моделей изучаемой структуры и вопрос о том, которая из них отвечает истине, решается по соответствию вычисленных для нее значений вторых моментов экспериментальным значениям (критерий вторых моментов).

Рассмотрим более детально, например,  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллическую структуру  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  методом рентгеноструктурного анализа определили Бокий и Ходашева [5], показав, что она образована октаэдрами  $\text{In}[\text{F}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , имеющими общие вершины — полярные ионы  $\text{F}^-$ . Бесконечные цепи октаэдров ориентированы вдоль оси z. Элементарная ячейка с параметрами  $a = b = 7,90 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,14 \text{ \AA}$  содержит две формульные единицы; пространственная группа  $C_{2h}^4 - P2/n$ .

Интересен вывод о наличии слоев из молекул воды в структуре  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , к которому приходят авторы работы [5]. Две из трех молекул, а именно  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ , входят в координационную сферу индия и расположены вместе с двумя ионами  $\text{F}^-$  в экваториальных плоскостях октаэдров. Взаимная ориентация цепей октаэдров такова, что молекулы  $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$  образуют взаимосвязанные гофрированные сетки, параллельные плоскостям  $[110]$ . Водородные связи в этих слоях из молекул воды подобны связям в структуре льда.

Вывод о наличии слоев из молекул воды сделан с позиций кристаллохимии, так как данных одного только рентгеноструктурного анализа для полной расшифровки структуры этим методом, как отмечалось выше, недостаточно. В то же время некоторые факты трудно согласовать с этим выводом. Исходя из предложенной модели структуры  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  следовало ожидать совершенной спайности по направлению  $[110]$  из-за относительной слабости водородных связей в слоях молекул воды. На самом же деле кристаллы  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  обладают тетрагональным габитусом, причем плоскости  $[110]$  и  $[1\bar{1}0]$ , по-видимому, неразличимы.

Для объяснения этого и некоторых других противоречий было предпринято изучение спектров ЯМР протонов и фтора на поликристаллических образцах  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Экспериментальные значения вторых моментов спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  для  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в поле 9,2 кГс представлены ниже.

$t, ^\circ\text{C}$	Спектр ЯМР $^{19}\text{F}$		Спектр ЯМР $^1\text{H}$	
	20	-95	20	-130
$S_2, \text{Гс}^2$	$14,6 \pm 0,6$	$19,5 \pm 0,9$	$21,6 \pm 1,6$	$33,9 \pm 1,1$

В качестве показателя точности приведена средняя квадратическая погрешность.

Спектры протонного магнитного резонанса  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  характерны для кристаллогидратов фторидов, у которых дублетная форма искажена и спектр уширен за счет взаимодействия протонов с фтором, с помощью водородных связей  $\text{O}-\text{H} \dots \text{F}$ . Следует, однако, отметить, что появление широкого синглета в спектрах ПМР  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  может быть также обусловлено наличием системы водородных связей, подобных той, которая существует у льда, где значительный вклад дают межмолекулярные взаимодействия. В этом случае заранее нельзя сказать, что ответственно за появление широкой бесструктурной линии: взаимодействие магнитных моментов протонов и фтора на связях  $\text{O}-\text{H} \dots \text{F}$  или взаимодействие соседних молекул воды  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ .

Вторые моменты спектров  $^{19}\text{F}$  изучаемого соединения имеют повышенное (по сравнению с безводными фторидами) значение. Это явление характеризует тот факт, что по крайней мере часть ионов фтора участвует в образовании связей  $\text{O}-\text{H} \dots \text{F}$ , в которых расстояние  $\text{H}-\text{F}$  может быть меньше расстояния  $\text{F}-\text{F}$ , а соответствующий вклад — больше.

Для решения вопроса о правильности интерпретации структуры  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , данной в работе [5], следовало сравнить экспериментальные значения вторых моментов спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  этого соединения с вычисленными по исходному варианту структуры.

Второй момент спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  в  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  может быть записан на основании формулы Ван Флека в виде

$$S_2^{\text{F}} = \frac{1}{3} (319 \sum_i r_{\text{II}i}^{-6} + 158 \sum_j r_{\text{IJ}j}^{-6} + 255 \sum_k r_{\text{Ik}}^{-6}) + \frac{2}{3} (319 \sum_i r_{\text{II}i}^{-6} + 158 \sum_j r_{\text{II}j}^{-6} + 255 \sum_k r_{\text{II}k}^{-6}). \quad (2.25)$$

Здесь  $r_{\text{II}}, r_{\text{IJ}}$  и  $r_{\text{Ik}}$  — расстояния от данного ядра  $\text{F}(\text{I})$  до остальных ядер фтора ( $i$ ), протонов ( $j$ ) и индия ( $k$ );  $r_{\text{II}i}, r_{\text{IJ}j}$  и  $r_{\text{II}k}$  — то же для ядра  $\text{F}(\text{II})$ .

Для протонного резонанса в  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  аналогичное выражение имеет вид

$$S_2^{\text{H}} = \frac{1}{3} (358 \sum_I r_{\text{II}}^{-6} + 141 \sum_m r_{\text{Im}}^{-6} + 255 \sum_n r_{\text{In}}^{-6}) + \frac{1}{2} (358 \sum_I r_{\text{II}}^{-6} + 141 \sum_m r_{\text{II}m}^{-6} + 255 \sum_n r_{\text{II}n}^{-6}) + \frac{1}{3} (358 \sum_I r_{\text{II}I}^{-6} + 141 \sum_m r_{\text{II}Im}^{-6} + 255 \sum_n r_{\text{II}In}^{-6}). \quad (2.26)$$

Здесь  $r_{\text{II}}$  — расстояние от данного протона  $\text{I}$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$  до  $l$ -го протона, входящего в состав той же или любой соседней молекулы воды;  $r_{\text{Im}}$  — расстояние от того же протона до  $m$ -го ядра фтора и  $r_{\text{In}}$  — расстояние до  $n$ -го ядра индия;  $r_{\text{II}i}, r_{\text{II}m}, r_{\text{II}n}$  и  $r_{\text{III}i}, r_{\text{III}m}, r_{\text{III}n}$  — аналогичные расстояния для протонов молекул  $\text{II}$  и  $\text{III}$ .

В своих вычислениях для модели, предложенной в работе [5] и представленной на рис. 2.4, мы исходили из того, что в ней каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$  соединена направленными к вершинам тетраэдра связями с двумя ионами  $\text{F}^{2-}(\text{II})$  и двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ , а молекула  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$  — атомом индия, молекулой  $\text{H}_2\text{O}(\text{I})$  и двумя молекулами  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ . При этом

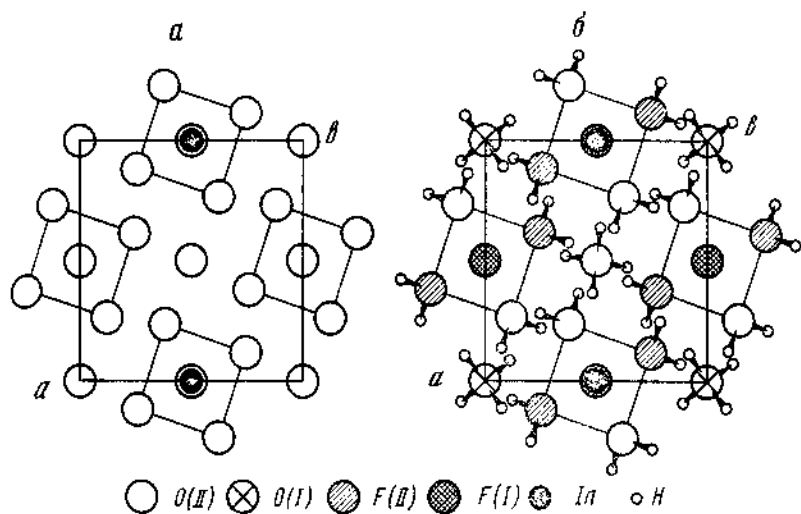


Рис. 2.4. Структура  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  по данным [5] (а) и ЯМР (б)

было принято, что расстояние между протонами одной и той же молекулы воды составляет 1,61 Å, а угол между связями О–Н равен 108°.

Результаты вычисления  $S_2^F$  для  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  приведены в табл. 2.1, при вычислении (как и для уточненной структуры) проводили прямое суммирование по всем ядрам в пределах сферы радиусом 5 Å, а вне ее суммирование по дискретному распределению ядер заменено интегрированием по непрерывному их распределению. Сравнение результатов этих вычислений и опытного значения  $S_2^F$  для  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  показывает, что первое примерно в два раза меньше второго. Такое различие выходит далеко за пределы экспериментальной погрешности определения  $S_2$  и может быть объяснено существенным отличием расположения протонов и фтора в истинной структуре соединения от расположения, отвечающего модели, приведенной на рис. 2.4. К тому же выводу приводит и тот факт, что вычисленное по формуле (2.26) для этой модели значение  $S_2^H = 41,6 \text{ Гс}^2$  существенно превышает опытное значение.

Можно попытаться построить другую модель структуры  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , которая находилась бы в согласии с рентгеноструктурными данными и не противоречила данным ЯМР. Нетрудно видеть, что если поменять местами половину ионов F(II) с половиной молекул  $\text{H}_2\text{O}$ (II) в структуре модели на рис. 2.4, а, повернув на 90° октаэдры через один в каждой цепи (см. рис. 2.4, б), то вблизи каждого иона F(II) появится протон молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ (II) на коротком расстоянии (1,56 Å). Это увеличит  $S_2^F$  примерно на 8  $\text{Гс}^2$  (в этом случае оно совпадает с экспериментальным значением).

Предполагаемая замена является единственно возможной операцией, совместимой с симметрией кристаллов  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и обеспечивающей максимальное возрастание расчетных значений  $S_2^F$ , сопровождающееся некоторым уменьшением  $S_2^H$  по сравнению с исходными значениями этих величин.

На рис. 2.4, б показано расположение атомов в упомянутой новой моде-

Таблица 2.1. Основные составляющие  $S_2^F$  для  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Взаимодействие	Слагаемое уравнения (2.26)	$S_2^F, \text{Гс}^2$	
		по модели [5]	по альтернативной модели [6]
F(I)- $F_i$	$319 \sum_i r_{II}^{-6}$	2,48	2,78
F(I)- $H_j$	$158 \sum_j r_{Ij}^{-6}$	1,84	1,96
F(I)- $\text{In}_k$	$255 \sum_k r_{Ik}^{-6}$	6,69	6,69
F(II)- $F_l$	$319 \sum_l r_{IIl}^{-6}$	2,77	2,06
F(II)- $H_j$	$158 \sum_j r_{IIj}^{-6}$	6,12	1 8,93
F(II)- $\text{In}_k$	$255 \sum_k r_{IIk}^{-6}$	3,41	3,41

Таблица 2.2. Координаты атомов в структуре  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [6]

Атом	Позиция	x	y	z
In	e	0	0,500	0,082
F(I)	e	0	0,500	-0,168
F(II)	g	0,113	0,261	0,082
O(I)	f	0	0	0,250

Атом	Позиция	x	y	z
H(I)	g	0,040	0,094	0,182
O(II)	g	0,113	0,261	0,582
H(II)	g	0,220	0,241	0,522
H(III)	g	0,081	0,155	0,642

ли структуры  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , дающей хорошее согласие с опытными значениями  $S_2^F$  и  $S_2^H$ . Перестройка структуры в соответствии с данными ЯМР приводит к модели с параметром, в два раза большим указанного в работе [5], и с четырьмя формульными единицами в ячейке. Пространственная группа для такой уточненной структуры  $P_42/n$ , периоды решетки  $a = b = 7,90 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,28 \text{ \AA}$ . Координаты всех атомов, включая водород, приведены в табл. 2.2 [6]. При этом в новой модели структуры  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  не будет слоев из молекул воды, которые описаны в работе [5].

Результаты вычисления  $S_2^F$  по предложенной в работах [5, 6] уточненной модели приведены также в табл. 2.1. Вычисленное значение  $S_2^F$  отличается от опытного на величину, не превышающую возможную суммарную погрешность определения. Вычисленное по формуле (2.26) значение  $S_2^F$ ,



отвечающее уточненной структуре (см. рис. 2.4, б), также согласуется с опытным значением.

Таким образом, предлагаемая уточненная модель структуры  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  приводит к хорошему совпадению экспериментальных и расчетных значений параметров спектров ЯМР. При этом нет противоречий рентгеноструктурным данным, так как замена F на  $\text{H}_2\text{O}$  мало влияет на интенсивность рефлексов. Подобная перестройка также не противоречит позициям кристаллохимии. Каждая молекула  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$  связана с индием ионом F(II) и молекулой  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$ ; при этом необычное для связи  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})-\text{H}_2\text{O}(\text{II})$  расстояние 2,56 Å, обсуждаемое в работе [5], относится на самом деле к связи  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})-\text{F}(\text{II})$  и оказывается вполне приемлемым. Увеличение расстояния  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})-\text{H}_2\text{O}(\text{II})$  в цепочке (от 3,19 до 3,56 Å) указывает, что между молекулами  $\text{H}_2\text{O}(\text{II})$  водородные связи не образуются. Одновременно находит удовлетворительное объяснение тетрагональность и игольчатый (вдоль оси z) габитус кристаллов  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### 2.1.7. О достоверности локализации атомов водорода в кристаллогидратах

Ниже рассмотрена совокупность фактов, позволяющих судить о надежности проведенной локализации протонов молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в структурах и о реальной однозначности процедуры идентификации фтора и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в гидратированных фторидах. Имеется в виду прежде всего тот факт, что в действительности взаимное расположение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и ионов фтора в пределах одной и той же кристаллической структуры нельзя описать одним параметром, который может быть связан со вторым моментом. В число параметров входят расстояния O-H, H-H, валентный угол H-O-H, ориентация плоскости молекул воды и ее оси  $c_2$ . Разумеется, эти параметры не могут быть выведены при анализе единственного (или нескольких на ядрах  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$ ) спектра ЯМР. Поэтому решение вопроса об однозначности процедуры идентификации ионов фтора и молекул воды в структуре зависит от того, насколько однозначным является априорный выбор параметров строения и ориентации самих молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Точнее, можно ставить вопрос о том, во-первых, в каких пределах могут реально изменяться параметры строения  $\text{H}_2\text{O}$  (расстояния и углы) и в какой степени эти параметры стабильны и, во-вторых, насколько однозначной является связь между строением ближайшего окружения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и ее ориентацией.

Сведения о параметрах молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллических структурах базируются на двух группах данных – ЯМР и дифракции нейтронов.

Рассмотрим данные ЯМР более подробно. ЯМР-исследования кристаллогидратов основаны на методе Пейка для монокристаллов. Сущность метода заключается в том, что система двух протонов в молекуле воды двухспиновая (спин  $^{16}\text{O}$  равен нулю), как и система спинов  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  в молекуле HF, с тем отличием, что в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  спины идентичны. Поэтому все особенности анализа спектров двухспиновых систем сохраняются и для кристаллогидратов. Однако исследование монокристаллических образцов имеет определенные особенности. Наши исследования проводились по следующей схеме.

Спектр ЯМР монокристаллического образца кристаллогидрата, как правило, представлен дублетом. Прежде всего необходимо получить угловую зависимость дублетного расщепления при вращении кристалла вокруг двух или трех взаимно перпендикулярных осей. Экспериментальное определение значений дублетных расщеплений обычно основывается на двух методиках: 1) в большинстве случаев, когда спектры симметричны,  $\Delta H$  берется как расстояние между максимумами поглощения; 2) когда же спектры асимметричны, за  $\Delta H$  принимается расстояние между центрами тяжести компонент спектра.

Далее, на основе метода наименьших квадратов подбирают экспериментальные значения параметров уравнения Пейка [7], наиболее точно описывающие экспериментальную зависимость  $\Delta H(\varphi)$ :

$$\Delta H(\varphi) = 3\mu r^{-3} [3 \cos^2(\varphi - \varphi_0) \cos \delta - 1], \quad (2.27)$$

где  $\varphi$  — угол между некоторым выбранным направлением в плоскости вращения кристалла и внешним магнитным полем;  $r$  — расстояние Н—Н;  $\varphi_0$  — угол между проекцией протон-протонного вектора на плоскость вращения кристалла и этим направлением;  $\delta$  — угол наклона протон-протонного вектора к плоскости вращения. Однако значений параметров  $r$ ,  $\varphi_0$  и  $\delta$  недостаточно для определения геометрии расположения молекул  $H_2O$  в структуре. Поэтому следующий шаг связан с определением плоскости, в которой расположен протон-протонный вектор, что отвечает нахождение координат атомов водорода. При этом на основе рентгеновских данных предполагается, что при фиксированном в структуре положении атомов кислорода молекулы  $H_2O$  и известном расстоянии О—Н сумма квадратов расстояний от атомов водорода одной молекулы  $H_2O$  до атомов-акцепторов водородной связи удовлетворяет условию минимума [8]

$$(H_i \dots X_i)^2 + (\bar{H}_j \dots \bar{X}_j)^2 = \min,$$

где  $X_i$  и  $X_j$  — атомы-акцепторы водородных связей. Среднее значение расстояния О—Н в молекулах  $H_2O$  известно по данным ИК-спектроскопии и нейтронографии. Межатомное расстояние, расстояние О—Н, в среднем равно 0,96 Å. Сравнительно новые данные нейтронографии, учитывающие поправки на колебательное движение [3], указывают значение 0,987 Å. Однако весьма правдоподобно допущение, что наблюдаемые в различных соединениях отклонения  $r$  (О—Н) от указанных выше значений (в пределах от 0,92 до 1,03 Å) отражают действительный факт некоторой изменчивости этого расстояния в зависимости от силы водородной связи О—Н...Х и от природы катионов, входящих в структуру.

Пока характер этой взаимосвязи не установлен, поэтому мы использовали в расчетах среднее значение  $r$  (О—Н), равное 0,99 Å. При этом можно оценить верхний предел неопределенности в расчете второго момента с учетом возможной изменчивости  $r$  (О—Н) и, следовательно,  $r$  (Н...Х). Для  $X = F$  взаимодействие спинов  $^1H$  и  $^{19}F$  на обычных для водородных связей расстояниях  $r$  (О—Н...F)  $\approx 2,8$  Å с учетом возможных отклонений  $r$  (О—Н) от среднего значения составит от 4,3 до 6,3 Гс<sup>2</sup>. Это означает, что выбор альтернативной модели на основе данных ЯМР возможен фактически лишь для моделей, расчетные значения  $S_2^F$  которых отличаются более чем на 20%.

Для  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  различия достигли примерно 200%, что является достаточной гарантией надежности выводов, сделанных в подразделах 2.1 и 2.2.

Рассчитанная неопределенность относится прежде всего к ЯМР  $^{19}\text{F}$ . В случае резонанса протонов к ней прибавляется неопределенность, обусловленная изменчивостью расстояний Н—Н в молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ .

Многочисленные измерения для кристаллогидратов методом ЯМР протонов, начатые Пейком [7], дают весьма близкие значения  $r(\text{H}-\text{H})$ , равные  $1,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Отмечается, что эти значения берутся без учета нулевых колебаний, который приводит к уменьшению  $r(\text{H}-\text{H})$  до  $r_e(\text{H}-\text{H})$ , равного  $1,52 \text{ \AA}$  [3], что согласуется с данными для  $r_e(\text{H}-\text{H}) = 1,514 \text{ \AA}$  для  $\text{H}_2\text{O}$  в газовой фазе.

Таким образом, использование  $r(\text{H}-\text{H}) = 1,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$  в расчетах  $S_2^{\text{H}}$  эквивалентно автоматическому учету либраций и валентных колебаний воды. Но при этом нужно иметь в виду, что действительные координаты протонов близки к таким, для которых  $r_e \approx 1,52 \text{ \AA}$ . Отмеченному возможному разбросу  $r(\text{H}-\text{H}) = 1,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$  соответствует минимальная неопределенность составляющей  $S_2^{\text{H}}$  примерно в пределах  $19-23 \text{ Гц}^2$ . С учетом неопределенности в расстоянии О—Н и вытекающей отсюда неопределенности в значении межмолекулярного вклада в  $S_2^{\text{H}}$  получим пределы возможных вариаций  $S_2$  за счет изменчивости расстояний О—Н и Н—Н от  $23,5$  до  $29,5 \text{ Гц}^2$ . Таким образом, если альтернативные модели структуры по  $S_2^{\text{H}}$  отличаются более чем на 25%, для них может быть сделан выбор также на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$ .

Для  $\text{InF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  две альтернативные модели различаются по величине  $S_2^{\text{H}}$  на 16% ( $41,6$  и  $35,4 \text{ Гц}^2$ ). Следовательно, одни данные ЯМР  $^1\text{H}$  не могут быть использованы для выбора истинной модели и служат лишь вспомогательным аргументом.

## 2.2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЯМР

Методы магнитного резонанса в отличие от многих других экспериментальных методов, определяющих коллективный отклик системы на внешнее возмущение, позволяют изучать локальные свойства кристаллов, претерпевающих фазовый переход. В работе [9] изложены аспекты теории методов магнитного резонанса, которые служат основой применения последнего для изучения структурных фазовых переходов, и на характерных примерах проиллюстрировано применение этих методов.

Возможности метода ЯМР при построении фазовых диаграмм рассмотрим на примере соединений водорода и ванадия, т.е. изотопов, ядра которых не имеют и имеют квадрупольный момент соответственно.

Структура кристаллической решетки гидридов переходных элементов представляет собой плотноупакованные атомы металла, которые образуют либо гранецентрированную кубическую решетку (ГЦК), либо объемноцентрированную кубическую (ОЦК), либо гексагональную плотноупакованную (ГПУ). Атомы водорода внедряются в междоузлия, которые делятся на два вида — октаэдрические и тетраэдрические.

Для изучения гидридных фаз успешно используется ядерный магнитный

резонанс как на протонах, так и на ядрах матричного металла. Метод позволяет измерять внутренние микроскопические поля в атомном масштабе, основным его преимуществом является высокая чувствительность к незначительным искажениям локального окружения атомов, на ядрах которых наблюдается резонанс, и, следовательно, к малым изменениям в металл-водородной системе. С помощью ЯМР можно исследовать фазы в гидридах и переходы между ними путем определения таких параметров спектров ЯМР, как сдвиг и ширина линии резонансного поглощения.

При замещении водорода на дейтерий появляется возможность получения более обширной информации по спектрам ЯМР благодаря тому, что спин ядра дейтерия  $I = 1$ , следовательно, ядро имеет отличный от нуля квадрупольный момент. Это приводит к квадрупольному расщеплению линий ЯМР и увеличению числа доступных исследованию параметров.

Квадрупольные взаимодействия используются для понимания структурных эффектов в металл-водородных системах. Интерпретация квадрупольных спектров дополняет другие экспериментальные данные и может дать сведения о фазовых переходах, занятости междоузлий, упорядочении и малых изменениях в симметрии и кривизне потенциального барьера между узлами, в которых находятся атомы водорода. Эффективным инструментом для таких исследований являются квадрупольные взаимодействия дейтерия благодаря малости его квадрупольного момента и электронного экранирования соседних атомов дейтерия, что уменьшает эффекты неоднородности квадрупольного уширения. В свою очередь, большой квадрупольный момент большинства ядер металла зависит от положения водорода в междоузлиях и делает их более чувствительными к неоднородностям градиентов электрического поля.

Для фазового анализа применение ЯМР особенно плодотворно в тех случаях, когда фазовая диаграмма в общих чертах обрисована. Данные ЯМР позволяют скорректировать положение фазовых границ и построить фазовые диаграммы с повышенной точностью. Одними из характерных примеров использования ядерного резонанса являются работы по уточнению фазовой диаграммы в системе Nb-H (Nb-D).

Фазовая диаграмма системы строилась многими авторами (например, [10-13]). Так, на основании рентгенографических данных в работе [12] построена фазовая диаграмма, которая приведена на рис. 2.5,а. Согласно этой диаграмме в гидриде ниобия существуют только  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы и область их совместного существования  $\alpha + \beta$ .

Авторы работы [11] на основании экстраполяции высокотемпературных рентгеновских данных рассчитали, что при  $100^\circ\text{C}$  двухфазная область существует в интервале H/Nb от 0,10 до 0,52, интервал несмещиваемости исчезает при  $T = 413\text{ K}$ . Выше этой критической температуры наблюдается непрерывный ряд твердых растворов металл-гидрид.

Более сложная фазовая диаграмма ниобий-водородной системы приведена в работе [14] (рис. 2.5,б). Авторы также на основании рентгенографических данных и результатов дифференциально-термического анализа предполагают существование промежуточной фазы  $\alpha'$ . Ниже  $470\text{ K}$  система Nb-H представляет собой простую эвтектидную систему с перитектидным превращением, обнаруживаемым при больших концентрациях водорода.

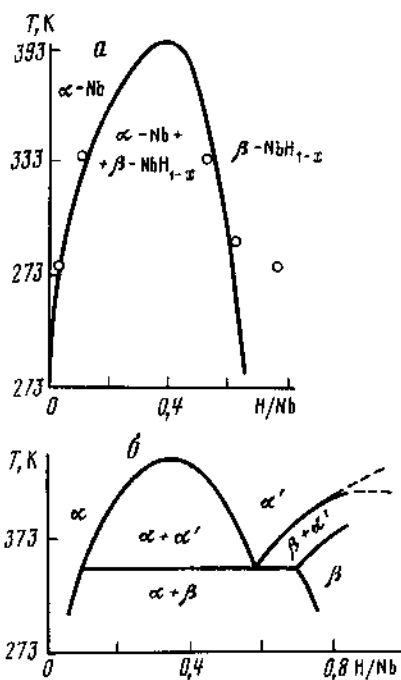


Рис. 2.5. Фазовая диаграмма системы Nb-H  
а - по [12]; б - по [14]

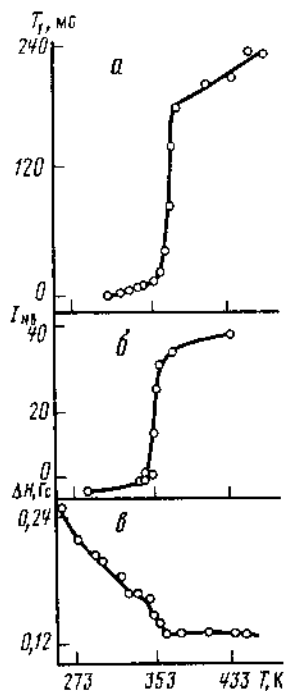


Рис. 2.6. Температура фазового перехода в гидриде  $\text{NbH}_{0,55}$ , полученная по результатам измерений  $T_1$  для протонов (а), интегральной интенсивности сигнала ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  (б), ширины линии протонов (в)

Годом раньше промежуточную фазу  $\alpha'$  идентифицировали в работе [15] на основании изучения ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  и протонов. Измеряя времена спин-спиновой ( $T_1$ ) и спин-решеточной ( $T_2$ ) релаксаций протонов в  $\text{NbH}_x$ , авторы работы [15] определили характеристический параметр диффузии водорода — характеристическое время перескока  $\tau$ . Стало ясно, что в температурном интервале 333–373 К в ниобий-водородной системе существуют значительные различия в диффузии водорода. При увеличении температуры  $\tau$ , определяемое концентрацией водорода, значительно уменьшается в малом температурном интервале. Изменение  $\tau$  более отчетливо видно при больших концентрациях, но оно не настолько велико, чтобы его можно было рассматривать как скачок. Температура, соответствующая середине интервала измерения, обозначена  $T_p$ .

Измерения  $\Delta H$ , ширины линии и интенсивности сигнала  $I$  показали, что описанная выше температурная зависимость характеристического времени перескока связана с фазовым переходом в  $\text{NbH}_x$ . Из рентгенографических данных известно [10], что низкотемпературная, богатая водородом фаза — орторомбическая (слабо искаженная объемно-центрированная кубическая), а высокотемпературная фаза — кубическая. Однако

с помощью рентгенографических данных нельзя точно идентифицировать температуру фазового перехода. Ширина линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  определяется в основном дипольными взаимодействиями Nb—H и Nb—Nb и квадрупольными взаимодействиями  $^{93}\text{Nb}$  со своим низкосимметричным окружением. Переход от орторомбической к кубической структуре должен сильно уменьшить электрическое квадрупольное взаимодействие ниобия, что будет проявляться в сужении ширины линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  и росте интенсивности сигнала. Действительно, эти изменения наблюдаются в спектрах ЯМР исследованных образцов при температуре, соответствующей скачкообразному изменению величины  $\tau$  при  $T \approx T_p$ . Разумно предположить, что изменения диффузии тесно связаны с фазовым переходом от орторомбической фазы к кубической.

Наблюдаемые резонансные изменения недостаточно остры, чтобы можно было точно определить  $T_p$ . Сравнивая данные по температурным зависимостям протонного времени релаксации  $T_1$ , ширины линии протонов и интенсивности сигналов ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  (рис. 2.6), можно определить, что указанные изменения начинаются при 353 К и продолжают до 371–373 К. Постепенность перехода свидетельствует в пользу того, что наблюдаемый переход второго рода. Полученные данные приведены на рис. 2.7.

Подробные исследования фаз методом ЯМР в дейтериде ниобия выполнены в работе [13]. При комнатной температуре спектр дейтеронного магнитного резонанса для образцов с  $D/\text{Nb} < 0,65$  состоит из двух линий, центральной интенсивной единичной линии и пары линий, характерных для ядра со спином  $I = 1$  в присутствии приблизительно аксиально-симметричного градиента электрического поля. При увеличении концентрации водорода интенсивность центральной линии падает до нуля. В соответствии с фазовой диаграммой [14] центральную линию можно отнести к дейтерию в  $\alpha$ -фазе, а наблюдаемые сателлиты — к дейтерию в  $\beta$ -фазе. Когда температура поднимается выше комнатной, интенсивность центральной линии растет, а сателлитов падает, что указывает на фазовый переход  $\beta \rightarrow \alpha$ . Ширина линии ЯМР при температуре выше комнатной остается постоянной, следовательно, интенсивность сигнала пропорциональна концентрации атомов дейтерия в  $\alpha$ -фазе.

На рис. 2.8 приведены температурные зависимости относительной интенсивности сигнала ЯМР  $^2\text{D}$  для образцов с разным содержанием дейтерия. Резкий фазовый переход наблюдается при трех различных температурах — 368, 403 и 443 К. Для других температур и концентраций кривые перехода более плавные. Для состава  $\text{NbD}_{0,587}$ , который при комнатной температуре находится в ( $\beta$  —  $\alpha$ )-области, переход ( $\beta + \alpha$ )  $\rightarrow$   $\alpha$  начинается около 363 К и заканчивается при 403 К, что соответствует температуре перехода  $\beta \rightarrow \alpha$  для составов  $\text{NbD}_{0,738-0,804}$ .

Существование такой широкой двухфазной области может быть объяснено присутствием двух форм  $\alpha$ -фазы:  $\alpha$  и  $\alpha'$ , причем растворимость дейтерия в  $\alpha'$ -фазе выше, чем в  $\alpha$ . Факт существования двух  $\alpha$ -форм подтверждает фазовую диаграмму системы Nb—H, построенную в работе [15].

Для образцов составов  $\text{NbD}_{0,855}$  и  $\text{NbD}_{0,889}$  плавные кривые фазового перехода наблюдаются в промежуточной области между составами  $\text{NbD}_{0,804}$  и  $\text{NbD}_{0,945}$ , что указывает на относительно широкую двухфазную область  $\beta + \alpha'$ . Таким образом, можно заключить, что в этой двухфаз-

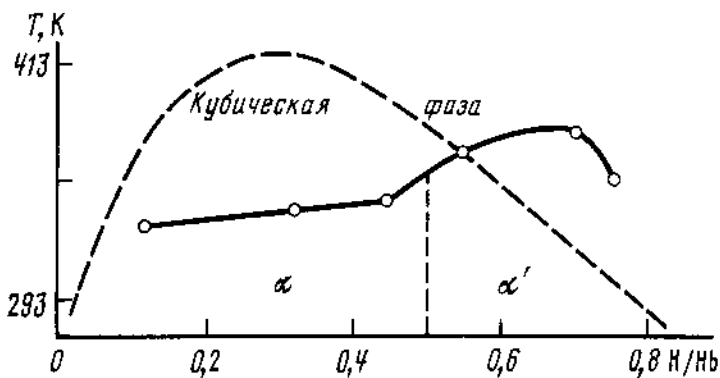


Рис. 2.7. Фазовая диаграмма  $\text{NbH}_x$

Сплошная линия — по данным измерения  $T$ , для протонов, пунктир — по данным [15]

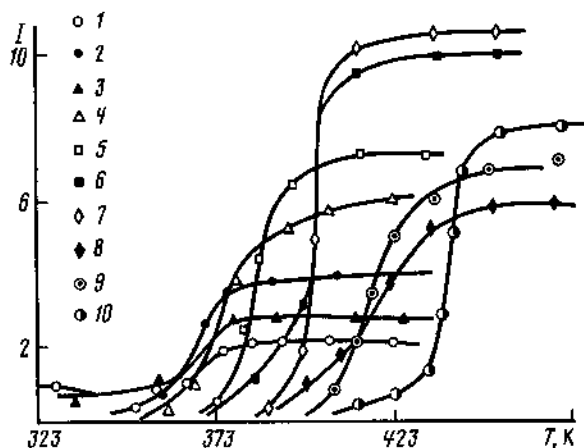


Рис. 2.8. Температурные зависимости интенсивности центральной линии ЯМР  $^2\text{D}$  в системе  $\text{Nb}-\text{D}$  для различных отношений  $\text{D}/\text{Nb}$

$\text{D}/\text{Nb}$ : 1 — 0,236; 2 — 0,347; 3 — 0,480; 4 — 0,587; 5 — 0,699; 6 — 0,738; 7 — 0,804; 8 — 0,855; 9 — 0,899; 10 — 0,945

ной области  $\beta$ -фаза, находящаяся в равновесии с  $\alpha'$ -фазой, должна иметь состав  $\text{D}/\text{Nb} > 0,899$ . Для состава  $\text{NbD}_{0,899}$  фазовый переход  $\beta \rightarrow \beta + \alpha'$  начинается при температуре, близкой к температуре фазового перехода  $\beta \rightarrow \alpha'$  для состава  $\text{NbD}_{0,738-0,804}$ , а заканчивается при температуре, соответствующей переходу  $\beta \rightarrow \alpha'$  для образца  $\text{NbD}_{0,945}$ . Этот факт можно хорошо интерпретировать, предполагая, что  $\beta$ -фаза состоит из двух  $\beta$ -форм.

При уменьшении температуры интенсивность сигнала  $\alpha$ -фазы уменьшается и при 262–203 К исчезает совсем. Ниже 203 К спутники начинают уширяться (вплоть до 153 К), что соответствует температурной зависимости ширины линии протонов в системе  $\text{Nb}-\text{H}$  [15].

Дополнительная информация для построения фазовой диаграммы получена при изучении ЯМР  $^93\text{Nb}$ . При комнатной температуре интенсивность

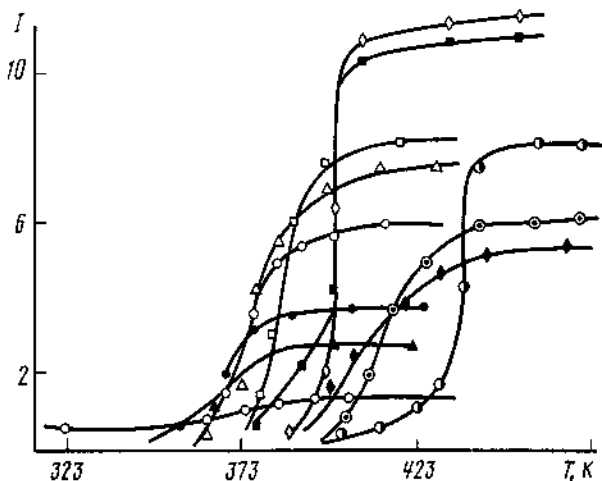


Рис. 2.9. Температурная зависимость интенсивности сигнала ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в системе Nb—D

Обозначения см. на рис. 2.8

наблюдаемого сигнала ЯМР ниобия примерно пропорциональна концентрации его в кубической  $\alpha$ -фазе, которая осуществляет с орторомбической  $\beta$ -фазой, что подтверждается результатами ЯМР в системе Nb—H [15]. Изменение ширины линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в  $\alpha$ -фазе с температурой очень незначительно по сравнению с изменением интенсивности сигнала, так что для построения фазовой диаграммы удобно использовать именно эту величину. Температурные зависимости интенсивности сигналов ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  (рис. 2.9) и  $^2\text{D}$  (рис. 2.8) находятся в хорошем согласии.

Таким образом, несмотря на то что полученные данные имеют много общего с данными фазовой диаграммы, построенной Вальтером и Чандлером [14], некоторые аспекты не могут быть интерпретированы с точки зрения фазовой диаграммы Nb—H. К ним относятся: двухступенчатый переход  $(\alpha + \beta) \rightarrow (\alpha' + \beta) \rightarrow \alpha'$  для  $\text{NbD}_{0,587-0,699}$ ; резкий переход  $\beta \rightarrow \alpha'$  для  $\text{NbD}_{0,738-0,804}$ ; одноступенчатый переход  $\alpha \rightarrow \beta'$  для  $\text{NbD}_{0,945}$ ; между составами H/Nb = 0,7 и 0,8 фазовый переход осуществляется в последовательности  $(\beta + \alpha) \rightarrow \beta \rightarrow (\beta + \alpha') \rightarrow \alpha'$ .

Если принять во внимание эксперименты по дифракции нейтронов [16, 17] и измерению теплоемкости [18], согласно которым  $\beta$ -фаза упорядочена, а  $\alpha$ -фаза разупорядочена, то переход  $(\beta + \alpha) \rightarrow \beta$  можно представить как переход порядок  $\rightarrow$  беспорядок, и в таком случае граница между фазами должна быть перпендикулярна оси x или должна идти очень круто.

Существование двух резких переходов можно понять, если  $\beta$ -фаза состоит из двух типов  $\beta$ -форм схожей структуры. Однако это предположение противоречит рентгенографическим данным [14], свидетельствующим, что изменение параметров решетки в области  $\beta$ -фазы H/Nb = 0,7  $\div$  0,9 непрерывно. Учитывая все это, авторы работы [13] приводят экспериментальную фазовую диаграмму, которая соответствует данным рентгеновского и ЯМР-анализов (рис. 2.10). Эта диаграмма довольно сильно отличается от



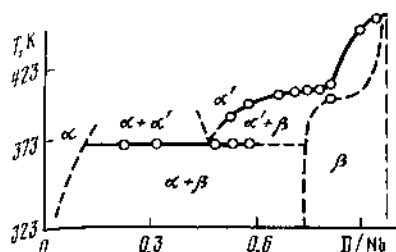
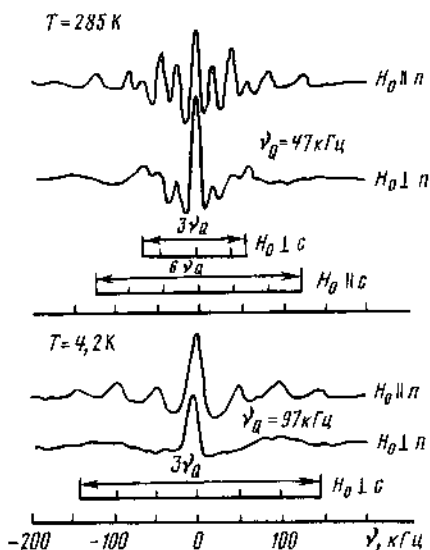


Рис. 2.10. Предполагаемая фазовая диаграмма системы Nb-D [13]

Рис. 2.11. Квадрупольное расщепление линий спектра ЯМР  $^{51}\text{V}$  в  $\beta$ - $\beta'$ -фазах  $\text{VN}_{0,5}$  для двух ориентаций  $H_0$   
 $n$  — нормаль к фольге



фазовых диаграмм для бинарных систем, так как в ней граница  $(\alpha' + \beta)/\beta$  проведена с одной ступенькой, как если бы существовало две формы  $\beta$ -фазы.

Если на фазовой диаграмме системы Nb-H заметных изменений при замене водорода на дейтерий обнаружено не было [19, 20], как, впрочем, и в системе Pb-H [21], то существующие данные по ванадий-водородной системе несколько противоречивы. Так, Петерсон и Шлотфельд-Еллингсен [20] в системе  $\text{VD}_x$  обнаружили, что при комнатной температуре состав  $\text{VD}_{0,50}$  содержит в основном тетрагональную  $\beta$ -фазу с параметрами решетки, равными параметрам решетки в  $\text{VN}_{0,5}$ . Робертс [22], напротив, утверждает, что атомы ванадия в  $\text{VD}_{0,75}$  при комнатной температуре находятся в ОЦК-окружении. В работе [23] проведен ЯМР-анализ систем V-H и V-D, что позволило сделать выбор между указанными фазовыми диаграммами. В данном случае основная информация получена из квадрупольных спектров.

Авторы работы [16] осуществили эксперимент по ЯМР  $^2\text{D}$  в фольге монокристаллов ниобия и нашли, что в орторомбической  $\beta$ -фазе Nb-D атомы D занимают только те положения, в которых максимальная компонента ГЭП лежит параллельно оси  $c$  [24]. Две другие главные оси параллельны осям  $a$  и  $b$  орторомбической ячейки. Аналогичное квадрупольное расщепление резонанса дейтерия в тетрагональной  $\beta$ -фазе наблюдали в  $\text{VD}_{0,50}$  на порошковых образцах авторы исследования [20].

В работе [23] построены фазовые диаграммы систем V-H и V-D. Образцы приготвлены в виде тонких пленок. В соответствии со структурой пленок квадрупольный спектр  $^{51}\text{V}$  монокристалла тетрагональной аксиально-симметричной  $\beta$ -фазы, содержащий 7 линий на расстоянии  $\nu_Q$  для  $H_0$ , параллельного оси  $c$ , и  $\nu_Q/2$  для  $H_0$ , перпендикулярного оси  $c$ , появляется при направлении поля  $H_0$  нормально к плоскости фольги, если ось  $c$  лежит либо в плоскости фольги, либо направлена перпендикулярно ей. На

рис. 2.11 приведен спектр  $\beta$ -фазы для образца состава  $VH_{0,57}$  при комнатной температуре для  $H_0$ , перпендикулярного плоскости фольги. Наличие более 7 линий в спектре указывает на то, что ось  $c$  может быть расположена как в плоскости фольги, так и нормально к ней. Это приводит к суперпозиции двух спектров с расщеплением  $\nu_Q/2$  и  $\nu_Q$  соответственно ( $\nu_Q \approx 41$  кГц). В случае, когда поле в плоскости фольги, получены спутники только от доменов с осью  $c$ , перпендикулярной плоскости пленки, и соответственно с расщеплением  $\nu_Q/2$ .

Ниже 200 К образуется новая фаза, которая стабильна до 4 К. Для  $H_0$ , направленного перпендикулярно пленке, наблюдаются только 3 пары спутников, тогда как для  $H_0$ , параллельного пленке, спутники отсутствуют (рис. 2.11). Это означает, что главная ось тензора ГЭП в  $\beta'$ -фазе располагается в плоскости пленки. Выше 440 К спутники исчезают, а интенсивность центральной компоненты сильно возрастает, что характерно для фазового перехода от  $\beta$ -фазы к кубической  $\alpha'$ -фазе. При более низких концентрациях водорода и температуре примерно 200 К наблюдается переход в фазу  $\beta'$ , который характеризуется скачкообразным увеличением  $\nu_Q$ . При 4 К, напротив, значение  $\nu_Q$  такое же, как для состава  $VH_{0,57}$ .

При комнатной температуре для состава с  $H/V < 0,47$  в спектре появляются дополнительные линии  $\alpha$ -фазы, которые имеют сдвиг Найта меньше, чем в  $\beta$ -фазе, что связано с более низкой концентрацией водорода в  $\alpha$ -фазе при комнатной температуре.

Аналогично системе V–H образцы в системе V–D с отношением D/V до 0,40 при 300 К дают спектры, характерные для сосуществования  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Хотя в спектрах образцов составов  $VD_{0,38}$  и  $VD_{0,43}$  наблюдается расщепление линий, свойственное  $\beta$ -фазе, первый содержит линию, характерную для  $\alpha$ -фазы со стороны высокого поля по отношению к центральной линии  $\alpha$ -фазы. Константа квадрупольной связи  $^{51}V$  в  $VD_{0,43}$  непрерывно возрастает от 38 до 63 кГц в температурном интервале от 200 до 384 К. Это означает, что  $\beta$ -фаза системы V–H в отличие от V–D остается стабильной до 4 К. Выше 385 К спутники пренебрежимо малы по сравнению с центральной линией. При переходе  $\alpha \rightarrow \beta$  наблюдается гистерезис порядка  $10^0$ , поэтому температуру перехода трудно определить точно – она составляет  $405 \pm 10$  К для  $VD_{0,45}$ , что на 60 К ниже, чем для  $VH_{0,47}$ .

Образцы системы V–D (в противоположность системе V–H) с отношением D/V  $> 0,5$  остаются в чистой  $\alpha'$ -фазе при температуре много ниже комнатной. Ниже 230 К интенсивность линий ванадия в  $VD_{0,62}$  падает. Уменьшение интенсивности, присущее квадрупольному расщеплению линий ванадия, указывает на то, что кубическое окружение атомов ванадия при  $T < 230$  К нарушается. В отличие от  $VD_{0,4}$  для более высоких концентраций спутники не наблюдаются, что можно объяснить либо большей, чем в  $\beta$ -фазе, квадрупольной частотой, либо тем, что ориентация главных осей тензора ГЭП не совпадает с направлениями по ребрам куба в решетке ванадия.

Разность в сдвиге Найта ЯМР  $^{51}V$  (около 1%) в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах при 300 К удобно использовать для определения наименьшей концентрации  $\beta$ -фазы. Для больших концентраций сдвиг Найта ЯМР  $^{51}V$  в  $\alpha$ -фазе почти такой же, как в  $\beta$ -фазе, и верхний концентрационный предел  $\beta$ -фазы наиболее точно можно определить по ЯМР дейтерия.

ЯМР  $^2\text{D}$  также различается для образцов с отношением  $D/V \approx 0,4$  и для образцов с более высокими отношениями. Для  $\text{VD}_{0,42}$  ниже 405 К нерасщепленная линия  $\alpha$ -фазы заменяется двумя дублетами  $\beta$ -фазы. Для  $\text{VD}_{0,48}$ , однако, линия остается нерасщепленной до 220 К (рис. 2.12). При дальнейшем охлаждении квадрупольное расщепление непрерывно возрастает. Расщепление линии дейтерия происходит в той же температурной области, где убывает интенсивность линии ванадия. Таким образом, ясно, что при повышенных концентрациях образуется новая низкотемпературная фаза, которую обозначим  $\delta$ .

По спектрам ЯМР  $^{51}\text{V}$  сделано заключение [23], что образец  $\text{VD}_{0,38}$  содержит двухфазную ( $\alpha + \beta$ )-область при 300 К. Слабый центральный пик, наблюдаемый в спектре ЯМР  $^2\text{D}$ , должен быть, таким образом, приписан оставшимся в  $\alpha$ -фазе атомам дейтерия. В спектре ЯМР  $^2\text{D}$  образца  $\text{VD}_{0,43}$  при температуре выше 300 К также появляется центральный пик. Однако так как в спектре ЯМР  $^{51}\text{V}$  этого образца линии  $\alpha$ -фазы отсутствуют, то, следовательно,  $\text{VD}_{0,43}$  лежит в двухфазной ( $\alpha' + \beta$ )-области. Это означает, что при 300 К  $\beta$ -фаза в системе V-D существует только в малой области составов  $D/V = 0,40 \pm 0,43$ . Для обоих составов получена одинаковая температура восстановления полной интенсивности линий (405 К). Оба образца до 405 К содержат  $\beta$ -фазу совместно с  $\alpha$ - либо  $\alpha'$ -фазой. Однако в данном концентрационном интервале невозможно удержать чистую  $\beta$ -фазу до этой температуры. Уже чуть выше 375 К в спектрах наблюдается центральный пик. Возможно, область гомогенности в  $\beta$ -фазе выше 375 К так мала, что только у очень гомогенных образцов можно получить точный переход  $\alpha \rightarrow \beta$  при 405 К.

На рис. 2.13 приведены температурные зависимости квадрупольной частоты дейтерия в различных образцах V-D. Из рисунка видно, что только для  $\beta$ -фазы получены  $\nu_Q$ , близкие к их низкотемпературному значению;  $\delta$ -фаза, напротив, образуется через промежуточную фазу. Видно, что только образец  $\text{VD}_{0,62}$  сохраняет чистую  $\delta$ -фазу до 4 К, тогда как для отношения  $D/V \approx 0,5$   $\beta$ -фаза сосуществует с  $\delta$ -фазой. Фазовые диаграммы V-N и V-D приведены на рис. 2.14.

Интересные исследования ПМР в гидриде лантана  $\text{LaH}_x$  выполнены в работе [25]. Полученные результаты подтвердили данные рентгеновского анализа, дифракции нейтронов и измерений магнитной восприимчивости, что при концентрации водорода более двух атомов на атом лантана до почти  $\text{LaH}_2$  гидрид представляет собой двухфазную систему, состоящую из дигрида  $\text{LaH}_2$  и металлического лантана. Так, второй момент и ширина линии ПМР для составов с  $x < 1,95$  не зависят от  $x$ . При высоких температурах линия ПМР начинает сужаться. Температура начала сужения очень чувствительна к содержанию водорода при  $x > 1,94$  и совершенно не зависит от  $x$  при  $x < 1,94$ . Также чувствительным к изменению состава является сдвиг Найта  $^{139}\text{La}$ . Однако в области  $0 < x < 2$  сдвиг остается постоянным, зато наблюдаются две линии ЯМР, так что двухфазность этой области становится очевидной.

Наиболее распространенные методы получения материалов с особыми механическими, электрическими и магнитными свойствами основаны на использовании фазовых переходов в процессе упорядочения [26]. Гидриды переходных металлов (ГПМ) являются интересным примером упорядочи-

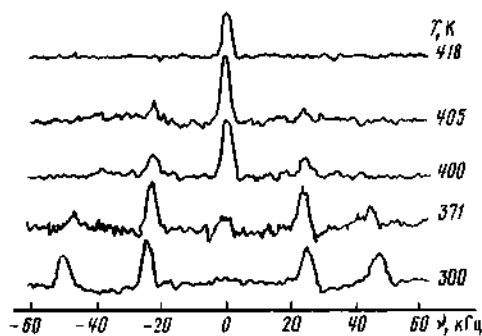


Рис. 2.12. Фазовый переход  $\alpha'$ - $\beta$  в  $VD_{0,42}$ , определенный по расщеплению линий ЯМР  $^2D$  при  $H_0$ , перпендикулярном фольге. Внутренние дублеты соответствуют  $H_0 \perp c$ , внешние -  $H_0 \parallel c$

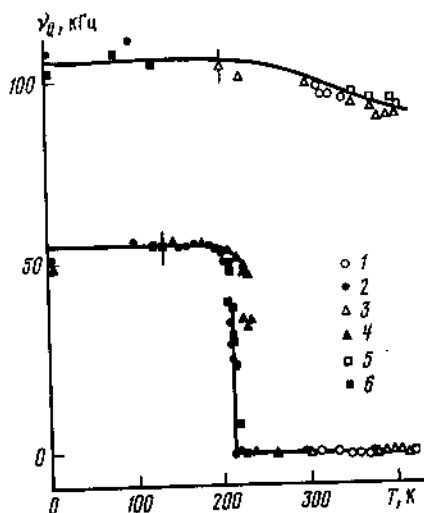


Рис. 2.13. Температурная зависимость квадрупольной частоты дейтерия в различных образцах

1 -  $VD_{0,16}$ ; 2 -  $VD_{0,32}$ ; 3 -  $VD_{0,38}$ ; 4 -  $VD_{0,62}$ ; 5 -  $VD_{0,42}$ ; 6 -  $VD_{0,45}$ . Вертикальными штрихами обозначена температура, выше которой наблюдается двигательное сужение

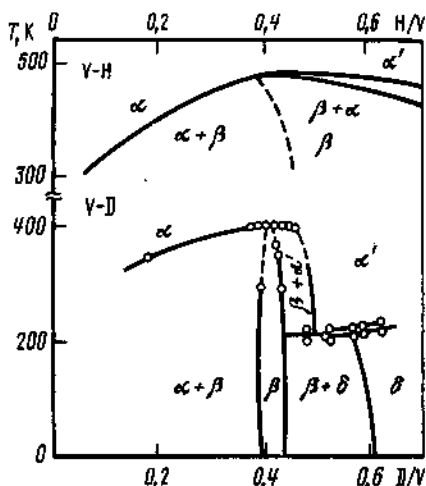


Рис. 2.14. Экспериментальные фазовые диаграммы систем V-D и V-H

вающихся систем. Есть основания предполагать, что упорядочение является общим свойством всего ряда ГПМ [27]. На это указывает анализ фазовых диаграмм гидридов и сравнение их с диаграммами состояния вещества. Впервые было замечено Алефельдом [28], что к водороду в кристаллической решетке металла применимы понятия газообразного, жидкого и твердого состояний. Эти состояния подвижности водорода, соответствующие  $\alpha$ -,  $\alpha'$ - и  $\beta$ -фазам ГПМ, получили соответствующую терминологию "решеточного газа", "решеточной жидкости" и "решеточного твердого состояния". В каждом из состояний должны проявляться свои особенности диффузии.

При сопоставлении, например, фазовой диаграммы системы Nb-H с диаграммой агрегатного состояния этой системы можно видеть (рис. 2.15,

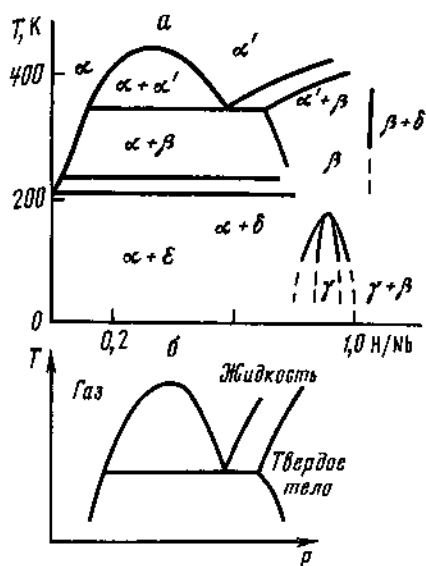
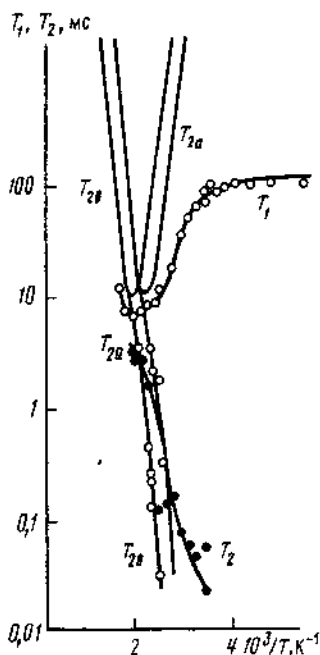


Рис. 2.15. Фазовая диаграмма гидрида ниобия (а) и диаграмма состояния вещества (б)

Рис. 2.16. Температурная зависимость времен релаксации в  $YH_{1,88}$

$T_{2a}$  и  $T_{2b}$  — значения двух времен спин-спиновой релаксации в области  $10^3/T = 2 \div 2,5$  (точки). Кривые — расчет  $T_1$  и  $T_2$  [27]



[27]), что  $\alpha$ -фаза соответствует газу,  $\alpha'$  — жидкости,  $\beta$  — твердому телу. Действительно,  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -фазы отличаются лишь плотностью водорода и при переходе  $\alpha \rightarrow \alpha'$  структура металлической решетки не изменяется. Напротив, при переходе в  $\beta$ -фазу в гидридах и дейтеридах элементов УВ подгруппы наблюдаются сверхструктуры по водороду, свидетельствующие о дальнем порядке по водороду и дейтерию, соответствующие твердому состоянию. При этом условие неподвижности водорода в твердом состоянии не является обязательным. Достаточно, чтобы время жизни в определенных междоузлиях было больше, чем во всех остальных, не соответствующих упорядоченной конфигурации. Таким образом, и в  $\beta$ -фазе наблюдается интенсивная диффузия водорода с временем жизни в определенном междоузлии.

Широкие возможности для изучения процессов упорядочения имеет использование импульсного ЯМР. В работе [27] проведено измерение времен спин-решеточной ( $T_1$ ) и спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксаций протонов в гидридах иттрия и лантана. Температурная зависимость времен релаксации для гидрида  $YH_{1,88}$  представлена на рис. 2.16. Наблюдаются два времени спин-спиновой релаксации,  $T_{2a}$  и  $T_{2b}$ , отличающиеся почти на порядок. Этот факт свидетельствует о наличии двух групп протонов в дигидридах иттрия. Причинами наличия двух неэквивалентных групп протонов могут

быть, во-первых, заполнение атомами водорода неэквивалентных междоузлий элементарной ячейки и, во-вторых, двухфазность гидрида.

Первая причина должна быть исключена, поскольку по результатам сопоставления расчетов вторых моментов линий ЯМР с экспериментальными данными вероятность заполнения октаэдрических пустот в дигидридах иттрия составляет всего 0,04. Наличие двухфазности также следует исключить, поскольку согласно данным электронографического анализа в исследуемом образце имеется одна фаза. Наличие двух неэквивалентных групп протонов связывается [27] с существованием начальной стадии упорядочения водорода в данном гидриде, проявляющейся в виде коррелированной диффузии части атомов, имеющих короткое время спиновой релаксации  $T_{2b}$ .

В работе [29] приведены многочисленные примеры использования метода ЯМР для построения фазовых диаграмм карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов.

В последнее время получили широкое развитие исследования твердых растворов на основе диоксида ванадия, которые в зависимости от типа и концентрации легирующей примеси могут варьировать как температуру фазового перехода, так и величину теплового гистерезиса. Вместе с тем какие-либо общие закономерности, связывающие природу примесных ионов с изменением свойств, до сих пор не установлены. Так, например, отмечена важность учета радиусов внедренных катионов и сделано заключение о том, что влияние добавок на температуру фазового перехода нельзя объяснить перестройкой зонной структуры [30]. Иного мнения придерживаются авторы работы [31], которые приписывают наблюдаемые особенности свойств твердых растворов на основе  $VO_2$  изменениям электронного строения и полагают, что размеры внедряемых ионов не имеют решающего значения.

По характеру действия на фазовый переход примеси можно разбить на две группы — группу ниобия и группу хрома [32]. К группе ниобия относятся Nb, Mo, W, Re и F, замещающий кислород в решетке. Действие этих примесей сводится в основном к снижению (новые фазы возникают при сравнительно больших концентрациях примесей). В отличие от этого уже небольшое количество примесей Cr, Al, Fe, Ga стабилизирует две новые полупроводниковые фазы  $M_2$  и  $T$  (рис. 2.17).

Фаза  $M_1$  на диаграмме указанных твердых растворов — это моноклинная фаза чистого  $VO_2$ , а  $M_2$  — моноклинная структура с двумя существенно различными цепочками атомов ванадия. В одном типе цепочек атомы ванадия спарены, образует чередующееся смещение вдоль оси  $c$ , от их положений в структуре типа рутила, другая часть атомов не спарена и образует зигзаг за счет попеременного смещения перпендикулярно оси  $c$ , по направлению к одному из катионов. Переходная фаза  $T$  является промежуточной между  $M_1$  и  $M_2$ . В  $M_1$  два типа цепочек полностью эквивалентны. Не вполне ясно, является ли переход  $M_1 \rightarrow T$  переходом второго или первого рода. Переход  $T \rightarrow M_2$  резкий и первого рода. Обзор исследований физических свойств твердых растворов на основе диоксида ванадия приведен в работе [32].

Для  $VO_2$ , легированного различными примесями, опубликовано большое число фазовых диаграмм, но, как справедливо отмечено [33], практи-

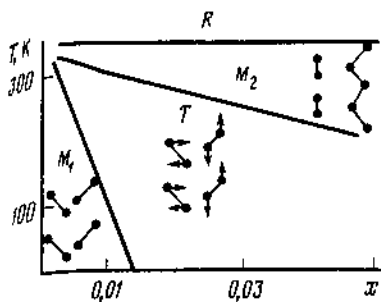
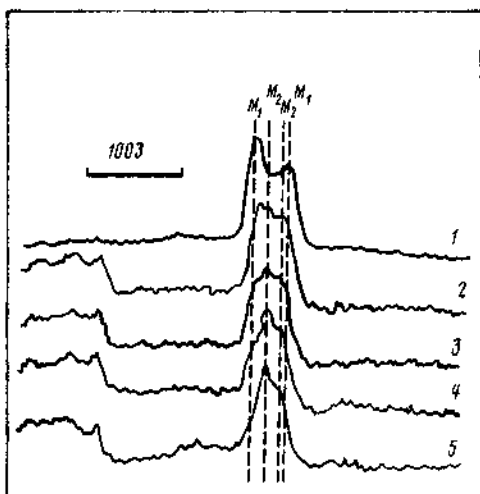


Рис. 2.17. Фазовая диаграмма  $V_{1-x}M_xO_2$  [32].

Рис. 2.18. Сигналы поглощения  $VO_2$  (1) и  $VO_2 - 0,7$  ат. % Cr (2-5), записанные при температурах 300 (1), 294 (2), 308 (3), 322 (4), 336 К (5);  $\nu_0 = 21$  МГц



чески ни одна из них не подчиняется правилам термодинамики. Основным недостатком является отсутствие двухфазных областей. Положение границ фаз можно приближенно установить, используя результаты измерений электросопротивления, ДТА, оптического отражения и др. Однако наблюдаемые этими методами фазовые переходы не совпадают с границами однофазных областей, и для построения диаграмм температура-состав нужно применение более чувствительного к изменениям структуры и свойств метода. Таким методом, используемым при изучении твердых растворов, оказался ЯМР [33-37].

На рис. 2.18 показаны сигналы ЯМР  $^{51}V$  в  $VO_2 - 0,7$  ат. % Cr, записанные в температурном интервале, в котором (в соответствии с данными [38]) ожидается переход  $T \rightarrow M_2$ . Для сравнения с фазой  $M_1$  приведен также спектр чистого диоксида ванадия. Отчетливо видно, что фаза  $T$  представляет собой двухфазную область  $M_1 + M_2$ . В результате приведенная ранее на рис. 2.17 фазовая диаграмма применительно к  $V_{1-x}Cr_xO_2$  не является точной, более правильной следует считать диаграмму, изображенную на рис. 2.19, а [33].

Построена фазовая диаграмма  $VO_2 - Al$  (рис. 2.19, б) способом, аналогичным описанному в работе [33]. Здесь между  $R$  и  $M_1$  существуют промежуточные фазы -  $M_2$  и  $T$ . На рис. 2.19 показаны также области совместного существования фаз. Наконец, области сосуществования фаз  $R$  и  $M_1$  найдены с помощью метода ЯМР в  $VO_2 - MoO_2$  (рис. 2.20 и 2.21).

Рассмотрим сведения, относящиеся к твердым растворам  $VO_2 - CrNbO_4$  и  $VO_2 - FeNbO_4$  [37]. Впервые твердый раствор гетеровалентного замещения ( $2V^{4+} = M^{3+} + V^{5+}$ ) типа  $M_x^{3+}V_x^{5+}V_{2-2x}^{4+}$  получен Хагенмюллером и сотр. [39]. Предложено двойное гетеровалентное легирование диоксида ванадия - совместное введение "разносортовых" ионов различных валентностей [36, 40, 41]. Такое легирование существенно расширяет области гомогенности твердых растворов, облегчает синтез однородных по составу образцов, позволяет швидко и в любых направлениях изменять температуры

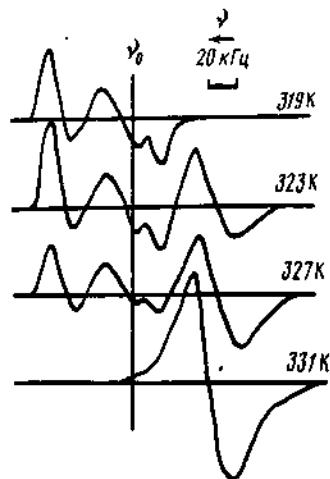
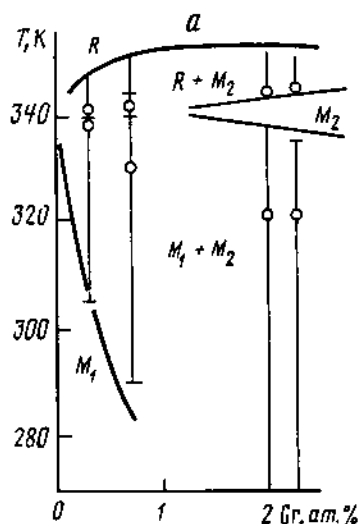


Рис. 2.20

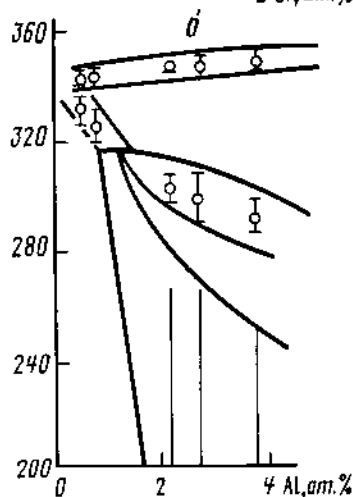


Рис. 2.19

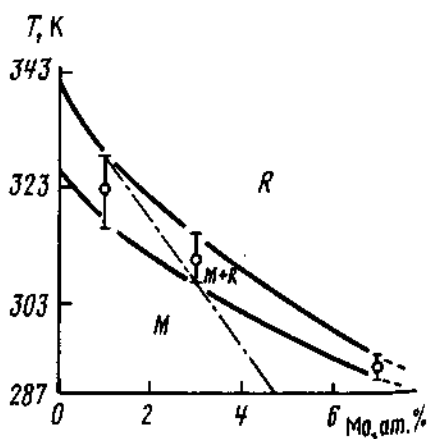


Рис. 2.21

Рис. 2.19. Фазовые диаграммы  $\text{VO}_2\text{-Cr}$  (а) и  $\text{VO}_2\text{-Al}$  (б), построенные по данным ЯМР

Рис. 2.20. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  в  $\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_2$  в области фазового перехода ( $\nu_0 = 12 \text{ МГц}$ )

Рис. 2.21. Фазовая диаграмма системы  $\text{VO}_2\text{-Mo}$ , построенная по данным ЯМР  
Пунктир соответствует предсказаниям работы [37]

фазовых переходов; возможность введения в значительных количествах магнитных ионов приближает к решению проблему управления  $T_f$  посредством магнитного поля.

Фазовые диаграммы температура–состав систем  $\text{VO}_2\text{-CrNbO}_4$  и  $\text{VO}_2\text{-FeNbO}_4$  получены в результате измерений ЯМР  $^{51}\text{V}$ , электропроводности,



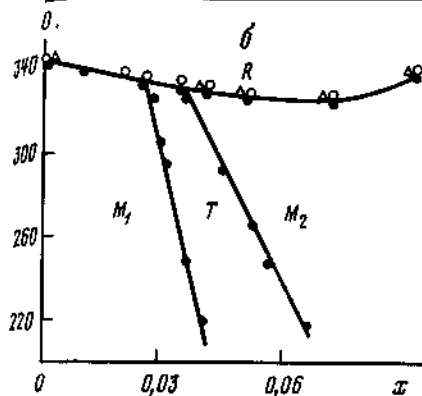
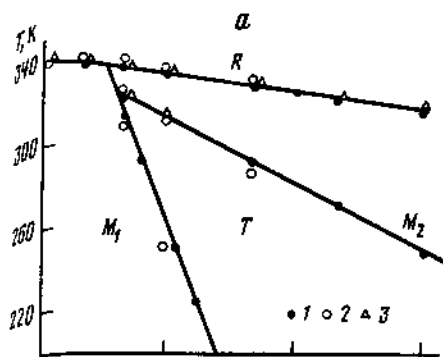


Рис. 2.22

Рис. 2.22. Фазовые диаграммы  $\text{Cr}_x\text{Nb}_x\text{V}_{2-2x}\text{O}_4$  (а) и  $\text{Fe}_x\text{Nb}_x\text{V}_{2-2x}\text{O}_4$  (б), построенные по данным ЯМР (1), измерения электросопротивления (2) и ДТА (3)  
Области сосуществования фаз не указаны

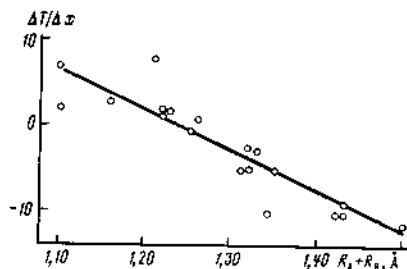


Рис. 2.23

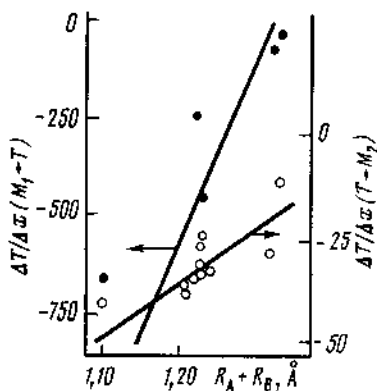


Рис. 2.24

Рис. 2.23. Изменение тангенса угла наклона концентрационного хода температур перехода металл-полупроводник в зависимости от суммы радиусов  $R_A + R_B$

Рис. 2.24. Изменение тангенсов угла наклона концентрационного хода температур переходов  $M_1 \rightarrow T$  и  $M_2 \rightarrow T$  в зависимости от суммы радиусов  $R_A + R_B$

ДТА, рентгенофазовым анализом. С увеличением концентрации хрома, железа и ниобия происходит понижение температуры перехода полупроводник-металл (рис. 2.22). В низкотемпературной области найдены три фазы моноклинной сингонии ( $M_1$ ,  $T$ ,  $M_2$ ).

В допированном диоксиде ванадия (системы  $\text{VO}_2 - \text{CrNbO}_4$  и  $\text{VO}_2 - \text{FeNbO}_4$ ,  $\text{VO}_2 - \text{MoO}_2$ ), как и в чистом  $\text{VO}_2$ , обнаружены достаточно широкие температурные области совместного существования фаз с металлической и полупроводниковой проводимостью. Сравнение областей перехода показало, что введение в  $\text{VO}_2$  легирующей примеси не приводит к размытию перехода. Это наводит на мысль о том, что ионы железа и ниобия, а также хрома и ниобия размещены в структуре твердых растворов парами (поскольку, например, легирование только ионами хрома приводит к увеличению, а ниобия — к уменьшению температуры фазового перехода).

Анализ известных литературных данных о твердых растворах

$A_xB_xV_{2-2x}O_4$  ( $A$  – внедренный катион,  $B$  – второй внедренный катион или ион ванадия, образующийся в результате зарядовой компенсации) выполнен в работе [37]. В частности, сравнив величины  $T_i$  и сумму радиусов внедренных катионов по Аренсу, нашли, что наклон зависимостей определяется тем, насколько  $R_A + R_B$  отличается от удвоенного значения

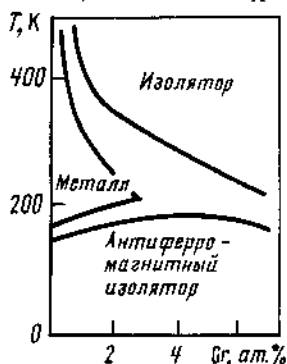


Рис. 2.25. Фазовая диаграмма  $V_2O_3$ -Cr, построенная по данным ЯМР

радиуса иона  $V^{4+}$  (рис. 2.23, 2.24). После обработки результатов по методу наименьших квадратов получили:

для перехода полупроводник-металл (данные для 18 систем)

$$T_i(^{\circ}C) = 67 + (\Delta T_i/\Delta x)x, \quad -(\Delta T_i/\Delta x) = 55-44 (R_A + R_B);$$

для перехода  $M_1 \rightarrow T$  (данные для 7 систем)

$$-\Delta T/\Delta x = 6009-4537 (R_A + R_B);$$

для перехода  $T \rightarrow M_2$  (данные для 7 систем)

$$-\Delta T/\Delta x = 205-141 (R_A + R_B).$$

Имеющие место отклонения экспериментальных значений от этих зависимостей, составляющие в среднем 1,5 град/мол.%, вероятно, прежде всего связаны с неучетом дефектности по кислороду. Наибольшее расхождение с зависимостью (2.28) обнаружено для системы  $Ga_xV_{2-x}O_4$ , где ионы  $Ga^{3+}$  и  $V^{5+}$  не образуют ионные пары [43].

Функциональные зависимости показывают, что наиболее важным фактором, определяющим температуру фазового перехода в рассматриваемых твердых растворах, является размер внедренных катионов. По-видимому, фазовые переходы в диоксиде ванадия и твердых растворах на его основе представляют собой обычные кристаллографические превращения, влекущие изменения свойств и электронного строения. Сумма  $R_A + R_B$ , вероятно, определяет и число фаз  $l$ , наблюдаемых в низкотемпературной области:  $l = 3$ , если  $R_A + R_B < 1,33 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $l = 1$ , если  $R_A + R_B > 1,33 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Диапазон значений  $1,31-1,35 \text{ \AA}$  относится к неустойчивой области, где возможны  $l = 1, 2$  и  $3$ .

Метод ЯМР был использован при исследовании переходов металл-диэлектрик в  $V_2O_3$ , допированием ионами  $Cr^{3+}$  и  $Al^{3+}$  [42]. На рис. 2.25 в качестве примера приведена фазовая диаграмма  $V_2O_3$ -Cr.

К проблеме изучения методом ЯМР фазовых превращений примыкают интересные перспективы получения подробных сведений о механизмах сложных твердофазных процессов (см., например, [44, 46]), реакции дегидратации [47-51], изомеризации [49] и др.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Габуда С.П., Крузер Ю.Г., Мороз Н.К.* // ЖСХ. 1976. Т. 17. С. 347–349.
2. *Van Vleck J.H.* // Phys. Rev. 1948. Vol. 74. P. 1068–1183.
- 2a. *Tubino R., Zerbi G.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. P. 3099–4004.
3. *Pedersen B.* // Acta chem. scand. 1963. Vol. 22. P. 444–452.
4. *Waugh J.S., Hamphry J.B., Jost D.M.* // J. Phys. Chem. 1953. Vol. 57. P. 486–490.
5. *Бокий Г.Б., Ходашева Т.С.* // Кристаллография. 1956. Т. 1, № 2. С. 197–205.
6. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В.* // ЖСХ. 1969. Т. 10. С. 240–246.
7. *Pake G.E.* // J. Chem. Phys. 1948. Vol. 46. P. 327–336.
8. *El-Saffar Z.M.* // Acta crystallogr. B. 1968. Vol. 24. P. 1131–1140.
9. *Блици Р., Жекш Б.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М.: Мир, 1975. 400 с.
10. *Wainwright C., Cook A.J., Hopkins E.E.* // J. Less-Common Metals. 1964. Vol. 6. P. 362–374.
11. *Albrecht W.M., Goode W.D., Mallett M.W.* // J. Electrochem. Soc. 1959. Vol. 106. P. 981–986.
12. *Edwards R.K., Veleckis E.* // XIII Nat. Meet. Amer. Chem. Soc. N.Y., 1960. Sept.
13. *Nakamura K.* // Bul. Chem. Soc. Jap. 1973. Vol. 46. P. 2028–2034.
14. *Walter R.J., Chandler W.T.* // Trans. AIME. 1965. Vol. 233. P. 762.
15. *Zamir D., Cotts R.M.* // Phys. Rev. 1964. Vol. 134. P. A666–A675.
16. *Соменков В.А., Гурская А.В., Земляков М.Г. и др.* // ФТТ. 1968. Т. 10. С. 2697–2703.
17. *Соменков В.А., Петрунин В.Ф., Шильштейн С.Ш., Чертков А.А.* // Кристаллография. 1969. Т. 14, № 3. С. 617–628.
18. *Wait T.R., Wallace W.E., Craig R.S.* // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 23. P. 634.
19. *Чернопленков Н.А., Земляков М.Г., Соменко В.А., Чертков А.А.* // ФТТ. 1965. Т. 11. С. 2894–2901.
20. *Pederson B., Slotfeldt-Ellingsen D.* // J. Less-Common Metals. 1971. Vol. 23. P. 223–227.
21. *Lewis F.A.* The palladium-hydrogen system. L.: Acad. press, 1967. 348 p.
22. *Roberts B.W.* // Phys. Rev. 1955. Vol. 100. P. 1257.
23. *Arons R.R., Bohn H.G., Lütgemeier H.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1974. Vol. 35. P. 207–214.
24. *Lütgemeier H., Bohn H.G., Arons R.R.* // J. Magn. Reson. 1972. Vol. 8. P. 80–86.
25. *Schreiber D.S., Cotts R.M.* // Phys. Rev. 1963. Vol. 131. P. 1118–1120.
26. *Металловедение. Физикохимия и металлофизика сверхпроводников.* М.: Наука, 1967. 188 с.
27. *Кашаев Р.С.* Ядерная магнитная релаксация в гидридах переходных металлов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань, 1978. 24 с.
28. *Alefeld G.* // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1972. Bd. 76. S. 355–359.
29. *Петрунин В.Ф., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш., Чертков А.А.* // Кристаллография. 1970. Т. 15, № 1. С. 171–173.
30. *MacChesney J.B., Guggenheim H.J.* // J. Phys. and Chem. Solids. 1969. Vol. 30. P. 225.
31. *Brückner W., Gerlach U., Thuss B.* // Phys. status solidi. A. 1977. Vol. 40. P. K131–K134.
32. *Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А.* Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
33. *Reyes J.M., Segel S.L., Sayer M.* // Canad. J. Phys. 1976. Vol. 54. P. 1–8.
34. *Дмитриев А.В., Петров А.Г., Плетнев Р.Н. и др.* // Дефекты и массоперенос в твердофазных соединениях переходных металлов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. С. 120–124.
35. *Золотухина Л.В., Плетнев Р.Н., Фотиев А.А., Капусткин В.К.* // ЖНХ. 1978. Т. 23. С. 27–30.
36. *Золотухина Л.В., Фотиев А.А., Плетнев Р.Н., Капусткин В.К.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. С. 2220–2223.
37. *Плетнев Р.Н., Фотиев А.А., Золотухина Л.В., Капусткин В.К.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241, № 4. С. 873–877.
38. *Marezio M., McWhan D.B., Remeika J.P., Dernier P.D.* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 2541–2551.

39. Galy J., Casalot A., Darriet J., Hagenmuller P. // Bull. Soc. chim. France. 1967. Vol. 1, P. 227–232.
40. Neungancar R.R., Roy R. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1977. Vol. 39. P. 787–793.
41. Канусткин В.К., Фотиев А.А., Плетнев Р.Н., Золотухина Л.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. С. 2065–2069.
42. Rubinstein M. // Solid State Commun. 1970. Vol. 8. P. 1469–1472.
43. Pollert E., Villeneuve G., Menil F., Hagenmuller P. // Mater. Res. Bull. 1976. Vol. 11, P. 159–162.
44. Плетнев Р.Н., Фотиев А.А., Слепухин А.К., Волков В.Л. // ЖФХ. 1975. Т. 49, С. 2717–2718.
45. Волков В.Л., Слепухин А.К., Плетнев Р.Н., Фотиев А.А. // ЖНХ. 1977. Т. 22, С. 906–909.
46. Бондаренко В.С., Габуда С.П., Мальчиков Г.Д., Шестаков Н.А. // Радиоспектроскопия твердого тела. Красноярск, 1976. С. 115–122.
47. Макагун В.Н. Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника, 1985. 247 с.
48. Безруков И.Я., Плетнев Р.Н., Дикая В.И. // Исследование строения и свойств оксидных соединений. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 44–46.
49. Спицын В.И., Михайленко И.Е., Чуваев В.Ф., Воронин Ю.В. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212, № 4. С. 922–924.
50. Борщ А.Н., Дорохов Ю.Г., Мохосоев М.В. // ЖНХ. 1974. Т. 19. С. 1751–1755.
51. Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клецес Д.Г. и др. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука, 1986. 158 с.

## Глава 3

### МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

#### 3.1. УСРЕДНЕНИЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ РЕОРИЕНТАЦИИ

Рассмотрим реориентацию системы из двух ядер вокруг некоторой оси. На рис. 3.1  $\vec{r}_{jk}$  — вектор, соединяющий ядра  $j$  и  $k$ . Он расположен под углом  $\theta_{jk}$  к направлению магнитного поля  $H_0$ ;  $ON$  — ось реориентации, которая образует угол  $\theta'$  с  $H_0$  и угол  $\gamma_{jk}$  с вектором  $\vec{r}_{jk}$ . Если, например, направление  $ON$  является осью третьего порядка, то система имеет три равновесные конфигурации, в которых положения проекции вектора  $\vec{r}_{jk}$  на плоскость, перпендикулярную оси  $ON$ , составляют между собой углы  $120^\circ$ . Считается, что система колеблется с частотой  $\nu_0$  около равновесных положений и может совершать случайные во времени переходы между этими положениями со средней корреляционной частотой, зависящей от температуры:

$$\nu_c = \nu_0 \exp(-U_0/kT), \quad (3.1)$$

где  $U_0$  — высота ограничивающего движение барьера.

Полагая, что время перехода между равновесными положениями мало по сравнению с временем пребывания системы в каждом из них, движение характеризуют также временем корреляции  $\tau_c = 1/\nu_c$ :

$$\tau_c = \tau_0 \exp(U_0/kT), \quad (3.2)$$

которое примерно равно среднему времени пребывания системы в одной из равновесных конфигураций.

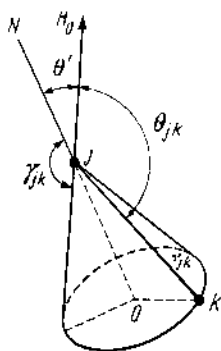


Рис. 3.1. Схема реориентации двухспиновой системы вокруг фиксированной оси

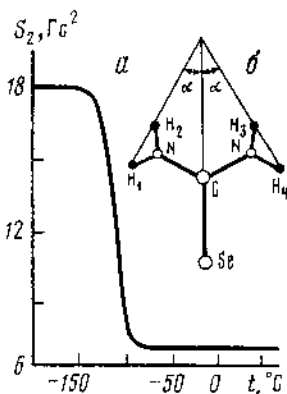


Рис. 3.2. Температурная зависимость  $S_2$  (а) и схема строения молекулы селеномочевой (б)

Движение спинов с достаточно большой частотой, сравнимой с шириной линии в жесткой решетке,

$$\nu_c \geq \Delta\nu \quad (3.3)$$

приводит к усреднению локальных магнитных полей и к сужению спектра [1]. Установлено [2], что реориентация с достаточно большой частотой для случая, когда  $ON$  является осью третьего или более высокого порядка, с точки зрения спектра ЯМР эквивалентна свободному вращению вектора  $r_{jk}$  вокруг такой оси. При этом спектр, как и для случая жесткой решетки, состоит из двух линий, но расстояние между ними теперь определяется формулой

$$\Delta H = \frac{3}{2} \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta' - 1) (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1). \quad (3.4)$$

При  $\gamma_{jk} = \pi/2$ , т.е. когда ось реориентации перпендикулярна межъядерному вектору

$$\Delta H = \frac{3}{2} \mu r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta' - 1), \quad (3.5)$$

спектр состоит из двух линий, максимальное расстояние между ними равно половине этого расстояния для жесткой системы. Для второго момента поликристалла, состоящего из однотипных ядер, можно получить выражение [3]

$$S_2^p = \frac{3}{2} \mu_0 I(I+1) \gamma^2 \hbar^2 (1/m) \sum_{j=1}^m \sum_k (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1)^2 r_{jk}^{-6}. \quad (3.6)$$

Таким образом, по сравнению с выражением для жесткой решетки каждый член формулы (3.6) для второго момента одинаковых ядер умножается на величину

$$\frac{1}{4} (3 \cos^2 \gamma_{jk} - 1)^2. \quad (3.7)$$

Из этого выражения видно, что при быстрой реориентации вокруг одной оси для часто встречающегося случая  $\gamma_{jk} = \pi/2$  значение  $S_2$  уменьшается в 4 раза.

Выражение (3.6) может быть использовано только для подсчета внутри-молекулярной части второго момента (т.е. для той его части, которая определяется взаимодействием ядер внутри вращающихся групп). Сравнительно сложные выражения для подсчета межмолекулярной части  $S_2^p$ , связанной с взаимодействием между подвижными и неподвижными ядрами, получены в [4] и для общего случая — в [5]. Если молекула или группа ядер вращается изотропно, то внутримолекулярная часть  $S_2^p$  обращается в нуль, а межмолекулярная будет определяться расстоянием между центрами тяжести вращающихся групп [6].

Строго говоря, второй момент спектра поглощения является "интегралом движения", поэтому он не должен меняться при наличии подвижности в решетке. При быстрой реориентации [7, 8] спектр ЯМР распадается на ряд компонент — центральную и боковые, убывающие по интенсивности по мере удаления от центра и отстоящие от него на  $2n\omega_r$ , где  $\omega_r$  — частота реориентации,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Центральная часть спектра может сужаться, но так, что суммарный второй момент всего спектра остается неизменным.

При  $\omega_r \gg \Delta\omega$  ( $\Delta\omega$  — ширина центральной части интенсивность боковых полос ничтожно мала и эксперимент дает второй момент центральной части спектра  $S_2^p$ . Если  $\omega_r$  и  $\Delta\omega$  — величины одного порядка, то боковые полосы могут частично наблюдаться, при этом их вклад во второй момент будет зависеть от чувствительности аппаратуры. Следовательно, в данной области надежнее пользоваться в качестве характеристики спектра не вторым моментом, а шириной линии. С учетом этой оговорки можно использовать формулу Гутковского—Пейка [2] для определения температурной зависимости частоты корреляции  $\nu_c$  и высоты потенциального барьера  $U_0$  для реориентации, заменив второй момент квадратом ширины линии (например, квадратом расстояния между максимумами производной):

$$\Delta H_T^2 = (\Delta H_{ж}^2 - \Delta H_p^2) \frac{2}{\pi} \arctg \left[ \frac{\gamma \Delta H_T}{2\pi \nu_{сТ}} \exp \left( \frac{U_0}{kT} \right) \right] + \Delta H_p^2. \quad (3.8)$$

Здесь индексы "ж" и "р" относятся к жесткой решетке и интенсивной реориентации,  $\Delta H_T$  и  $\nu_{сТ}$  — ширина линии и корреляционная частота для температуры  $T$ , лежащей в пределах перехода. В работе [9] показано, что с сопоставимой с (3.8) точностью высота потенциального барьера может быть оценена при помощи простого соотношения  $U_0 \approx 155 T_n \text{ Дж/моль}$ , где  $T_n$  — температура середины перехода от широкой линии к узкой.

### 3.2. РЕОРИЕНТАЦИЯ ВОКРУГ ОСИ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Влияние реориентации вокруг оси второго порядка на спектры ЯМР твердых тел было рассмотрено в работе [10]. В молекуле селеномочевинны  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ , все атомы которой лежат в одной плоскости, имеется ось второго порядка, проходящая через атомы SeC (рис. 3.2). Межпротонные векторы  $(H_1, H_2)$  и  $(H_3, H_4)$  составляют с этой осью углы  $\alpha$  (около  $30^\circ$ ).

Рассмотрим для наглядности случай, когда магнитное поле  $H_0$  в начале

ный момент направлено вдоль вектора  $(\vec{N}_1, \vec{N}_2)$ . В этом случае локальные поля будут равны

$$h_{12} = \pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) = \pm 3 \mu r^{-3}, \quad (3.9)$$

а для вектора  $(N_3, N_4)$

$$h_{34} = \pm \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 60^\circ - 1) = \mp \frac{3}{8} \mu r^{-3}.$$

При достаточно низких температурах, когда решетка является жесткой, т.е. выполняется условие  $\nu_c \ll \Delta \nu$ , спектр состоит из четырех линий — двух дублетов Пейка с расстояниями внутри каждого дублета

$$\Delta H' = 2h_{12} = 6 \mu r^{-3} \quad \text{и} \quad \Delta H'' = 2h_{34} = \frac{3}{4} \mu r^{-3}. \quad (3.10)$$

С повышением температуры частота реориентационных прыжков  $\nu_c$  молекулы  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$  вокруг оси второго порядка в соответствии с (3.10) увеличивается. Если она становится больше, чем ширина линии для жесткой решетки (примерно  $10^4$  Гц), то, пренебрегая временем перехода (около  $10^{-12}$  с), можно записать локальное поле на протонах как среднее для двух равновесных положений молекулы:

$$\langle h \rangle = \frac{1}{2}(h_{12} + h_{34}) = \frac{1}{2}(\pm 3 \mu r^{-3} \mp \frac{3}{8} \mu r^{-3}) = \pm \frac{21}{16} \mu r^{-3}. \quad (3.11)$$

Таким образом, для данного случая спектр будет состоять из одного дублета с расстоянием между компонентами

$$\Delta H = 2 \langle h \rangle = \frac{21}{8} \mu r^{-3}. \quad (3.12)$$

Этот пример наглядно показывает, что реориентация может приводить к существенному сужению и изменению спектра ЯМР.

В работе [10] были получены формулы для угловой зависимости расщепления  $\Delta H$  при произвольной ориентации  $H_0$ , выражения, описывающие форму спектра порошка, а также формулы для вторых моментов. Для поликристаллического образца при реориентации вокруг оси второго порядка

$$S_2^p / S_2^{*p} = \frac{1}{4}(3 \cos^2 2\alpha + 1), \quad (3.13)$$

где  $S_2^p$  и  $S_2^{*p}$  — вторые моменты для жесткой решетки и для реориентирующихся молекул. На рис. 3.2 приведена температурная зависимость  $S_2$  для селеномочевины  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$  [10]. Пользуясь им и формулой (3.13), можно найти, что угол  $\alpha \approx 30^\circ$ .

### 3.3. МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Предположим, что в кристалле имеет место диффузия молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Это предположение находится в соответствии с такими хорошо известными фактами, как дегидратация и регидратация, которые в своей основе предполагают наличие эффективного механизма диффузии молекул воды сквозь решетку кристалла. При этом усреднение по времени локального поля будет сводиться к нахождению среднего значения  $\langle h \rangle$  для ансамбля молекул в соответствии с их положениями и ориентациями  $p$ - $p$ -векторов в жесткой решетке кристалла.

Локальное магнитное поле, действующее на протоны  $\text{H}_2\text{O}$ , складывается из

суммы внутримолекулярной и межмолекулярной частей  $h^B$  и  $h^M$ :

$$h = h^B + h^M = \pm^3/2 \mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta_i - 1) + \sum_{j=1}^{2N-2} [\pm^3/2 \mu R_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)], \quad (3.14)$$

где  $\theta_i$  — угол между  $p$ - $p$ -вектором  $i$ -й молекулы воды и  $H_0$ ;  $R_{ij}$  — расстояние от данного протона до протона другой молекулы воды;  $\theta_{ij}$  — угол между  $R_{ij}$  и  $H_0$ ,  $N$  — полное число молекул воды. Поскольку  $r \approx 0,16$  нм, а  $R \geq 0,28$  нм, для молекул воды всегда  $h^B$  примерно на порядок больше, чем  $h^M$ . Таким образом, доминирующее влияние на  $h$  в (3.14) оказывает первый член, приводящий к расщеплению спектра на две компоненты с  $\Delta H = 2h$ . Второй член обуславливает уширение этих компонент.

В общем случае движение молекул воды, участвующих в диффузии, можно представить как совокупность параллельных переносов между фиксированными в решетке узлами и поворотов из одной фиксированной ориентации в одном узле к другой фиксированной ориентации в другом узле.

Рассмотрим влияние диффузии на  $h^B$ . Параллельный перенос не меняет величин  $r$  и  $\theta_i$ , поэтому здесь следует учитывать лишь повороты. Если  $p$ - $p$ -вектор молекул воды в процессе диффузии принимает  $m$  допустимых по структуре положений, каждое из которых характеризуется относительным весом  $p_i$ , то при этом среднее значение внутримолекулярной части локального поля будет равно

$$\langle h^B \rangle = \sum_{i=1}^m p_i h_i = \pm^3/2 \mu r^{-3} \sum_{i=1}^m p_i (3 \cos^2 \theta_i - 1), \quad (3.15)$$

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1.$$

Вычисление  $\langle h^B \rangle$  сводится к расчету влияния совокупности возможных поворотов молекул на спектр ЯМР, как и в случае реориентации (заторможенного вращения) в твердых телах.

Важно отметить, что  $\langle h \rangle$  непосредственно связано с  $\theta_i$  и  $p_i$ , которые могут быть найдены из спектров ЯМР ниже температуры перехода. При достаточно низкой температуре, когда диффузия идет слишком медленно, для того чтобы имело место усреднение по времени локальных полей, каждое из допустимых положений молекулы  $H_2O$  дает свой дублет. Относительные интенсивности и угловые зависимости этих дублетов могут быть легко определены экспериментально.

Следовательно, на основании экспериментальных данных о спектрах ЯМР ниже температуры перехода может быть теоретически рассчитана по формуле (3.15) угловая зависимость дублетных расщеплений спектров при наличии молекулярной диффузии. Совпадение полученной теоретической зависимости с измеренной на опыте выше температуры перехода может служить одним из доказательств правильности выбранной интерпретации.

Для проверки этого вывода нами были детально изучены спектры ЯМР ряда кристаллов, содержащих молекулы воды.



### 3.4. ЗАВИСИМОСТЬ УСРЕДНЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЛОКАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ОТ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛА И ОТ ХАРАКТЕРА ВНУТРЕННЕГО ДВИЖЕНИЯ

Выражение (3.15) представляет в общем виде взаимосвязь усредненно-го значения локального магнитного поля со структурными параметрами  $p_i$ ,  $r_i$ ,  $\theta_i$ . Для выяснения зависимости усредненных значений локальных магнитных полей от симметрии кристалла и механизма внутреннего движения вычислим сумму (3.15) для общего случая диффузии молекул воды в кристалле [11], проведя расчет с помощью тензора диполь-дипольного взаимодействия [12]. Преобразуя компоненту  $D_{zz}$  тензора диполь-дипольного взаимодействия [12], можно получить выражение для ориентационной зависимости дублетного расщепления  $\Delta H$  в общем случае, когда направление магнитного поля произвольно и задано направляющими косинусами  $h_x, h_y, h_z$ :

$$\Delta H = Wh_k D_{kl} h_l, \quad (3.16)$$

где  $W = \frac{3}{2} \gamma \hbar$ . Каждому  $i$ -му положению молекулы воды в кристалле (за исключением молекул, связанных трансляцией или инверсией) соответствует свой тензор  $D_{kl}^i$ , причем тензоры, соответствующие структурно-эквивалентным молекулам, переводятся друг в друга преобразованием симметрии.

Компоненты тензора  $D_{kl}$ , определяемые взаимным расположением протонов, могут быть выражены через дублетные расщепления  $\Delta H$ , измеряемые экспериментально. На основе решения системы уравнений вида (3.16) для шести определенных ориентаций вектора  $\vec{H}$  получим

$$D_{kl} = \frac{1}{2} W [\Delta H_{kl} - \frac{1}{2} (\Delta H_{kk} + \Delta H_{ll}) (1 - \delta_{kl})],$$

где  $\Delta H_{kk}$  — величина расщепления при направлении  $H$  вдоль координационной оси  $k$ ;  $\Delta H_{kl}$  — величина  $\Delta H$ , соответствующая вектору  $H$ , лежащему в плоскости  $(k, l)$  под одинаковыми углами к осям  $k, l$ . При различных ориентациях величина  $\Delta H$  может иметь разные знаки.

В процессе диффузии, как отмечалось выше, когда молекула воды последовательно занимает  $m$  допустимых мест локализации (каждое с вероятностью  $p_i$ ) в течение времени, много меньшего, чем время спиновой релаксации, локальные поля на протонах усредняются по всем  $m$ -положениям, что приводит к замене нескольких дублетов в спектре ЯМР на один с расщеплением

$$\Delta H = Wh_k \bar{D}_{kl} h_l, \quad (3.17)$$

где

$$\bar{D}_{kl} = \sum_{i=1}^m P_i D_{kl}^i \quad (3.18)$$

— усредненный тензор второго ранга, а весовые множители удовлетворяют условию  $\sum_{i=1}^m P_i = 1$ .

Тензоры  $D_{kl}^i$  предварительно должны быть усреднены по колебательно-му движению молекул, как показано в [13]. Тензор  $\bar{D}_{kl}$  должен отражать симметрию взаимного расположения фиксированных позиций, последовательно занимаемых протон-протонным вектором при диффузии, что налагает на него определенные ограничения.

Если фиксированные положения протон-протонного вектора связаны элементами симметрии одной из низших сингоний (триклинной, моноклинной, ромбической), тензор  $\bar{D}_{kl}$  является трехосным и в системе его главных осей ориентационная зависимость дублетного расщепления имеет вид

$$\Delta H = \frac{1}{2} W [(\bar{D}_{xx} - \bar{D}_{yy}) \sin^2 \theta \cos 2\varphi + \bar{D}_{zz} (3 \cos^2 \theta - 1)], \quad (3.19)$$

где  $\theta, \varphi$  — сферические координаты направления  $h$ .

Действительно, направляющие косинусы магнитного поля в декартовой системе координат  $x, y, z$  связаны с углами  $\theta$  и  $\varphi$ , задающими направление  $H$  в сферической системе соотношениями

$$h_x = \sin \theta \cos \varphi; \quad h_y = \sin \theta \sin \varphi; \quad h_z = \cos \theta. \quad (3.20)$$

На основании (3.17) в системе главных осей имеем

$$\begin{aligned} \Delta H &= W h_k \bar{D}_{kl} h_l = W [h_x^2 \bar{D}_{xx} + h_y^2 \bar{D}_{yy} + h_z^2 \bar{D}_{zz}] = \\ &= W \{ \bar{D}_{xx} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \bar{D}_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \bar{D}_{zz} \cos^2 \theta \} = \\ &= \frac{1}{2} W \{ \bar{D}_{xx} (1 + \cos 2\varphi) \sin^2 \theta + \bar{D}_{yy} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \bar{D}_{zz} \cos^2 \theta \}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Проводя простые алгебраические преобразования и учитывая, что  $\text{Sp} \bar{D}_{kl} = 0$ , т.е. в системе главных осей  $\bar{D}_{xx} + \bar{D}_{yy} + \bar{D}_{zz} = 0$ , получим выражение (3.19). Тензор  $\bar{D}_{kl}$  аксиально-симметричен, если симметрия соответствует средней сингонии (тригональной, тетрагональной, гексагональной). При этом  $\bar{D}_{xx} = \bar{D}_{yy}$  и согласно (3.19)

$$\Delta H = \frac{1}{2} W \bar{D}_{xx} (3 \cos^2 \theta - 1). \quad (3.22)$$

В случае кубической системы тензор вырождается в нуль, что приводит к одиночной линии в спектре ЯМР для любой ориентации магнитного поля.

Отметим, что использованный подход удобно применять в тех случаях, когда необходимо производить усреднение локального поля, в частности при рассмотрении процесса реориентации молекул в кристаллах. Формула (3.19) совпадает с предложенной в работе [10] для реориентации вокруг оси второго порядка, а (3.22) — формулой Гутовского и Пейка [2] для случая оси  $n$ -го порядка ( $n > 2$ ).

Действительно, если выбрать за ось реориентации ось  $z$  и обозначить угол между этой осью и направлением  $H$  через  $\theta$ , а угол между  $i$ -м  $p$ - $p$ -вектором и этой же осью через  $\gamma_i$ , то  $D_{zz}$  для каждого из находящихся в покое  $p$ - $p$ -векторов запишется в виде

$$\bar{D}_{zz}^i = r^{-3} (1 - 3R_z^i R_z^i) = r^{-3} (1 - 3 \cos^2 \gamma_i). \quad (3.23)$$

Ясно, что при реориентации вокруг оси  $ON$  усреднение по формуле (3.18), поскольку все  $p_i$  и все  $D_{zz}^i$  одинаковы, дает

$$\bar{D}_{zz} = r^{-3} (1 - 3 \cos^2 \gamma_i). \quad (3.24)$$

Подставляя (3.24) в (3.22) и учитывая, что  $W^{(3/2)}\gamma\hbar = -3\mu$  (для  $I = 1/2$ ), получим

$$\Delta H = \frac{3}{2} \mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) (3 \cos^2 \gamma_I - 1), \quad (3.25)$$

что совпадает с формулой Гутовского–Пейка (3.4), приведенной ранее без вывода.

Во многих случаях занимаемые в процессе диффузии положения протон-протонных векторов связаны всеми элементами симметрии кристалла. Возможны ситуации, когда такая взаимосвязь отсутствует, если, например, между некоторыми положениями, связанными элементами симметрии, имеется очень высокий потенциальный барьер. Таким образом, экспериментальное определение характера угловой зависимости  $\Delta H$  существенно для выяснения путей, по которым идет диффузия. С другой стороны, опытные значения коэффициентов  $\bar{D}_{zz}$  и  $(\bar{D}_{yy} - \bar{D}_{xx})$  также несут важную информацию о расположении молекул в местах их локализации, равно как и об амплитуде колебательного движения.

### 3.5. УСРЕДНЕНИЕ ТЕНЗОРА ЭКРАНИРОВАНИЯ И АНИЗОТРОПНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ВСПЕДСТВИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ

Возможные положения ядра в решетке могут характеризоваться как различной ориентацией главных осей тензора, так и различным значением  $\delta_{zz}$  и  $\eta$ . Если ядро перемещается между этими положениями (с частотой, большей ширины линии ЯМР), на него будет действовать усредненный по различным положениям тензор экранирования

$$\bar{\sigma}_{ij} = \sum_k p_k \sigma_{ij}^k, \quad (3.26)$$

где  $p_k$  — вероятность занятия  $k$ -го положения, характеризуемого тензором  $\sigma_{ij}^k$ .

При реориентации молекул вокруг их осей симметрии возможные положения различаются лишь ориентацией их главных осей. Усреднение (3.26) можно провести, исходя из эквивалентности такой реориентации и свободного вращения.

При проведении расчетов удобно воспользоваться тригонометрическим представлением константы экранирования. В координатной системе главных осей константа экранирования определяется углом  $\theta$  между  $\vec{H}_0$  и осью  $z$  и углом  $\varphi$  между проекцией  $\vec{H}_0$  на плоскость  $xu$  и осью  $x$ :

$$\Delta\sigma(\theta, \varphi) = \frac{\Delta\sigma_{zz}}{2} [(3 \cos^2 \theta - 1) + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi], \quad (3.27)$$

что совпадает с угловой зависимостью радиус-вектора поверхности второго порядка. Главные компоненты тензора экранирования определяются при следующих значениях  $\theta$  и  $\varphi$ :

$$\Delta\sigma_{zz} = \Delta\sigma(0^\circ, \varphi); \quad \Delta\sigma_{xx} = \Delta\sigma(90^\circ, 0^\circ); \quad \Delta\sigma_{yy} = \Delta\sigma(90^\circ, 90^\circ).$$

Для удобства применения теоремы сложения полиномов Лежандра для усреднения (3.26) проведем тождественное преобразование второго слагае-

мого в уравнении (3.27):

$$\sin^2 \theta \cos 2\varphi = \frac{1}{3} [2(3\cos^2 \theta_x - 1) + (3\cos^2 \theta - 1)], \quad (3.28)$$

где  $\theta_x$  — угол между осью  $x$  и  $\vec{H}_0$ . Из теоремы сложения имеем при реориентации

$$\begin{aligned} \overline{(3\cos^2 \theta - 1)} &= \frac{1}{2} (3\cos^2 \beta - 1) (3\cos^2 \gamma - 1), \\ \overline{(3\cos^2 \theta_x - 1)} &= \frac{1}{2} (3\cos^2 \beta_x - 1) (3\cos^2 \gamma - 1), \end{aligned} \quad (3.29)$$

где  $\beta$  и  $\beta_x$  — углы между осью реориентаций  $I$  и главными осями  $z$  и  $x$  тензора экранирования;  $\gamma$  — угол между осью реориентации и внешним магнитным полем.

Таким образом, подставляя выражения (3.29) и (3.28) в уравнение (3.27), находим значение  $\Delta\sigma$ :

$$\begin{aligned} \overline{\Delta\sigma(\gamma)} &= \frac{\Delta\sigma_{zz}}{4} A (3\cos^2 \gamma - 1), \\ A &= \frac{\Delta\sigma_{zz}}{4} [(3\cos^2 \beta - 1) + \frac{2}{3} \eta (3\cos^2 \beta_x - 1)] = \\ &= \frac{\Delta\sigma_{zz}}{4} [(3\cos^2 \beta - 1) + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha], \end{aligned} \quad (3.30)$$

где  $\alpha$  — угол между осью  $x$  и проекцией оси реориентации на плоскость  $xu$ . Следовательно, в результате реориентации молекулы вокруг оси  $n$ -го ( $n \geq 3$ ) порядка тензор экранирования всегда усредняется до максимально-симметричного.

### 3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТ ТЕНЗОРА ЭКРАНИРОВАНИЯ ПРИ НАЛИЧИИ ВНУТРЕННЕЙ ПОДВИЖНОСТИ

При расположении рассматриваемых ядер в плоскости симметрии молекул возможные значения углов  $\beta$  и  $\alpha$  ограничиваются  $0$  и  $90^\circ$  (например,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$  и др.).

В этом случае коэффициенты в формуле (3.30) упрощаются до следующих величин:

$$2A = \begin{cases} \Delta\sigma_{zz}, & \text{если } \beta = 0^\circ (I \parallel z), \\ \Delta\sigma_{xx}, & \text{если } \beta = 90^\circ, \alpha = 0^\circ (I \parallel x), \\ \Delta\sigma_{yy}, & \text{если } \beta = 90^\circ, \alpha = 90^\circ (I \parallel y). \end{cases} \quad (3.31)$$

При  $\eta = 0$  и  $\beta = 90^\circ$  можно наблюдать эффект инверсии анизотропии магнитного экранирования при реориентации

$$\begin{aligned} \Delta\sigma(\theta) &= (\Delta\sigma_{zz}/2) (3\cos^2 \theta - 1), \\ \overline{\Delta\sigma(\gamma)} &= -(\Delta\sigma_{zz}/4) (3\cos^2 \gamma - 1), \end{aligned}$$

закрывающийся в изменении знака наибольшей составляющей  $\Delta\delta_{zz}$ . Для спектра ЯМР порошка эффект инверсии наглядно проявляется в изменении характера асимметрии спектра ЯМР при реориентации.

При определении всех компонент тензора экранирования из эксперимента на поликристаллах основным измеряемым параметром является второй момент  $S_2$ , состоящий из дипольного слагаемого  $S_{2D}$  и пропорционального квадрату напряженности поля слагаемого  $S_{2H}$ :

$$S_2 = S_{2D} + S_{2H} = S_{2D} + KH^2.$$

Константа  $K$  в общем случае определяется параметрами тензора экранирования

$$K = \frac{1}{15} \Delta\sigma_{zz}^2 (3 + \eta^2) = \frac{4}{15} [(\Delta\sigma_{zz} - \Delta\sigma_{xx})^2 + (\Delta\sigma_{yy} - \Delta\sigma_{xx})(\Delta\sigma_{yy} - \Delta\sigma_{zz})]. \quad (3.32)$$

При наличии реориентации тензор экранирования аксиален, т.е.  $\eta = 0$ , а его наибольшая ось  $\Delta\delta^P$  равна  $2A$ , поэтому

$$K^P = \frac{4}{5} A^2. \quad (3.33)$$

Подставляя в выражение (3.33) возможные значения из уравнения (3.31), можно рассчитать отношение зависящих от поля слагаемых  $S_2$ :

$$\frac{K^P}{K} = \frac{S_{2H}^P}{S_{2H}} = \frac{\frac{4}{5} A^2}{\frac{1}{15} \Delta\sigma_{zz}^2 (3 + \eta^2)} = \begin{cases} \frac{3}{3 + \eta^2}, & \text{если } I \parallel z, \\ \frac{3}{3 + \eta^2} \left( \frac{1 - \eta}{2} \right)^2, & \text{если } I \parallel x, \\ \frac{3}{3 + \eta^2} \left( \frac{1 + \eta}{2} \right)^2, & \text{если } I \parallel y. \end{cases}$$

Если измеренное отношение  $K^P/K$  оказывается в пределах от 1 до 0,75, то реориентации  $I \parallel \Delta\sigma_{zz}$ , если  $0,75 \geq K^P/K \geq 0,25$ , то  $I \parallel \Delta\sigma_{yy}$  и  $I \parallel \Delta\sigma_{xx}$ , если  $0,25 \geq K^P/K \geq 0$ .

Таким образом, в рассматриваемом случае для определения компонент тензора экранирования необходимо измерить полевые зависимости  $S_2$  при наличии и в отсутствие реориентации.

Из значения  $K^P$  однозначно определяют значение одной из полуосей тензора экранирования, параллельной оси реориентации  $I$ . Из экспериментального значения  $K^P/K$  одновременно определяют тип оси, параллельной  $I$ , и параметр асимметрии  $\eta$ . Далее из системы уравнений

$$\Delta\sigma_{xx} + \Delta\sigma_{yy} + \Delta\sigma_{zz} = 0,$$

$$\Delta\sigma_{xx} - \Delta\sigma_{yy} - \eta\Delta\sigma_{zz} = 0$$

находят две другие неизвестные оси тензора экранирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R.V. // Phys. Rev. 1948. Vol. 73. P. 679-690.
2. Gutowsky H.S., Pake C.E. // J. Chem. Phys. 1950. Vol. 18. P. 162-169.
3. Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
4. Москалев В.В. // ФТТ. 1961. Т. 3. С. 3046-3051.

5. Andrew E.R., Eades R. // Proc. Roy. Soc. 1953. Vol. 216A. P. 398–404.
6. Дмитриева Л.В., Москалев В.В. // ФТТ. 1963. Т. 5. С. 2230–2235.
7. Andrew E.R., Newing R.A. // Proc. Phys. Soc. 1958. Vol. 72. P. 459–470.
8. Andrew E.R., Jenks C.I. // Proc. Phys. Soc. 1962. Vol. 80. P. 663–669.
9. Уо Дж., Федин Э.И. // ФТТ. 1962. Т. 4. С. 2223–2224.
10. Лундин А.Г., Габуда С.П. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 641–645.
11. Габуда С.П., Лундин А.Г. // ЖЭТФ. 1968. Т. 57. С. 1066–1071.
12. Сергеев Н.А., Фалалева О.В., Габуда С.П. // ФТТ. 1969. Т. 11. С. 2248–2251.
13. Габуда С.П., Ивлева Л.В., Лундин А.Г. // ЖСХ. 1970. Т. 10. С. 803–808.

## Глава 4

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАСТВОРОВ

#### 4.1. ЯМР в жидкой фазе

Методика исследования методом ЯМР и получаемая информация существенно зависят от агрегатного состояния веществ. Отличие ЯМР в жидкостях и газах от ЯМР в твердой фазе возникает из-за быстрого хаотического движения молекул, вследствие чего происходит усреднение компонент тензора химического сдвига, диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий; при этом спектры ЯМР существенно упрощаются по сравнению со спектрами твердого тела (с соответствующей потерей определенной информации), а линии ЯМР сужаются.

Возможности спектрального метода определяются концентрационной чувствительностью (минимальным количеством вещества, требуемого для получения информативного спектра) и специфичностью (способностью отдельно регистрировать определенные состояния вещества, молекул, атомов и т.д.). Специфичность не тождественна разрешающей способности метода, поскольку последняя в значительной мере зависит от уровня техники в данной области, в то время как первая характеризует ограничения, накладываемые на метод природными свойствами измеряемых величин. Для метода ЯМР показателем специфичности может служить отношение диапазона химических сдвигов данного ядра при разных его окружениях к типичной для этого ядра ширине линий ЯМР. Для разных ядер специфичность сильно различается, но и при самой низкой специфичности, как правило, наблюдаются ядра только одного изотопа. При очень узких линиях ЯМР специфичность ограничена разрешением прибора, однако для большей части магнитных ядер специфичность определяется естественной шириной линии ЯМР. Сужение линий увеличивает чувствительность метода и позволяет улавливать тонкие различия химического окружения и электронной структуры атомов. Изменение химического сдвига почти всех ядер (кроме ядер водорода, лития, бериллия) определяет парамагнитный вклад в экранирование.

При наличии в молекуле нескольких ядер с ненулевым спином между последними возникает косвенное спин-спиновое взаимодействие (ССВ),

приводящее к расщеплению линий ЯМР на мультиплеты. В том случае, когда спины взаимодействующих ядер антипараллельны, знак константы ССВ считают положительным, а при параллельности спинов — отрицательным. При взаимодействии ядер А и Х линия ЯМР ядра А расщепится на  $2I + 1$  компонент, где  $I$  — спин ядра Х. В зависимости от наличия ССВ и соотношения между разнесением линий от А и Х и константой ССВ (КССВ)  $J$  взаимодействующих ядер спектры ЯМР делят на спектры нулевого порядка (АХ-спектры), когда  $J$  меньше разнесения линий ЯМР, и спектры высших порядков (АВ-спектры), когда  $J$  одного порядка или превышает расстояние между линиями ЯМР в частотной шкале. В последнем случае определение ХС и  $J$  требует квантовомеханического анализа\*. В ЯМР неорганических соединений ядра имеют обычно большой диапазон ХС, что приводит к разнесениям линий ЯМР, большим, чем КССВ, особенно в высоких магнитных полях; это приводит к сравнительно редкому наблюдению спектров высших порядков в растворах неорганических веществ. Обычно наблюдают КССВ между разными ядрами. Величина  $J$  зависит от свойств связи, геометрии молекул и числа связей, через которые идет ССВ. Она дается формулой [3]

$$J = B\gamma_1\gamma_2 \sum_{ij} \frac{\psi_i \psi_j(\vec{r}_A) \psi_i \psi_j(\vec{r}_B)}{\epsilon_j - \epsilon_i},$$

где суммирование идет по всем молекулярным орбиталям,  $i$  — основные,  $j$  — возбужденные состояния,  $\epsilon_i$  и  $\epsilon_j$  — энергии молекулярных орбиталей,  $B$  — константа. Наиболее важными вкладками в величину  $J$ , как и для парамагнитного вклада в ХС, являются вклады от низколежащих возбужденных состояний, т.е. от состояний с небольшой энергией возбуждения. Если соседний атом имеет магнитные и немагнитные изотопы, спектр будет состоять из мультиплетов с наложенными на них одиночными линиями, с интенсивностями, соответствующими природному содержанию изотопов.

Времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$  определяют условия проведения ЯМР-эксперимента. Кроме того, они несут информацию о движении спинов и их взаимодействии. Релаксация спиновой системы в жидкости отличается от релаксации в твердом теле вследствие молекулярного движения. Качественно ее представляют как результат флуктуаций локальных магнитных полей, происходящих из-за модуляции различных взаимодействий (диполь-дипольного, косвенного спин-спинового, квадрупольного и др.) движением частиц. Для спин-решеточной релаксации (с временем  $T_1$ ) важны частотные компоненты спектра флуктуаций на частоте резонанса  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ , а для спин-спиновой (с временем  $T_2$ ) — компоненты с частотами  $\omega_0$  и низкочастотные компоненты ( $\omega_0 = 0$ ). Кроме того, и в  $T_1$ , и в  $T_2$  дают вклады компоненты спектра флуктуаций с частотой  $2\omega_0$ . Частица в жидкости мало меняет состояние своего движения между столкновениями, и поэтому среднее время между столкновениями называется временем корреляции движения  $\tau_c$ .

Для релаксации ядерных спинов в жидкости важную роль играют сле-

\* Подробнее об этом см. [1-4].

дующие взаимодействия: магнитное диполь-дипольное, электрическое квадрупольное, взаимодействие, вызванное анизотропией тензора экранирования, скалярное (типа Ферми) взаимодействие (ССВ), спин-вращательное взаимодействие.

Подробное изложение механизмов релаксации можно найти в [5, 6], а теория изложена в [1, 6, 7]. В общем случае влияние какого-то взаимодействия на релаксацию можно записать

$$T^{-1} \cong R = E_c^2 f(\tau_c),$$

где величина  $E_c$  характеризует силу конкретного взаимодействия. Когда в молекуле имеется несколько ядер с  $I = 1/2$  и большим магнитным моментом ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), преобладающим будет диполь-дипольное взаимодействие. Вклад в релаксацию также дает взаимодействие с магнитными моментами соседних молекул и ионов (межмолекулярный вклад), особенно значительный в случае парамагнитных частиц; например, протонную релаксацию многих органических жидкостей определяет парамагнитный молекулярный кислород, растворенный в них. Для внутримолекулярного вклада в релаксацию в двухспиновой системе можно получить [7]

$$R_1^{\text{внут}} = \frac{2\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{5r^6} \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right], \quad (4.1)$$

$$R_2^{\text{внут}} = \frac{\gamma^4 \hbar^2 (I+1)}{5r^6} \left[ 3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right]. \quad (4.2)$$

В невязких жидкостях (условие предельного сужения  $\omega_0 \tau_c \ll 1$ ) формулы (4.1), (4.2) упрощаются:

$$R_1 = R_2 = 2\gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \tau_c / r^6.$$

Заметим, что с ростом молекулярной массы, вязкости растворителя и магнитного поля условие предельного сужения выполняется труднее. Для межмолекулярного вклада в условиях предельного сужения  $\omega_0 \tau_c \ll 1$

$$(R_1^{\text{меж}})_{dd} = (R_2^{\text{меж}})_{dd} = \frac{4}{3} \pi \hbar^2 \gamma^4 I(I+1) \frac{N\tau_c}{a_0^3} \left( 1 + \frac{2a_0^2}{5D\tau_c} \right),$$

где  $N$  — число спинов в единице объема,  $a_0$  — радиус молекулы,  $D$  — коэффициент трансляционной диффузии (самодиффузии),  $\tau_c$  — время корреляции межмолекулярного взаимодействия. При разных спинах в тех же условиях

$$(R_1^{\text{меж}})_{dd} = \frac{2}{3} \pi \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) \frac{N_S \tau_c^{IS}}{a_{IS}^3} \left( 1 + \frac{2a_{IS}^2}{5D_{IS} \tau_c^{IS}} \right),$$

где  $N_S$  — число спинов в единице объема,  $a_{IS}$  — эффективное расстояние максимального сближения спинов  $I$  и  $S$ ,

$$\tau_c^{IS} = (\tau_c^I + \tau_c^S) / r_I D_{IS}; \quad D_{IS} = (D_I + D_S) / 2.$$

Релаксация электронного спина  $S$  учитывается как вклад во время корреляции  $\tau_c^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_S^{-1}$  для внутримолекулярного вклада и  $\tau_c^{-1} = \tau_D^{-1} + \tau_S^{-1}$  для межмолекулярного вклада, где  $\tau_R$  — время корреляции вращательного



движения,  $\tau_D$  – время корреляции трансляционного движения,  $\tau_S$  – время релаксации электронного спина  $S$ . Обычно  $\tau_R, \tau_D \ll \tau_S$ , но для некоторых парамагнитных ионов  $\tau_R, \tau_D$  может быть сравнимо с  $\tau_S$ . Межмолекулярный вклад важен при малом внутримолекулярном вкладе, а также при наличии парамагнитных примесей в растворе.

В неорганических жидкостях и растворах диполь-дипольное взаимодействие играет гораздо меньшую роль, чем в растворах органических веществ. Кроме того, большая часть ядер элементов имеет квадрупольный момент ( $I > 1/2$ ), поэтому релаксацию спиновой системы часто определяют квадрупольные взаимодействия. В случае предельного сужения  $\omega_0 \tau_c \ll 1$  [6]

$$R_1 = R_2 = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{e^2 q Q}{\hbar}\right)^2 \tau_c,$$

где  $\eta$  – параметр асимметрии,  $e^2 q Q / \hbar$  – константа квадрупольного взаимодействия,  $Q$  – квадрупольный момент,  $q$  – ГЭП на ядре. Разнообразие величин ГЭП и квадрупольных моментов у ядер в разных соединениях приводит к диапазону времен релаксации от долей микросекунд до десятков секунд. Поскольку для жесткой молекулы квадрупольное взаимодействие полностью внутримолекулярное, время релаксации является мерой вращательного движения и при независимом определении константы квадрупольного взаимодействия можно определить  $\tau_c$ . Картина существенно усложняется, когда ядро входит в состав лабильного комплекса, в подвижный фрагмент молекулы, а также при нарушении условия предельного сужения [6].

Вклад в релаксацию из-за анизотропии ХС можно оценить следующим образом. Эффективное магнитное поле, действующее на ядро,  $H = H_0(1 - \sigma)$ , где  $\sigma$  – тензор экранирования. В жидкости компоненты тензора  $\sigma_{kk}$  усредняются:

$$\sigma_0 = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}),$$

при этом процесс усреднения приводит к релаксации ядерного спина. При осесимметричном тензоре экранирования можно получить формулы [8]

$$R_1^\sigma = \frac{1}{15} \gamma^2 H_0^2 \langle \Delta \sigma \rangle^2 \left( \frac{2\tau_R}{1 + \omega_0^2 \tau_R^2} \right), \quad (4.3)$$

$$R_2^\sigma = \frac{1}{90} \gamma^2 H_0^2 \langle \Delta \sigma \rangle^2 \left( 8\tau_R + \frac{6\tau_R}{1 + \omega_0^2 \tau_R^2} \right), \quad (4.4)$$

упрощающиеся в условиях предельного сужения  $\omega_0 \tau_R \ll 1$ . Из (4.3), (4.4) видно, что вклад в релаксацию за счет анизотропии тензора экранирования растет с повышением магнитного поля  $H_0$  и при  $\omega_0 \tau_R \rightarrow 0$   $T_1/T_2 = 7/6$ . Этот вклад может быть значительным в релаксации тяжелых ядер.

Скалярная релаксация возникает только между разными спинами  $I$  и  $S$  и может быть как внутри-, так и межмолекулярной. Этот механизм релаксации возникает за счет ССВ. Роль спина может играть и неспаренный элект-

рон. Энергия взаимодействия определяется константой ССВ  $J$ , а в случае неспаренного электрона константой сверхтонкого взаимодействия  $A$ . Для скалярного механизма важны только флуктуации локального поля, вызываемые спином  $S$ . Они возникают или за счет переориентации спина (со временем релаксации  $\tau_S$ ), или за счет короткого времени жизни  $\tau_B$  в процессе химического обмена в лабильных комплексах (в этом случае константы  $A$  или  $J$  зависят от времени  $\tau_B$ ); временем корреляции в этих случаях будет величина

$$\tau_{Sc}^{-1} = \tau_S^{-1} + \tau_B^{-1}.$$

Скалярная релаксация, вызванная изменением во времени констант  $A$  или  $J$  ( $\tau_B < \tau_S$ ), называется скалярной релаксацией первого рода, а вызванная переориентацией спина  $S$  ( $\tau_S < \tau_B$ ) — скалярной релаксацией второго рода. Для реализации скалярного механизма релаксации необходимо, чтобы  $2\pi J\tau_c \ll 1$ ; естественно, что в этом случае расщепление на ядре  $S$  не наблюдается. Можно показать, что [7]

$$R_1^{sc} = \frac{2}{3} (2\pi J)^2 S(S+1) \frac{\tau_c}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2},$$

$$R_2^{sc} = \frac{1}{3} (2\pi J)^2 S(S+1) \left[ \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} \right],$$

при  $(\omega_I - \omega_S)\tau_c \gg 1$  вклад скалярной релаксации существует только в  $T_2$ , что приводит к  $T_1 > T_2$ . Вклад  $R_2^{sc}$  имеет максимум при  $(\omega_I - \omega_S)\tau_c = 1$ , а при увеличении или уменьшении  $\tau_c$   $R_2^{sc}$  уменьшается.

При вращении молекулы электроны и ядра создают магнитное поле, флуктуации которого приводят к спин-вращательной релаксации. Частота вращения молекулы  $\nu_R$  в  $J$ -м вращательном состоянии

$$\nu_R = hJ/4\pi^2 I_R,$$

где  $I_R$  — момент инерции молекулы; магнитный момент, создаваемый этим вращением, пропорционален частоте вращения. Для молекулы HCl за счет вращения создается поле на ядре  $^1\text{H}$  около 10 Э. Спин-вращательный вклад в релаксацию [4]

$$R_1^{SR} = \frac{(2\pi)^3 I_R kT}{\hbar^2} C_{SR}^2 \tau_j,$$

где  $C_{SR}^2 = 1/3 (2C_{\perp}^2 + C_{\parallel}^2)$ ,  $C_{SR}$  — усредненный тензор спин-вращательного взаимодействия,  $I_R$  — момент инерции молекулы. В качестве времени корреляции берут время  $\tau_j$ , которое молекула проводит в состоянии с определенным угловым моментом. Показано [9], что  $\tau_j$  связано с временем корреляции вращательного движения  $\tau_c$  соотношением

$$\tau_c \tau_j = I_R / 6kT.$$

Особенностью спин-вращательной релаксации является противоположная другим механизмам зависимость от  $\tau_c$ . Данный механизм релаксации может быть существенным для небольших молекул и для ядер, имеющих большой диапазон ХС, поскольку распределение электронов, приводящее к большому диапазону ХС, способствует и сильному спин-вращательному взаимодействию [10].

Широкое применение метода ЯМР в неорганической химии на иных, чем  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$ , ядрах стало возможным при развитии импульсных методов ЯМР с фурье-преобразованием сигнала. Использование в этих методах удобного для накопления сигнала спада свободной индукции (ССИ) позволило резко повысить чувствительность метода и перейти к измерениям на ядрах большей части элементов при обычных для химиков концентрациях растворов. Новые возможности метода появились при использовании высоких полей сверхпроводящих магнитов (криомагнитов). Поэтому описанные здесь особенности в первую очередь касаются экспериментов, выполняемых на импульсных спектрометрах с криомагнитами. Подробнее особенности ЯМР в жидкостях описаны в [11].

## 4.2. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЯДЕР НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 4.2.1. Водород, щелочные и щелочноземельные металлы

Неорганическая химия водорода, щелочных и щелочноземельных металлов имеет много общего, что отражается и в ЯМР этих элементов. Важной характеристикой данных элементов является химическое поведение их ионов в водной среде. ЯМР этих ионов имеет общие черты. Некоторые свойства магнитных ядер указанных элементов приведены в табл. 4.1. Как видно из таблицы, многие элементы характеризуются большим природным содержанием изотопов. Все рассматриваемые ядра, кроме  $^1\text{H}$ , имеют спин больше  $1/2$  и квадрупольный момент. Поэтому в ЯМР  $^1\text{H}$  (ПМР) чаще более информативны спектры, а в ЯМР остальных ядер — ЯМ-релаксация. Почти все щелочные металлы представлены "сильными" магнитными ядрами, в то время как у щелочноземельных металлов только одно "сильное" ядро —  $^9\text{Be}$ . Для элементов  $\text{H}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  магнитное ядро можно использовать в качестве изотопной метки, поскольку можно создать отличный от природного стабильный изотопный состав. Особые возможности в этом смысле у водорода, у которого примесь тяжелых изотопов мала; в то же время дейтерий доступен в виде большого набора соединений, что позволяет легко варьировать изотопный состав. Сильное различие в гиромагнитных отношениях, наличие у дейтерия малого квадрупольного момента и отсутствие его у  $^1\text{H}$  и  $^3\text{T}$  создают дополнительные возможности для исследования жидкостей и растворов, содержащих водород. Однако радиоактивность трития существенно ограничивает его применение в ЯМР; некоторое применение ЯМР трития находит при изучении механизмов реакций методами изотопного замещения в тех случаях, когда замещение на дейтерий не приводит к информативным спектрам ЯМР [12].

Химические свойства водорода проявляются в основном в трех электронных процессах: а) образование иона  $\text{H}^+$  (потеря электрона),

Таблица 4.1. Свойства ядер магнитных изотопов элементов подгрупп IA и IIIA

Изотоп	Спин	Природное содержание, %	Чувствительность	Диапазон ХС, м.д.	Q, барн	$\nu_0$ , МГц (2,349 Т)	Эталон
$^{13}\text{C}$	1/2	1,1	1 [ $^1\text{H}$ ]	—	—	—	
$^1\text{H}$	1/2	100	1900	20	—	100,00	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$
$^2\text{D}$	1	0,02	0,003	20	0,003	15,35	$\text{Si}(\text{CD}_3)_4$
$^3\text{T}$	1/2	—	2300**	20	—	106,66	$\text{Si}(\text{CT}_3)_4$
$^7\text{Li}$	3/2	93	500	15	-0,045	38,86	Акваион**
$^{23}\text{Na}$	3/2	100	175	80	0,12	26,45	"
$^{39}\text{K}$	3/2	93	0,9	120	0,055	4,67	"
$^{85}\text{Rb}$	5/2	72	14	250	0,25	9,66	"
$^{87}\text{Rb}$	3/2	28	9,2	250	0,12	32,72	"
$^{133}\text{Cs}$	7/2	100	28	400	-0,003	13,12	"
$^9\text{Be}$	3/2	100	26	40	0,052	14,05	"
$^{25}\text{Mg}$	5/2	10	0,5	200	0,22	6,12	"
$^{43}\text{Ca}$	7/2	0,15	0,02	400	-0,05	6,73	"
$^{87}\text{Sr}$	9/2	7	0,03	—	0,36	4,33	"
$^{137}\text{Ba}$	3/2	11	1,5	800	0,28	11,11	"

\*1 При содержании изотопа 100%.

\*\*2 В бесконечно разбавленных растворах.

б) образование иона  $\text{H}^-$  (получение электрона), в) образование связи (образование общей электронной пары). ПМР протонов, образующих связь, используется в неорганической химии значительно реже, чем в органической. Такое применение ПМР находит в химии неводных и смешанных с водой растворов, где по ПМР растворителя можно следить за свойствами раствора, и в химии комплексов, где с помощью ПМР лиганда можно изучать структуру и химические свойства комплекса.

Масштаб ХС ПМР невелик, однако узость линии обеспечивает обычно высокую специфичность ПМР. Изменение ХС ПМР определяется диамагнитным вкладом в экранирование. ХС ПМР некоторых простых форм в газообразном (кроме  $\text{BH}_4^-$  и  $\text{AlH}_4^-$ ) состоянии относительно тетраметилсилана (ТМС) [13] следующие, м.д.:

$\text{H}_2$	4,06	$\text{BH}_4^-$	-2,0	$\text{CH}_4$	-0,24	$\text{NH}_3$	-0,31	$\text{OH}_2$	0,31	$\text{FH}$	1,85
$\text{AlH}_4^-$	0,0	$\text{SiH}_4$	2,75	$\text{PH}_3$	1,21	$\text{SH}_2$	-0,17	$\text{ClH}$	-0,73		
$\text{GeH}_4$	2,60	$\text{AsH}_3$	1,47	$\text{SeH}_2$	-2,31	$\text{BrH}$	-1,58				
$\text{SnH}_4$	3,87	$\text{SbH}_3$	1,38	$\text{TeH}_2$	-7,08	$\text{IH}$	-13,5				
$\text{PbH}_4$	6,8										

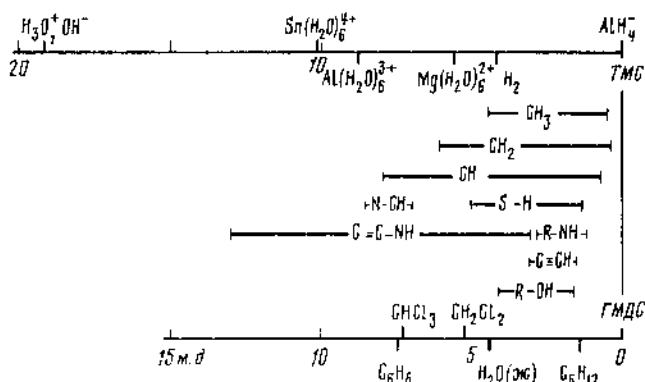


Рис. 4.1. Диаграмма химических сдвигов ЯМР  $^1H$

Здесь и на рис. 4.1 показаны тенденции в изменении ХС от типа связи. Изотопный эффект ХС при переходе от одного изотопа водорода к другому невелик (не более 0,5 м.д.) [13].

Химия протона в водной среде наиболее важна в неорганической химии водорода. В воде идет быстрый в шкале ПМР обмен протонов, причем скорость обмена минимальна при нейтральной кислотности [14]. ХС воды в большой степени определяется межмолекулярным вкладом вследствие водородной связи. Водородная связь дезэкранирует протоны воды; ниже приведено изменение ХС ПМР (в м.д.), возникающее при охлаждении вещества и отражающее вклад в ХС водородной связи (в скобках – температура измерения,  $^{\circ}C$ ) [3]:

$CH_4$ (-98)	0	$H_2O$ (0)	4,58	NF (-60)	6,65
$NH_3$ (-77)	1,05	HCN (-13)	1,65	HCl (-86)	2,05
$PH_3$ (-90)	0,78			HI (-5)	2,55

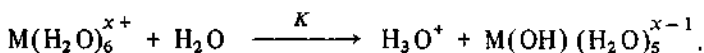
Природа ХС, возникающего из-за водородной связи, исследована в [3]. В растворах электролитов в ХС воды дают вклады катионы и анионы; протоны координированной воды катионов непереходных элементов сдвинуты в слабое поле, что вызывает в разбавленных растворах сдвиг линии воды в слабое поле, пропорциональное концентрации электролита. Сдвиг растет с увеличением заряда катиона. В концентрированных растворах пропорциональность нарушается. Анионы оказывают в основном структуроразрушающее действие, т.е. уменьшают эффект водородной связи [3, 15]. Эффект увеличивается с размером аниона. Наблюдаемый ХС воды является усредненной величиной всех вкладов и может быть рассчитан по формуле [4]

$$55,5 \delta_{НАБ} = \delta_S mh + \delta_N \left( 55,5 - mh - \frac{Fmz}{2} \right) + \frac{\delta_F m z}{2}.$$

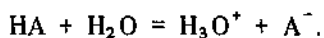
где  $\delta_S$  – ХС координационной воды,  $\delta_N = -4,38 \pm 0,0096 T$  – ХС воды

с учетом температурного хода,  $m$  — моляльная концентрация электролита,  $h$  и  $z$  — координационное число и заряд катиона,  $F$  — фактор, учитывающий разрыв водородных связей анионами,  $\delta_F$  — сдвиг свободной воды (равной ХС водяного пара). ХС ПМР воды в координационной сфере иона для  $Be^{2+}$  равен 8,04 (4)\*;  $Mg^{2+}$  — 5,55 (6);  $Al^{3+}$  — 8,74 (6);  $Ga^{3+}$  — 8,98 (6);  $In^{3+}$  — 7,22 (6) и  $Sn^{4+}$  — 10,1 м.д. (6).

В растворах солей щелочных металлов ХС воды в основном определяется структуроразрыхляющим действием аниона, а не координацией воды. В этих растворах обмен самих молекул воды с координационной сферой катионов быстрый в шкале ЯМР. Для ряда катионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$  [3]) ХС координационной воды коррелирует с первой константой гидролиза  $pK$ :



Введение кислоты замедляет протонный обмен, поэтому в некоторых случаях координационную воду можно наблюдать в кислых растворах (например, в концентрированных растворах  $AlCl_3$  при  $\nu_0 = 100$  МГц линии разделены уже при  $-11^\circ C$ ) [16]. ХС водных растворов кислот определяется влиянием трех частиц (оксония, аниона и молекул кислоты) и будет результатом обмена между частицами, входящими в уравнение



Интересно, что ХС гидроксония и гидроксила практически одинаковы ( $\delta = 18,8$  м.д. [17]). В более ранних работах не точно учитывали влияние аниона, что приводило к существенному различию ХС  $H_3O^+$ , определенному в растворах разных кислот. Ряд работ посвящен определению констант диссоциации кислот [3] в концентрированных растворах.

Ионы щелочных металлов в растворах образуют лабильные сольваты или комплексы, и только в последнее время с помощью сложных полидентатных лигандов (краун-эфиров и криптандов) были получены стабильные в масштабе времени ЯМР комплексы щелочных металлов и даже стабилизированы их отрицательные ионы [18]. Мерой диапазона ХС ядер щелочных металлов можно считать разность ХС иона в водном растворе при бесконечном разбавлении и закомплексованного иона (например криптата) или свободного иона (в газовой фазе) и акватированного. Из табл. 4.1 видно, что диапазон ХС возрастает от Li к Cs. Из-за лабильности сольватных оболочек и комплексов ионов наблюдают усредненные параметры ЯМР. Наличие квадрупольных моментов у ядер приводит к сильной зависимости ЯМ-релаксации от подвижности и симметрии окружения ядра. Это обусловило широкое применение метода ЯМ-релаксации этих ядер, в особенности для Li и Na, где измерения ХС малоинформативны. Напротив, ХС  $^{133}Cs$ ,  $^{39}K$ , и в меньшей степени  $^{87}Rb$  зависят от окружения ядра и широко используются при изучении свойств растворов.

Чувствительность ЯМР щелочноземельных элементов, за исключением

\* В скобках приведено значение  $h$ .

$^9\text{Be}$ , невысока. Однако ценность метода ЯМР возрастает в связи с тем, что ионы  $\text{Be}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$  нельзя изучать методами ЭПР, ультрафиолетовой и видимой спектроскопии. Обзор по применению ЯМР  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{43}\text{Ca}$  приведен в [19]. Все ядра магнитных изотопов элементов ПА-подгруппы имеют квадрупольный момент, наименьший у  $^{43}\text{Ca}$ . Для  $^9\text{Be}$  в органоберилловых соединениях диапазон ХС около 25 м.д. [20]. В твердом  $\text{MgO}$  линия ЯМР  $^{25}\text{Mg}$  сдвинута от акваиона на +25 м.д. [21], что также может служить оценкой диапазона ХС. Для  $^{43}\text{Ca}$  сделано мало измерений вследствие слабого сигнала. Комплекс  $\text{Ca}^{2+}$  с ЭДТА дает линию +20 м.д. от акваиона, причем обмен между акваионом и комплексом медленный [19]. Для  $^{135,137}\text{Ba}$  известен ХС между свободным и акваионом, равный  $800 \pm 20$  м.д. [22].

Для большей части ионов щелочных и щелочноземельных металлов ЯМ-релаксация является наиболее информативным методом изучения их состояния в растворе [11]. Квадрупольная релаксация ядер с нечетным спином в растворах рассмотрена в [23–25]. В общем случае ЯМ-релаксация спинов с  $I > 1$  не экспоненциальна; она является суммой  $I + 1/2$  экспонент для полуцелого и  $I$  экспонент для целого спина. При условии предельного сужения  $\omega_0\tau_c \ll 1$  продольная и поперечная намагниченности затухают экспоненциально со временем релаксации  $T_1 = T_2$ .

В растворах свободные ионы обычно находятся в условиях  $\omega_0\tau_c \ll 1$ , т.е. наблюдается экспоненциальная релаксация. Тогда

$$R_{1,2} = \pi \Delta f = \xi \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \chi^2 \tau_c; \quad \xi = \frac{3}{10} \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)},$$

где  $\chi = I^2 q_{zz} Q / \hbar$  — константа квадрупольного взаимодействия (в единицах частоты); фактор асимметрии  $\eta = (q_{xx} - q_{yy}) / q_{zz}$  ( $0 < \eta < 1$ ). Фактор  $\xi$  приведен ниже:

$I$	1	3/2	5/2	3	7/2	9/2
$\xi$	0,374	0,100	0,024	0,015	0,0102	0,0056

Ось  $z$  выбирается в направлении градиента. Эффективный градиент  $q_{zz}$  значительно превышает ГЭП, создаваемый зарядом ( $q_{zz}^0$ ):  $q_{zz} = q_{zz}^0 (1 - \gamma_\infty)$ . Здесь  $\gamma_\infty$  — фактор антиэкранирования Штернхаймера, возникающий из-за возмущения электронов заполненных оболочек. Сложность точного теоретического определения величины  $\gamma_\infty$  затрудняет определение квадрупольных моментов ядер по данным ЯМ-релаксации; расчеты для  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  дали величины  $(1 - \gamma_\infty)$  соответственно 51 и 99 [1].  $R_{1,2}$  зависит от вязкости  $\eta^*$  и абсолютной температуры  $T$ , поскольку величина  $\tau_c$  пропорциональна  $\eta^*/T$ . При постоянном ГЭП измерение  $R_{1,2}$  позволяет определить относительные изменения  $\tau_c$ .

Развиты два подхода к интерпретации ЯМ-релаксации квадрупольных ядер в растворах солей щелочных металлов. Авторы работ [26–30] рассматривают ГЭП как результат статического искажения окружения ядра

из-за ухода одного лиганда сольватной сферы, в результате чего симметрия окружения перестает быть кубической. К подобному результату приводит и образование ионной пары с анионом. Напротив, в [31] считают, что координационная сфера искажается из-за соударений с молекулами и ионами, т.е. искажения носят динамический характер. Обзор работ по применению ЯМ-релаксации для изучения состояния ионов в бинарных растворителях сделан в [32]. Наблюдения максимумов на концентрационных зависимостях  $R_{1,2}$  для растворов бинарных растворителей [30] противоречат модели, развитой в [31]. Выполнено множество работ по изучению состояния щелочных и щелочноземельных ионов в растворах.

Состояние иона  $\text{Li}^+$  в растворах изучено довольно подробно [33–35]; исследована ЯМ-релаксация в водном растворе и ее температурная зависимость [33]; в переохлажденном 11 М растворе  $\text{LiCl}$  [36]; гидратационное число ( $\sim 5$ ) определено в [37]. Взаимодействие с парамагнитным ионом  $\text{Ni}^{2+}$  изучалось в [54].

Большой, чем у лития, диапазон ХС, удобная для измерений ширина линии ЯМР  $^{23}\text{Na}$  и повсеместное использование растворов натрия в промышленности и науке вызывают постоянный интерес к исследованиям растворов иона  $\text{Na}^+$  методом ЯМР. Обзоры этих работ сделаны в [18, 38].

Поскольку квадрупольный момент  $^{23}\text{Na}$  довольно велик, ширина линии превышает 10 Гц даже в маловязких растворах. При  $\omega_0\tau_c > 1$ , как указано в [23], релаксация описывается суммой двух экспонент, однако отклонение от экспоненциального затухания обычно мало. В жидкокристаллических растворителях возможно определение константы квадрупольного взаимодействия [39].

Состояние иона  $\text{Na}^+$  в водных растворах изучалось в растворах солей галогенидов [30, 31, 40–46]. Установлено, что скорость ЯМ-релаксации растет в ряду анионов  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{F}^-$  [27, 30, 40]; состояние  $\text{Na}^+$  в присутствии других анионов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) исследовано в [40], алюминатов в [47, 48].

Вследствие сравнительно низкой чувствительности ЯМР  $^{39}\text{K}$  ЯМ-релаксация  $^{39}\text{K}$  почти не применяется для изучения свойств растворов или комплексообразования. Преимущественное комплексообразование гетерополианиона  $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$  с  $\text{Li}^+$  в избытке  $\text{K}^+$  показано при ЯМР-титровании растворов калиевой соли этого аниона твердым хлоридом лития [49] по сужению линии ЯМР  $^{39}\text{K}$ .

Механизм ЯМ-релаксации ядер элементов IIА-подгруппы в основном квадрупольный, за исключением  $^9\text{Be}$ , у которого в водных растворах имеется и диполь-дипольный вклад, а при повышенных температурах — спин-вращательный [38]. Измерения ЯМ-релаксации при переменной вязкости показывают, что основную роль играют не статические, а динамические искажения окружения ядер. Для водных растворов скорость релаксации при бесконечном разбавлении равна,  $\text{с}^{-1}$ ; для  $^{25}\text{Mg}$   $R_2^0 = 4,5$  [50], для  $^{43}\text{Ca}$   $R_1^0 = 0,75$  [51], для  $^{87}\text{Sr}$   $R_2^0 = 205$  [50] и для  $^{135}\text{Ba}$   $R_2^0 = 1700$  [22]. В ЯМ-релаксацию малых ионов ( $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) заметный



вклад может дать внешняя координационная сфера. Расчет этих вкладов и экспериментальные данные обсуждены в [52]; определение влияния концентрационных эффектов и других ионов проведено в [51].

ЯМ-релаксацию  $Mg^{2+}$  в водных растворах изучали в [51, 52] сольватацию  $Be^{2+}$  в ацетонитрильных растворах — в [53]. По зависимостям  $T_1$   $^{25}Mg$ ,  $^{43}Ca$ ,  $^{87}Sr$  и  $^{137}Ba$  от концентрации изучены [54] гидратация  $M^{2+}$ , а также влияние анионов, которое дает вклад в ЯМ-релаксацию при больших концентрациях. Константы квадрупольного взаимодействия  $^{43}Ca$  в комплексах  $Ca^{2+}$  с бидентатными и циклическими лигандами оценены по величинам  $T_1$   $^{43}Ca$  в [55].

Эффекты экранирования ядер щелочных и щелочноземельных элементов изучены менее подробно, чем их ЯМ-релаксация. Данные по ХС и ЯМ-релаксации в чистых жидкостях должны быть экстраполированы к бесконечному разбавлению, однако в жидкостях с малой диэлектрической проницаемостью даже при низких концентрациях трудно исключить образование ионных пар. Экранирование ионов возрастает с увеличением донорной способности координирующей группы молекулы растворителя. Данные по ХС  $^{23}Na$  [56] показывают, что координация атомами азота дезэкранирует, в то время как координация атомами кислорода экранирует ядро  $Na^+$ . Зависимость ХС от электронодонорной способности выражают кривыми ХС— $pK$  [56] или ХС—донорное число Гутмана [18, 38] ( $Na^+$ ), [38] ( $K^+$ ,  $Cs^+$ ). Влияние на экранирование смешанной сольватации изучали в [56].

Изучение комплексообразования ионов  $M^+$  с криптанами привело к открытию щелочных анионов — способность криптанов к комплексообразованию так велика, что они экстрагируют катион из растворов в тетрагидрофуране, метиламине. Потеря электрона приводит к образованию  $M^-$ , наблюдаемого по отдельной линии при низкой температуре, ХС которой не зависит от растворителя. Отсутствие влияния растворителя показывает, что  $3d$ -орбитали эффективно экранируют  $2p$ -орбитали иона  $M^-$  от влияния растворителя. Комплексообразование с криптанами  $Na^+$  изучали в [18, 57],  $K^+$  в [58],  $Cs^+$  в [59]. В ряде случаев определены термодинамические параметры и константы образования комплексов. Концентрационная зависимость ХС акваиона магния мала ( $\leq 2$  м.д. при  $[Mg^{2+}] = 0 \div 4$  г-ион/л, [60]), для  $^{87}Sr$  ХС акваиона  $Sr^{2+}$  в растворах  $SrCl_2$  около 1,5 м.д./г-ион [11] и ХС 2 М раствора  $SrCl_2$  относительно бесконечно разбавленного +3,4 м.д. (в [61] полагают, что он более 10 м.д.). Ширина линии ЯМР  $^{87}Sr$  0,3 М раствора  $SrCl_2$  при 40°C в поле 7 Т около 50 Гц; большая ширина линии ЯМР  $^{137}Ba$  не позволила оценить концентрационный ход ХС ЯМР  $^{137}Ba$  в водных растворах [22].

Константы ССВ для ядер элементов IIА-подгруппы известны только для  $^9Be$ ; благодаря этому по ЯМР  $^9Be$  идентифицирован ион  $[BeF_3 \cdot H_2O]^-$  в водном растворе  $(NH_4)_2 BeF_4$ ;  $^1J(Be-F) = 35$  Гц [62].

#### 4.2.2. Бор, углерод, азот, кремний, германий

Определенная общность химических свойств бора, углерода, азота, кремния и германия, а также часто возникающая необходимость измерения спектров ЯМР на нескольких ядрах побуждают к совместному рассмотрению

Таблица 4.2 Свойства ядер магнитных изотопов элементов IIIA–VIIA-подгрупп

Изотоп	Спин	Природное содержание, %	Чувствительность	Диапазон ХС, м.д.	Q, барн	$\nu_0$ , МГц (2,349 Т)	Эталон
$^{13}\text{C}$	1/2	1,1	1 { $^1\text{H}$ }	300	—	25,14	$\text{SiMe}_4$
$^{10}\text{B}$	3	19	7,4	150	0,074	10,75	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
$^{11}\text{B}$	3/2	81	260	150	0,036	32,08	$\text{B}(\text{OMe})_3$
$^{27}\text{Al}$	5/2	100	395	450	0,15	26,06	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$^{69}\text{Ga}$	3/2	60,4	79	1400	0,18	24,00	$\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$^{71}\text{Ga}$	3/2	39,6	106	1400	0,11	30,50	$\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$^{115}\text{In}$	9/2	95,7	620	1000	0,83	21,91	$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
$^{205}\text{Tl}$	1/2	70,5	250	5500	—	57,51	$\text{Tl}^+$
$^{29}\text{Si}$	1/2	4,7	0,7	250	—	19,87	$\text{SiMe}_4$
$^{73}\text{Ge}$	9/2	7,6	0,2	1200	-0,22	3,49	$\text{GeCl}_4$
$^{119}\text{Sn}$	1/2	8,6	8,5	2000	—	37,27	$\text{SnMe}_4$
$^{207}\text{Pb}$	1/2	22,6	3,9	3500	—	20,92	$\text{PbMe}_4$
$^{14}\text{N}$	1	99,6	1,9	1000	0,016	7,22	$\text{NO}_3^-$ , $\text{MeNO}_2$
$^{15}\text{N}$	1/2	0,4	0,007	1000	—	10,13	$\text{NO}_3^-$ , $\text{MeNO}_2$
$^{31}\text{P}$	1/2	100	125	700	—	40,48	85%-ная $\text{H}_3\text{PO}_4$
$^{75}\text{As}$	3/2	100	47	700	0,3	17,13	$\text{AsF}_6^-$
$^{213}\text{Sb}$	5/2	57	71	3600	-0,53	23,93	$\text{SbCl}_6^-$
$^{209}\text{Bi}$	9/2	100	250	—	-0,4	16,07	$\text{BiF}_6^-$
$^{17}\text{O}$	5/2	0,04	0,02	1500	-0,025	13,56	$\text{H}_2\text{O}$
$^{33}\text{S}$	3/2	0,76	0,03	600	-0,055	7,67	$\text{SO}_4^{2-}$
$^{77}\text{Se}$	1/2	7,6	13	1900	—	19,07	$\text{SeMe}_2$
$^{125}\text{Te}$	1/2	7,0	41	3100	—	31,59	$\text{TeMe}_2$
$^{19}\text{F}$	1/2	100	1570	1100	—	94,08	$\text{CCl}_3\text{F}$
$^{35}\text{Cl}$	3/2	75	6,7	1200	-0,08	9,80	$\text{Cl}^-$
$^{81}\text{Br}$	3/2	49	92	2500	0,28	27,01	$\text{Br}^-$
$^{127}\text{I}$	5/2	100	177	4100	-0,79	20,01	$\text{I}^-$
$^3\text{He}$	1/2	$10^{-6}$	2300*	—	—	76,18	—
$^{21}\text{Ne}$	3/2	0,26	0,01	—	0,09	7,89	—
$^{83}\text{Kr}$	9/2	11,6	0,41	—	0,15	3,85	—
$^{129}\text{Xe}$	1/2	26,2	10,4	7400	—	27,66	$\text{XeOF}_4$
$^{131}\text{Xe}$	3/2	21,2	1,1	7400	-0,12	8,20	$\text{XeOF}_4$

\* При содержании изотопа 100%.

рению свойств ЯМР ядер этих элементов. Некоторые свойства ядер приведены в табл. 4.2.

Бор и азот имеют по два магнитных изотопа, а углерод, кремний и германий — по одному, причем чувствительность их ЯМР невысока. Низкое природное содержание изотопов  $^{10}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{73}\text{Ge}$  позволяет использовать эти ядра в качестве изотопных меток для последующего детек-

тирования методом ЯМР при соответствующем изотопном обогащении. Магнитные изотопы бора и германия имеют квадрупольные ядра; в ряде случаев это затрудняет получение структурной информации, особенно в случае  $^{73}\text{Ge}$ , квадрупольный момент которого довольно велик. Диапазон ХС возрастает от бора к германию, за исключением кремния, аномально малый диапазон которого объясняют тем, что для него не характерно образование соединений с кратными связями [3]. Чувствительность ядер к изменению окружения показана в табл. 4.3.

ЯМР  $^{15}\text{N}$  применяют для определения КССВ, а также для точного определения ХС при недостаточном разрешении линий в ЯМР  $^{14}\text{N}$ . Измерения ЯМР  $^{15}\text{N}$  затруднены из-за низкого природного содержания и длинных времен релаксации; для образцов с природным содержанием изотопа измерения выполняются в высоких магнитных полях криомагнитов и требуют больших объемов образцов. Подавление протонов при записи спектров ЯМР ядер  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{73}\text{Ge}$  сопровождается отрицательным ядерным эффектом Оверхаузера (ЯЭО) (ослаблением сигнала) из-за отрицательного гиромагнитного отношения этих ядер; выигрыш дает слияние мультиплетов и уменьшение эффективного времени релаксации этих ядер.

**Бор.** Оба изотопа бора имеют магнитные моменты, однако из-за 40-кратного преимущества в чувствительности применяется в основном изотоп  $^{11}\text{B}$ . В некоторых случаях ЯМР  $^{10}\text{B}$  может дать дополнительную информацию, так как КССВ у него втрое, а ширина линий ЯМР — в 1,5 раза меньше, чем в  $^{11}\text{B}$ . Подробный анализ работ по ЯМР бора проведен в работах [3, 63, 64]. Диапазон ХС бора около 150 м.д., и метод ЯМР бора имеет хорошую специфичность, поскольку ширина линий ЯМР  $^{11}\text{B}$  невелика и они наблюдаются даже в твердых образцах. Изотопный эффект ХС около 0,1 м.д., и обычно им пренебрегают. Измерения, как правило, делают относительно внешнего эталона без поправки на восприимчивость образца. Показано, что ХС чувствительны к электроотрицательности лиганда и характеру  $\pi$ -связывания орбиталей [65], найдена корреляция между экранированием ядра бора и плотностью  $p$ -заряда [66]. Обычно наблюдают только прямые константы ССВ  $^1J(^{11}\text{B}-\text{H})$ ; для концевых протонов они составляют 100–200 Гц, для мостиковых — 80 Гц; в [103] найдены  $^1J(^{11}\text{B}-^{11}\text{B})$  от 14 до 28 Гц. Сравнение ХС  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$  в одинаковом окружении проведено в [67]. Данные ЯМР некоторых соединений бора приведены в табл. 4.4.

Метод ЯМР бора широко применяется для определения структуры полиядерных соединений и состояния их в растворах. Для упрощения спектров комплексов, содержащих протоны, применяется двойной резонанс. Изучены спектры ЯМР различных боранов [63–67], структуры некоторых из них приведены на рис. 4.2. Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$  представляет собой триплет триплетов и соответствует двум эквивалентным атомам В и двум типам протонов (2 — одного и 4 — другого типа) с разными КССВ. Спектры  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  и  $\text{B}_5\text{H}_9$  соответствуют двум неэквивалентным атомам В с отношением 1:1 и 1:4 в соответствующей структуре [3]. По спектрам ЯМР контролировался синтез соединения  $\text{B}_5\text{H}_9\text{Fe}(\text{CO})_3$  [69]. При исследовании замещенных боранов устанавливаются места замещения [68].

Боратные ионы в водных растворах изучали в [70–74]. Влияние кон-

Таблица 4.3. Чувствительность ХС ядер  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{73}\text{Ge}$  к окружению

$^{11}\text{B}$		$^{13}\text{C}$		$^{14}\text{N}$	
форма	$\delta$ , м.д.	форма	$\delta$ , м.д.	форма	$\delta$ , м.д.
$\text{BH}_4^-$	-40	$\text{CH}_4$	2,3	$\text{NH}_3$	-283
$\text{BMe}_3$	87	$\text{CMe}_4$	31,5	$\text{NMe}_3$	-365
$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$	27	$\text{NMe}_3$	47,5	$\text{N}_2\text{H}_4$	-312
$\text{B}(\text{OMe})_3$	18	$\text{Me}_2\text{O}$	59,4	$\text{NO}_2^-$	235
$\text{BF}_3$	9,7	$\text{MeF}$	75,4	$\text{NF}_3$	-7
$\text{BCl}_3$	47	$\text{MeCl}$	25,1	$\text{ClNO}$	224
$\text{B}(\text{SBu}^n)_3$	66	$\text{SMe}_2$	19,5	$\text{SN}_3^+$	-12

Примечание. Термин "форма" здесь и далее означает частицу, ЯМР которой наблюдали в растворе (молекулу, ион, комплекс, кластер).

центрации и катионного состава на ХС и КССВ ионов  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{BF}_3\text{OH}^-$  на ядрах  $^{11}\text{B}$  и  $^{19}\text{F}$  показано в [72].

ЯМ-релаксация бора редко используется при изучении неорганических систем. Обычно времена релаксации лежат в пределах 10–100 мс, редко достигая 1 с. Основной механизм релаксации – квадрупольный, и в этих случаях выполняется соотношение (тест на этот механизм):  $T_1(^{10}\text{B})/T_1(^{11}\text{B}) = T_2(^{10}\text{B})/T_2(^{11}\text{B}) = 1,53$ .

Углерод. Благодаря важности для органической химии метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  наиболее популярен среди ЯМР "иных" ядер. В неорганической химии метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  наиболее часто применяют в химии комплексных соединений. При снятии спектров обычно используют широкополосное подавление протонов, что дает суммарное увеличение чувствительности на порядок и более (в 3 раза за счет эффекта Оверхаузера, в 2–5 раз из-за уменьшения эффективного времени релаксации  $T_1$ , в 2–4 раза из-за слияния мультиплетов). В неорганических системах связи С–Н не столь универсальны, поэтому широкополосное подавление протонов используют в основном при исследовании комплексов с органическими лигандами. Наиболее подробные сведения по ЯМР  $^{13}\text{C}$  приведены в [3, 75]. Выпущены обзоры по ЯМР  $^{13}\text{C}$  применительно к проблемам неорганической и металлоорганической химии [13, 76–79].

ХС атомов углерода в большинстве соединений лежат в диапазоне 0–240 м.д. (табл. 4.5). Времена релаксации  $T_1$  в органических соединениях находятся в пределах 1–100 с. Ядра, не связанные с протонами, часто имеют  $T_1 \approx 100$  с, за исключением ядер, связанных с квадрупольными ядрами, ССВ с которыми может заметно сократить  $T_1$ . Измерение  $T_1$  является эффективным методом различения линий атомов С в спектрах, однако для этого требуется времени примерно в 10 раз больше, чем для записи спектра ЯМР. В основном ХС ЯМР  $^{13}\text{C}$  зависит от электроотрицательности заместителя. Константы ССВ  $^1J(\text{C}-\text{H})$  зависят от заряда на ядре и s-характера орбиталей атома С, участвующих в образовании связи, и лежат в пределах 90–320 Гц; прямая константа  $^1J(\text{C}-\text{H}) =$

$^{29}\text{Si}$		$^{73}\text{Ge}$	
форма	$\delta$ , м.д.	форма	$\delta$ , м.д.
—	—	—	—
$\text{SiMe}_4$	0	$\text{GeMe}_4$	71
$(\text{SiN}_3)_\text{N}$	-40	—	—
$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	-70	$\text{Ge}(\text{OMe})_4$	67
$\text{SiF}_4$	-109	—	—
$\text{SiCl}_4$	-16	$\text{GeCl}_4$	0
$\text{SiF}_6^{2-}$	-184	$\text{GeBr}_4$	343

$= 500 \alpha^2$ , где  $\alpha$  — коэффициент, отражающий  $s$ -характер орбитали, образующей связь. Константы ССВ  $J(\text{C}-\text{H})$  через две и три связи на порядок меньше; КССВ с другими ядрами редко превышают 100 Гц, за исключением ядер переходных металлов. Так,  $^1J(^{15}\text{N}-\text{C}) = 20$  Гц,  $^1J(\text{F}-\text{C}) = 400$  Гц [3], в то время как  $^1J(^{199}\text{Hg}-\text{C}) = 1186$  Гц для  $\text{HgPh}_2$ ;  $^1J(\text{Pt}-\text{C}) = 685$  Гц для *цис*- $\{\text{PtMe}_2[\text{AsMe}_2\text{Ph}]_2\}$  [75]. Образование комплекса вызывает изменение ХС атомов С лиганда в комплексе относительно ХС свободного лиганда. Обычно эти изменения невелики, поскольку углерод не является координирующим атомом [11, 82]. Такого же порядка эффекты наблюдают при сольватации ионов.

Сильные различия в ХС СО-групп наблюдают в карбонильных комплексах и кластерах. Так, в кластере  $\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}$  (рис. 4.3) наблюдают три типа карбонильных групп: с  $\delta$  191 м.д. от СО-групп, координированных к атомам родия в вершинах, с 209 м.д. от СО, координированных к трем экваториальным атомам родия, и мостиковые с  $\delta$  248 м.д. (отнесение сделано методом двойного резонанса  $^{13}\text{C} : ^{103}\text{Rh}$ ) [80]. Подобные изменения типичны при образовании карбонильных комплексов переходных металлов (табл. 4.5).

**Кремний.** Кремний имеет один магнитный изотоп. Из-за малого природного содержания и длинных времен релаксации ядро  $^{29}\text{Si}$  относится к трудным для регистрации ЯМР. Из-за отрицательного ЯЭО применение подавления протонов менее эффективно по сравнению с  $^{13}\text{C}$ . Для неорганических систем в большинстве случаев необходимость в подавлении протонов не возникает из-за отсутствия связи Si—H. Времена релаксации  $^{29}\text{Si}$  редко бывают менее 20 с, поэтому эффективно применение методик с вынужденным восстановлением равновесия спиновой системы.

Большая часть работ по ЯМР  $^{29}\text{Si}$  посвящена изучению кремнийорганических соединений. Существующие обзоры [38, 83] показывают возрастающее применение метода ЯМР. Ряд работ [84–91] посвящен химии растворимых силикатов. Шкала ХС некоторых соединений кремния показана на рис. 4.4 и в табл. 4.6. Общий диапазон ХС такой же, как у ядра

Таблица 4.4. Химические сдвиги бора

Форма	$\delta$ , м.д.	$^1J$ ( $^{11}\text{B}-\text{H}$ ), Гц		Примечание	Литература
		концевая связь	мостиковая связь		
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0	-	-		
$\text{BH}_4^-$	-41,2	80	-	$\text{H}_2\text{O}$	[66]
$\text{NaBH}_4$	-38,7	82	-	$\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{LiBH}_4$	-38,2	75	-	$\text{Et}_2\text{O}$	[3]
$\text{B}_2\text{H}_7^-$	0,1	106	-	$\text{H}_2\text{O}$	[66]
$\text{B}_3\text{H}_8^-$	-30,1	33	-	$\text{H}_2\text{O}$	[66]
$\text{HBF}_4$	0,1	-	-	50% $\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{NaBF}_4$	-2,3	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{BCl}_4^-$	6,6	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{BBr}_4^-$	-24,1	-	-		[13]
$\text{BI}_4^-$	-128	-	-		[13]
$\text{B}(\text{NO}_3)_4^-$	-87	-	-		[13]
$\text{B}(\text{OH})_4^-$	1,1	-	-		[13]
$\text{HBF}_2$	22	-	-		[13]
$\text{PBF}_2$	28-30	-	-		[13]
$\text{PBCl}_2$	62-66	-	-		[13]
$\text{PBBr}_2$	62-66	-	-		[13]
$(\text{HBNH})_3$	29,2	133	-		[13]
$\text{BF}_3$	10	-	-	Газ	[3]
$\text{BCl}_3$	47,7	-	-		[3]
$\text{BBr}_3$	40,1	-	-		[3]
$\text{B}_3\text{H}_9$	-52,7	176* <sup>1</sup>	-		[66]
	-13,1	166* <sup>2</sup>	-		[66]
$\text{B}_3\text{H}_8\text{Br}$	-36,5* <sup>1</sup>	-	-	$\text{Cs}_2$	[66]
	-12,5* <sup>2</sup>	-	-		[66]
$\text{B}_2\text{H}_6$	17,5	135	46	Газ	[66]
$\text{NaBO}_3$	5,5	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	9,9	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	7,5	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{B}_3\text{O}_6^-$	14	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{B}(\text{OH})_3$	18,8	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$	-2	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[3]
$\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$	-23	93	-		[66]
$\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$	-42,7	103	-		[66]
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	-37	86	-		[3]
$\text{PCl}_3 \cdot \text{BF}_3$	0	-	-		[3]
$\text{PCl}_3 \cdot \text{BI}_3$	-65	-	-		[3]
$\text{H}_2\text{BO}_2\text{F}_2$	-1	-	-		[3]
$\text{B}(\text{PO}_2\text{F}_2)_4$	-4,3	8* <sup>3</sup>	-		[71]

Примечание. В графе "Примечание" здесь и далее приведены важные условия ЯМР-экспериментов: температура, растворитель, состояние и прочее.

\*<sup>1</sup> Вершина пирамиды.

\*<sup>2</sup> Основание пирамиды.

\*<sup>3</sup>  $^2J$  ( $^{11}\text{B}-\text{P}$ ).

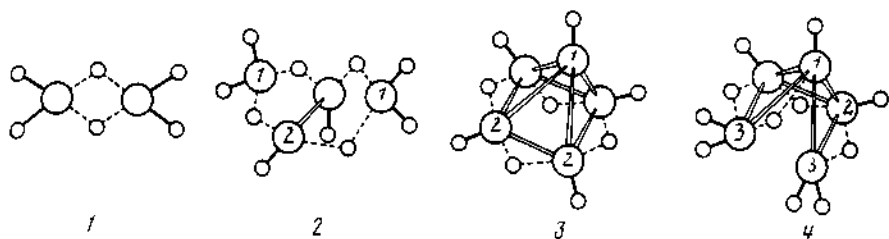


Рис. 4.2. Строение боранов  $B_2H_6$  (1);  $B_4H_{10}$  (2);  $B_5H_9$  (3);  $B_5H_{11}$  (4)

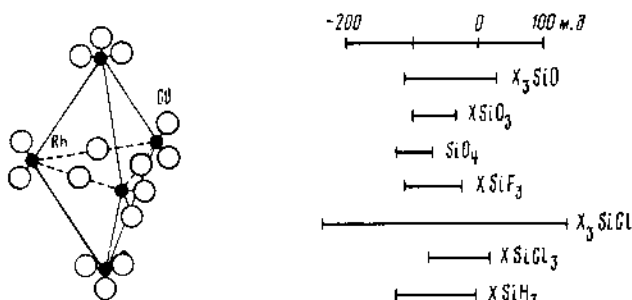


Рис. 4.3. Строение кластера  $Rh_5(CO)_{15}$

Рис. 4.4. Шкала химических сдвигов ЯМР  $^{29}Si$

$^{13}C$ . Эффекты замещения в ЯМР кремния противоположны эффектам замещения в органических соединениях [38]. Диапазон ХС силикатов довольно узок (табл. 4.7, [85]).

Полуэмпирические расчеты экранирования  $^{29}Si$  приведены в [92], где учитывали только парамагнитный вклад в экранирование в приближении средней энергии. Для ядра  $^{29}Si$  не очевидно, что изменение экранирования определяется только парамагнитным вкладом, и неясно, можно ли пренебречь вкладом в экранирование  $d$ -орбиталей. Подобные расчеты ХС в твердых алюмосиликатах [93] показали, что ХС коррелирует с углом связи Si—O—Si. Зависимость между ХС и средней длиной связи Si—O в силикатах найдена в [94].

Изучение эффектов замещения в галогенсиланах показало отсутствие аддитивности в ХС (рис. 4.5). В изоструктурных тетраэдрических соединениях ХС кремния и алюминия коррелируют между собой [84]. При этом диапазон изменения ХС у кремния вдвое больше, чем у алюминия. Линейные корреляции наблюдают между ХС  $^{29}Si$  и  $^{73}Ge$ ,  $^{29}Si$  и  $^{119}Sn$ , у которых диапазон изменения ХС еще вдвое больше, чем у  $^{29}Si$  [95].

Константы ССВ  $^1J(Si-F)$  больше КССВ с другими ядрами, и во фторсиланах  $F_xSiH_{4-x}$  ( $x = 1-4$ ) они в пределах 145–28 Гц [96]; в октаэдрическом анионе  $SiF_6^{2-}$   $^1J(Si-F) = 110$  Гц [97, 98]. В соединениях  $X(SiH_3)_3$   $^1J(Si-H) = 208-213$  Гц ( $X = N, P, As, Sb$ ),  $^1J(Si-P) = 42$  Гц [99].  $^1J(Si-^{15}N) = 6$  Гц [100]. Основными механизмами релаксации для кремния

Таблица 4.5. Химические сдвиги ЯМР  $^{13}\text{C}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	Литература	Форма	$\delta$ , м.д.	Литература
$\text{CH}_4$	2,3	[3]	$\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}$	191*	[80]
	-2,3	[13]		209	[80]
$\text{CH}_3\text{Br}$	10	[13]		248	[80]
$\text{CH}_3\text{I}$	-20,7	[13]	$\text{CO}$	180	[80]
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	75	[3]	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	193	[81]
$\text{CH}_3\text{OH}$	47	[3]	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	215	[81]
$\text{CH}_3\text{CN}$	118	[13]	$\text{NCS}^-$	134	[13]
$\text{CH}_3\text{NC}$	157,5	[13]	$\text{CH}_3\text{NCS}$	113,5	[13]
Пиридин: $\alpha$	151	[13]	$\text{C}(\text{OH})_3^*$	177	[13]
$\beta$	125	[13]	$\text{HC}(\text{OH})_2^*$	184	[13]
$\gamma$	137	[13]	$\text{CS}_2$	194	[13]
$\text{CH}_3\text{Cl}$	24,9	[13]	$\text{CN}^-$	168,5	[13]
$\text{CHCl}_3$	77,5	[13]		177	[3]
$\text{HCOOH}$	165	[3]	$\text{HCO}_3^-$	218	[3]

\* См. рис. 4.3.

Таблица 4.6. Химические сдвиги ЯМР  $^{29}\text{Si}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
$\text{SiMe}_4$	0	Чистая жидкость	[98]
$\text{SiCl}_4$	-16	"	[98]
$\text{SiBr}_4$	-90	"	[98]
$[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$	-20	"	[98]
$[\text{Me}_2\text{SiO}]_3$	-10	"	[98]
$\text{Me}_3\text{SiH}$	8,6	"	[98]
$\text{Me}_3\text{SiBr}$	26,4	"	[98]
$\text{Me}_3\text{SiF}$	31,1	Чистая жидкость, $^1J(\text{Si}-\text{F}) = 275 \text{ Гц}$	[98]
$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	32	Чистая жидкость	[98]
$\text{MeSiCl}_3$	8	"	[98]
$(\text{SiH}_3)_3\text{N}$	-40	"	[3]
$\text{H}_4\text{SiMo}_{1,2}\text{O}_{4,0}$	-81,8	0,3 М раствор в $\text{H}_2\text{O}$	[11]
$\text{H}_4\text{SiMo}_2\text{Mo}_{1,0}\text{O}_{4,0}$	-83,6	"	[11]

являются диполь-дипольный (при наличии в молекуле ядра  $^1\text{H}$  или  $^{19}\text{F}$ ) и спин-вращательный.

**Азот.** Два магнитных изотопа азота ( $^{14}\text{N}$ ,  $I = 1$  и  $^{15}\text{N}$ ,  $I = 1/2$ ) существенно расширяют возможности ЯМР азота. В низких полях ( $\leq 2 \text{ T}$ ) возможности метода ЯМР  $^{14}\text{N}$  ограничены уширением линий по квадрупольно-



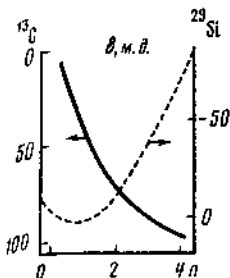
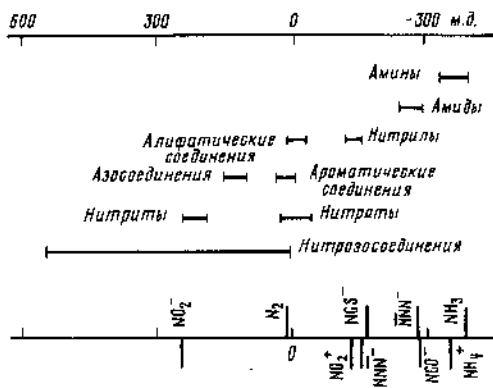


Рис. 4.5. Химические сдвиги центрального ядра в замещенных метанах  $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}$  и силанах  $\text{SiH}_n\text{Cl}_{4-n}$

Рис. 4.6. Химические сдвиги ЯМР азота в различных соединениях



му механизму; для  $^{15}\text{N}$  низкое природное содержание и длинные времена релаксации требуют обогащения образца изотопом или длительного накопления. В высоких полях эффективности ЯМР азота гораздо выше. Чувствительность ЯМР  $^{14}\text{N}$  в поле 7 T позволяет при ширине линий менее 1 кГц работать с концентрациями более 0,1 г-ат/л, а на ядре  $^{15}\text{N}$  записывать приемлемые спектры чистых веществ в разумное время (1ч на естественном содержании изотопа с применением релаксанта).

Данные ЯМР азота отражены в ряде монографий и обзоров [3,100–102] (табл. 4.8). В качестве эталона используют нитрометан или ион  $\text{NO}_3^-$ . Изотопный эффект ХС ( $^{14}\text{N}$ – $^{15}\text{N}$ ) мал (менее 0,2 м.д. [100]). Шкала ХС ЯМР азота представлена на рис. 4.6. Она может быть сделана абсолютной [101]. Там же рассчитаны компоненты тензора экранирования азота в некоторых соединениях. При измерении ХС азота необходимо учитывать фазовое состояние вещества и растворитель, так как из-за водородной связи эффект среды велик и может менять знак. Так, для  $\text{NH}_3$   $\delta$  (жидкость) –  $\delta$  (газ) = 20 м.д., а для  $\text{HCN}$  соответственно – 12 м.д. Азот легко образует водородную связь с молекулами растворителя, что вызывает низкополевой сдвиг линии ЯМР азота при образовании связи через протон, соединенный с азотом, и высокополевой при образовании связи непосредственно с азотом [101].

Имеется определенная общность шкал ХС азота и  $^{13}\text{C}$ . В ХС азота большое значение имеет взаимодействие неподеленной пары электронов  $n \rightarrow \pi^*$ . Координация азота к металлу вызывает значительный (20–60 м.д.) сдвиг линии по сравнению со сдвигом свободного лиганда. Так, в аминных  $d^6$ -комплексах  $\text{Co}(\text{III})$ ,  $\text{Ru}(\text{II})$ ,  $\text{Rh}(\text{III})$  и  $d^8$ -комплексах  $\text{Pt}(\text{II})$  высокополевой сдвиг достигает 60 м.д. от газообразного аммиака, линия которого еще на 20 м.д. выше линии жидкого  $\text{NH}_3$  [103–105]. Наблюдается транс-влияние (около 30 м.д.) при переходе от  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6$  к  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{X}$ , причем это влияние уменьшается в ряду заместителей  $\text{HSO}_4^- \approx \text{NO}_3^- \approx \text{H}_2\text{O} > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NH}_3 > \text{NO}_2^-$  [104]. Высокополевой сдвиг наблюдается и при координации аминов к  $d^6$ - и  $d^8$ -ионам металлов, в то время как ионы переходных металлов вызывают низкополевой сдвиг. Изменение ХС центральных и концевых атомов N линейных амбидентатных лигандов ( $\text{NCO}^-$ ,

Таблица 4.7. Химические сдвиги ЯМР кремния в группе SiO<sub>2</sub>

Тип кремнекислородного тетраэдра	$\delta$ , м.д.
Моносилкат	-70 ÷ -72
Концевые группы	-78 ÷ -80
Средние группы в циклических ионах	-81 ÷ -82
Средние группы в нециклических ионах	-86 ÷ -91
Группы разветвления	-93 ÷ -98
Группы, сшивающие полимеры	-100 ÷ -140

Таблица 4.8. Химические сдвиги ЯМР азота

Форма	$\delta$ , м.д.	Литература	Форма	$\delta$ , м.д.	Литература
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0		MeSCN	-126	[3]
MeNO <sub>2</sub>	6	[102]	MeNC <sup>-</sup>	-218	[102]
NH <sub>3</sub>	-383	[102]	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	-74	[102]
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-353	[102]	HNO <sub>3</sub> (100%)	-52	[3]
C(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	-48	[102]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	234	[102]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	-346	[113]	Ru(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (NO) <sub>2</sub>	72,5	См.* <sup>2</sup>
N <sub>2</sub> <sup>*1</sup>	от -62 до -67	[11]	Pd(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	89,6	"
N <sub>2</sub>	-14	[113]	Rh(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	91,2	"
SCN <sup>-</sup>	-152	[113]	Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	54,9	"
CN <sup>-</sup>	-112	[113]	Ir(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	56,0	"

\*<sup>1</sup> Растворы в различных органических растворителях.

\*<sup>2</sup> <sup>15</sup>N,  $\mp$  0,3 м.д., в H<sub>2</sub>O (данные автора).

NCS<sup>-</sup>, NNN<sup>-</sup>, CNO) при координации малó по сравнению с изменением ХС координирующего атома N и обычно имеет противоположный знак. Для N-связанного роданида с Ag, Zn, Hg, Si, Ge, Sn, P, Ru, Ni, Pt, Cd ХС измерены в [106–108], для S-связанного роданида с Rh, Ir, Pd, Pt, Hg – в [107]. Линии координированных NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-ионов лежат в области ХС NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, который при координации в виде M–ONO<sub>2</sub> имеет высокополевой сдвиг от NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [108, 109].

Данные о КССВ с азотом получены в основном из ЯМР <sup>15</sup>N. При этом  $J(X-^{14}N) = -0,713J(X-^{15}N)$ . Не всегда КССВ через одну связь больше КССВ через две связи; <sup>2</sup>J(X–N) могут достигать 20 Гц. Константы ССВ с протонами ~100 Гц – <sup>1</sup>J(<sup>15</sup>N–<sup>1</sup>H) = 73 Гц для NH<sub>4</sub> и 134 Гц для HC≡NH<sup>+</sup> [101], а <sup>1</sup>J(Pt–<sup>15</sup>N) превышают 600 Гц [108].

**Германий.** Низкое гиромагнитное отношение и малое природное содержание единственного магнитного изотопа <sup>73</sup>Ge (см. табл. 4.2) ограничивает применение ЯМР <sup>73</sup>Ge в химии. В обычных полях ( $\leq 2T$ ) из-за акустического звона датчика регистрируются только узкие линии ЯМР комплек-

Таблица 4.9. Данные ЯМР  $^{73}\text{Ge}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	$T_1$ , мс	$T_2$ , мс	Примечание	Литература
$\text{GeCl}_4$	0	590	160	Чистая жид- кость	[110, 111]
$\text{GeBr}_4$	-343	450	200	"	
$\text{GeCl}_3\text{Br}$	-78	380	-	Смесь $\text{GeCl}_4$ и $\text{GeBr}_4$	[111]
$\text{GeCl}_2\text{Br}_2$	-162	220	-	"	[111]
$\text{GeClBr}_3$	-250	250	-	"	[111]
$\text{GeI}_4$	-852	-	-	$\text{C}_6\text{H}_6$	[112]
$\text{GeI}_3^+$	-1134	-	-	Примесь в $\text{GeI}_4$	[112]
$\text{Ge}(\text{OMe})_4$	-67	-	30	Чистая жид- кость	[112]
$\text{GeMe}_4$	-31	-	740	"	[112]
$\text{GeEt}_4$	-13	-	140	"	[112]
$\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	-57	-	30	$\text{H}_2\text{O}$	Данные автора
$\text{GeMo}_5^{\text{V}}\text{Mo}_{10}^{\text{VI}}\text{O}_{40}^{6-}$	-62	-	6	$\text{H}_2\text{O}$	"

сов с симметричным окружением германия в невязком растворителе. Переход к высоким полям ( $\geq 7\text{T}$ ) существенно улучшает положение, и становится возможной регистрация линий с шириной более 1 кГц и концентрацией германия в растворе более 0,1 г-ат/л. Данные ЯМР  $^{73}\text{Ge}$  приведены в табл. 4.9. Теоретическое исследование экранирования галогенгерманов сделано в [110]. Хорошую аддитивность при замещении показывает спектр эквивалентной смеси  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{GeBr}_4$ , в которой наблюдают все смешанные формы [111]. Экранирование в хлорном тетраэдре близко к таковому в кислородном тетраэдре как в замещенных германах с кислородсодержащими лигандами, так и в молибдогерманатах (табл. 4.9).

#### 4.2.3. Фосфор, мышьяк, сурьма

Разнообразие соединений, широкое промышленное и научное использование соединений P, As, Sb дают большие возможности для применения метода ЯМР этих элементов. В отличие от азота эти элементы выступают не только как доноры, но и как акцепторы электронов, что обогащает химию этих элементов. Координация атомов данных элементов разнообразна. Они могут образовывать 3-связные ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ), 4-связные ( $\text{PH}_4^+$ ,  $\text{Sb}_2\text{F}_7^-$ ), 5-связные ( $\text{PF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ) и 6-связные ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_6^{3-}$ ) соединения различных конфигураций. Все распространенные изотопы этих элементов имеют магнитный момент (см. табл. 4.2).

Ядра этих элементов относятся к высокочувствительным в ЯМР, однако наличие большого квадрупольного момента у ядер мышьяка и сурьмы резко ограничивает возможности метода ЯМР на этих ядрах, особенно для импульсных спектрометров.

**Фосфор.** Высокая чувствительность и специфичность ЯМР  $^{31}\text{P}$  обеспечили разнообразное применение его в химических исследованиях, вплоть до изучения метаболизма фосфора *in vivo* на высших животных и человеке. Выпущен ряд монографий и обзор по ЯМР  $^{31}\text{P}$  и аспектам его применения [113–116].

Высокая реакционная способность соединений фосфора обычно не позволяет использовать внутренний эталон. При использовании внешнего эталонного образца часто не делают коррекцию на магнитную восприимчивость, что приводит к разбросу ХС до 5 м.д.

Диапазон ХС  $^{31}\text{P}$  зависит от состояния окисления: для P(III) он шире (250 ÷ –460 м.д.), чем для P(V) (100 ÷ –50 м.д.), что связано с наличием неподеленной пары электронов. При однородном окружении P(III) ХС  $^{31}\text{P}$  меняется следующим образом:

Соединение	$\text{PH}_3$	$\text{PMe}_3$	$\text{P(NMe}_2)_3$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$
$\delta$ , м.д.	–240	–62	121,5	113
Соединение	$\text{PF}_3$	$\text{PCl}_3$	$\text{P(SMe}_2)_3$	
$\delta$ , м.д.	97	220	125	

Некоторые ХС соединений P(V) приведены в табл. 4.10. Оценку экранирования фосфора обычно проводят согласно [114, 117–119] с учетом углов связи, электроотрицательности заместителей и  $\pi$ -характера связи с заместителем. Если в ряду меняется один из перечисленных параметров, наблюдается аддитивность ХС. Имеются обширные данные о КССВ  $^1J(\text{P}-\text{X})$  [16, 113, 118]. Константы ССВ зависят от состояния окисления и больше по абсолютной величине у P(V):  $^1J(\text{P}-\text{H}) = 400 \div 1100$  Гц по сравнению с 200 Гц для P(III). Они увеличиваются с ростом электроотрицательности заместителя.

Времена релаксации  $T_1$   $^{31}\text{P}$  лежат в пределах 1–100 с; особенно длинные времена  $T_1$  наблюдают в растворах полифосфатов со второй координационной сферой из слабомангнитных атомов. Длинные времена  $T_1$  позволяют определять термодинамические и геометрические параметры молекул: энергии активации и скорости обмена лигандов [6, 120, 121], длину цепи полифосфата [122].

Зависимости  $T_1$   $^{31}\text{P}$  и ЯЭО от pH, температуры, концентрации и магнитного поля изучены в [121]. Показано, что в тщательно очищенных от парамагнитных ионов растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $T_1$  не зависит от pH, основной вклад в  $T_1$  – диполь-дипольный от  $^1\text{H}$ . Вследствие протонирования ХС фосфат-иона зависит от pH (рис. 4.7 [114]), а ЯМ-релаксация  $^{23}\text{Na}$  этих растворов указывает на образование ионных пар  $\text{H}_x\text{PO}_4-\text{Na}^+$ .

ЯМР  $^{31}\text{P}$  использован при исследовании водных растворов фосфатов и полифосфатов [113, 114], комплексов фосфата с алюминием [123], фосфорных гетерополисоединений ванадия, вольфрама и молибдена [124–130].

Характер изменения ХС  $^{31}\text{P}$  при поликонденсации фосфат-иона схож с характером изменения ХС  $^{29}\text{Si}$  при поликонденсации  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Поликонденсация фосфата алюминия также проходит через набор сосуществующих полиядерных комплексов [123]. При этом наблюдается аддитивность ХС при последовательном подсоединении к  $\text{PO}_4^{3-}$  ионов  $\text{Al}^{3+}$  (рис. 4.8) [131]. ЯМР  $^{31}\text{P}$  является уникальным методом изучения фосфорсодержащих

Таблица 4.10. Данные ЯМР фосфора

Форма	$\delta$ , м.д.	$^1J(P-X)$ , Гц	X	Литература
$H_3PO_4$ (85%)	0	--	--	
$P_4$	-488	--	--	[114]
$PH_3$	-238	--	--	[113]
$PF_3$	97	1410	$^{19}F$	[113]
$PCl_3$	219	115	$^{35}Cl$	[120]
$PCl_2Br$	219,7	110	$^{35}Cl$	[120]
		320	$^{81}Br$	[120]
$PClBr_2$	222,3	95	$^{35}Cl$	[120]
		350	$^{81}Br$	[120]
$PBr_3$	227	350	$^{81}Br$	[120]
$PI_3$	178	--	--	[113]
$POF_3$	-35,5	1060	$^{19}F$	[114]
$POF_2Cl$	-14,8	--	--	[114]
$POCl_2$	0	--	--	[114]
$POCl_3$	5,4	--	--	[114]
$POBr_3$	1,9	--	--	[114]
$OPCl_3$	29	--	--	[114]
$OPBr_3$	-112	--	--	[114]
$[(OC)_3Fe][P(C_6H_5)_3]_2$	-9,5	--	--	[114]
$[(OC)_3Ni][P(C_6H_5)_3]$	47	--	--	[114]
$P_2O_4^{4-}$	-6	--	--	[113]
$[O_3P-PO_3]^{2-}$	9	--	--	[114]
$[HO_2P-O-PO_2H]^{3-}$	-5	660	$^1H$	[114]
$[O_3P-O-P^{\overset{O}{\parallel}}(O)-PO_3]^{5-}$	-4	18,7	$^{31}P$	[114]
	-18(P*)			[114]

Таблица 4.11. Данные ЯМР мышьяка (303 К) [140]

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , Гц	$^1J(As-X)$
$AsF_6^-$	0	94	930
$AsH_4^+$	-291	115(273 К)	555
$AsMe_4^+$	206	113	--
$AsEt_4^+$	249	194	--
$As(C_6H_5)_4^+$	217	130	--
$AsO_4^{3-}$	369	1125	--

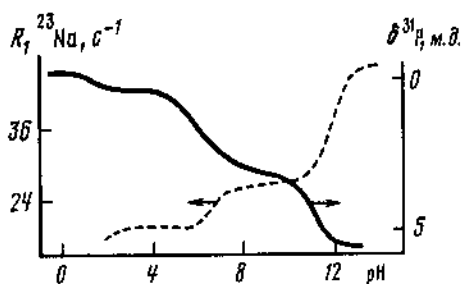


Рис. 4.7. Зависимость химического сдвига ЯМР  $^{31}\text{P}$  фосфат-ионов и ЯМ-релаксации  $^{23}\text{Na}$  от pH в фосфатных растворах

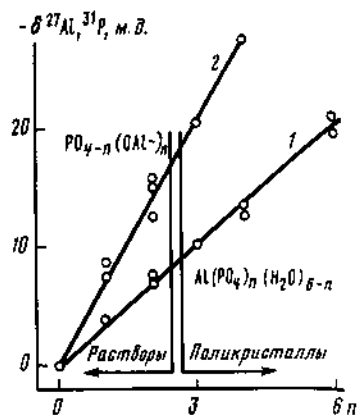


Рис. 4.8. Зависимость химических сдвигов ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (1) и  $^{31}\text{P}$  (2) алюмофосфатов от замещения в лигандной сфере

гетерополианионов в растворе [125], в особенности со смешанной координационной сферой [126, 129] (в этом случае определяются изомеры одного и того же состава [132, 133], что невозможно сделать другими методами).

ЯМР фосфора широко используется при исследовании комплексов переходных металлов с содержащими фосфор лигандами: Rh(III) [139], Mn(II) [134], Au(I) [135], Pt, Pb(II) [136, 137], Nb(V) [138] и непереходных металлов: Sn(II), Pb(II) [139].

**Мышьяк.** Чувствительность  $^{75}\text{As}$  достаточно велика, однако первое систематическое изучение его ЯМР опубликовано только в 1977 г. [140]. В соединениях As(III) линии очень широки (даже для  $\text{AsH}_3$   $T_1 = 95$  мкс ( $25^\circ\text{C}$ ) [141, 142]), измеренные ХС относятся к As(V) (табл. 4.11). Эталонем служит ион  $\text{AsF}_6^-$ , у которого  $^1J(\text{As}-\text{F}) = 930$  Гц. По значениям  $T_1$  у  $\text{AsH}_3$  определено  $^1J(\text{As}-\text{H}) = 92$  Гц [142].

Эффекты замещения у  $^{75}\text{As(V)}$  в 2–3 раза больше, чем у  $^{31}\text{P(V)}$ . ЯМ-релаксация  $^{75}\text{As}$  изучена лучше, чем эффекты экранирования [141, 142–144]. Константы квадрупольного взаимодействия в соединениях  $\text{KAsF}_6$ ,  $\text{AsMe}_4\text{Br}$ ,  $\text{AsPh}_4\text{Cl}$  лежат в пределах  $1,1 \div -1,6$  МГц [143].

**Сурьма.** Соединения сурьмы исследованы методом ЯМР больше, чем соединения мышьяка [145–149]. Большой квадрупольный момент обоих изотопов сурьмы (табл. 4.12) делает измерение ЯМР сурьмы трудным. Из соображений чувствительности используют  $^{121}\text{Sb}$ , но более узкие линии  $^{123}\text{Sb}$  могут дать определенные преимущества при измерениях в высоких полях. Диапазон ХС сурьмы более 3500 м.д. (табл. 4.12).

Поскольку  $\text{SbCl}_5$  часто используют в качестве сильной льюисовской кислоты, было исследовано взаимодействие этого соединения с основаниями [148]. Известна только одна константа ССВ  $^1J(^{121}\text{Sb}-\text{F}) = 1846$  Гц в  $\text{SbF}_6^-$ , и предполагается, что она отрицательна [146, 149]. Попытка наблюдать ЯМР  $^{121}\text{Sb}$  в соединениях Sb(III) не увенчалась успехом [145].

Таблица 4.12. Данные ЯМР сурьмы

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , Гц	Примечание	Литература
$\text{SbCl}_5$	0	300	MeCN	[145]
$\text{SbBr}_5$	-2436	800	MeCN	[145]
$\text{SbBr}_3 \cdot \text{Cl}^-$	-2005	1250	MeCN	[146, 147]
$\text{SbBr}_4 \cdot \text{Cl}_3^-$	-1590	1850	MeCN	[146, 147]
$\text{SbBr}_3 \cdot \text{Cl}_2^-$	-1180	250	MeCN	[146, 147]
<i>trans</i> - $\text{SbBr}_2 \cdot \text{Cl}_4^-$	-780	800	MeCN	[146, 147]
<i>cis</i> - $\text{SbBr}_2 \cdot \text{Cl}_4^-$	-705	500	MeCN	[146, 147]
$\text{SbBrCl}_5$	-380	1100	MeCN	[146, 147]
$\text{AgSbF}_6$	88	300		[145]
$\text{KSb(OH)}_6$	296	1800	$\text{H}_2\text{O}$	[145]
$\text{Na}_2 \cdot \text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1032	550	$\text{H}_2\text{O}$	[145]
$(\text{SbMe}_4) \text{I}$	780	-	$\text{H}_2\text{O}$	[145]
$\text{SbCl}_3$	510	8000	Чистая жидкость	[145]

#### 4.2.4. Кислород, сера, селен, теллур

Кислород, сера, селен и теллур представлены в основном немагнитными изотопами, причем наиболее важный элемент — кислород — имеет единственный магнитный изотоп с очень малым природным содержанием. Свойства магнитных изотопов приведены в табл. 4.2. Ядра  $^{17}\text{O}$  и  $^{33}\text{S}$  относятся к "трудным" ядрам:  $^{17}\text{O}$  — из-за малого природного содержания,  $^{33}\text{S}$  — из-за слишком широких линий ЯМР и низкого природного содержания. Отрицательные гиромагнитные отношения  $^{17}\text{O}$  и  $^{125}\text{Te}$  приводят к тому, что подавление ССВ с протонами уменьшает сигнал ЯМР и определенный выигрыш получается только в ЯМР  $^{125}\text{Te}$  за счет уменьшения времен релаксации и слипания мультиплетов.

**Кислород.** Большая часть неорганической химии является химией соединений кислорода, и это отражается на использовании ЯМР элементов подгруппы кислорода — число работ с использованием ЯМР  $^{17}\text{O}$  превышает число работ по ЯМР  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{33}\text{S}$  и  $^{125}\text{Te}$ , вместе взятых. Кислород образует связи со всеми элементами, кроме He, Ne, Ar; тип связи меняется от почти чисто ионной до почти чисто ковалентной. Это приводит к максимальному среди элементов второго периода диапазону ХС — более 1500 м.д. Времена релаксации  $^{17}\text{O}$  удобны для накопления сигнала в импульсных спектрометрах; в поле  $\geq 7 T$  сигнал образца с концентрацией определенных атомов кислорода более 0,1 г-ат/л на природном содержании изотопа может быть накоплен за 1–4 ч. Обогащение изотопом  $^{17}\text{O}$  повышает чувствительность примерно в 1000 раз. Кроме того, обогащение определенных атомов кислорода в реагенте позволяет применять метод ЯМР  $^{17}\text{O}$  для изучения маршрутов переноса кислорода в процессе реакции, а также кинетики изотопного обмена с целью выяснения механизмов

химических реакций. Данные по ЯМР  $^{17}\text{O}$  имеются в обзорах и монографиях [11, 13, 113, 150–154].

Не слишком узкие линии ЯМР  $^{17}\text{O}$  позволяют увеличивать объем образца без дополнительного уширения из-за неоднородности поля  $H_0$ , а небольшие величины  $T_1$  — записывать линии ЯМР чистых органических соединений и на стационарных спектрометрах, используя высокие уровни поля  $H_1$  [155]. Шкала ХС ЯМР  $^{17}\text{O}$  приведена на рис. 4.9. На основании измерений константы спин-вращательного взаимодействия в [156] рассчитано абсолютное экранирование ядра кислорода в молекуле  $\text{C}^{17}\text{O}$  —  $\sigma_{\text{абс}} = -42 \pm 17$  м.д. и составлена абсолютная шкала экранирования ядер кислорода

Диапазон ХС  $^{17}\text{O}$  в неорганических молекулах и ионах примерно вдвое больше, чем в органических (табл. 4.13), а разнообразие связей в одном соединении приводит к многокомпонентным спектрам (рис. 4.10) [157].

В неорганических системах по ЯМР  $^{17}\text{O}$  можно судить о состоянии растворителей, в состав которых входит кислород, и ионов, содержащих кислород [158]. Вследствие высокой концентрации воды как растворителя ее сигнал легко регистрируется, и по нему можно получать важную для химии водных растворов информацию. Существует много причин, смещающих линию воды в водных растворах.

Значительный вклад водородной связи в ХС воды выражается в температурной зависимости ХС воды (—9 м.д. от 25 до 215 °С), отличии ХС пара (—36 м.д.) от ХС воды [159], зависимости ХС воды от растворителя (см. табл. 4.14). Изменение водородной связи вносит вклад и в изотопный эффект при переходе от  $\text{H}_2\text{O}$  к  $\text{D}_2\text{O}$  (—3.1 м.д.) ХС воды зависит от растворенных ионов. Эта зависимость объясняется вкладом гидратных сфер ионов и изменением водородной связи. Молярные вклады в ХС воды от ионов щелочных металлов лежат в пределах от —0,5 ( $\text{Cs}^+$ ) до —1 м.д. ( $\text{Li}^+$ ); от ионов галогенов — от 1,3 ( $\text{Cl}^-$ ) до 2,35 ( $\text{I}^-$ ). Особенно велики вклады парамагнитных ионов. Заметные сдвиги (до 10 м.д.) вызывает изменение кислотности водных растворов. Ширина линии воды меняется при переходе от истинного раствора к коллоидному. Например, по ширине линии ЯМР  $^{17}\text{O}$  воды можно судить о процессе образования частиц золя при поликонденсации акваиона  $\text{Al(III)}$  перед осаждением гидроксида алюминия [160]. ЯМР  $^{17}\text{O}$  оксоионов ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и др.) более чувствителен к взаимодействию с другими компонентами раствора, чем ЯМР других ядер этих ионов. Чувствительность ЯМР  $^{17}\text{O}$  к протонированию и поликонденсации показана в [159].

В последнее время развивается применение ЯМР  $^{17}\text{O}$  как структурного метода, что отражено и в названии некоторых обзоров [150]. Использование ЯМР  $^{17}\text{O}$  как структурного метода наиболее ярко проявилось при исследовании изо- и гетерополисоединений вольфрама, молибдена, ванадия, ниобия, тантала [154, 157, 161–170]. Структурная чувствительность метода ЯМР  $^{17}\text{O}$  при изучении полиоксометаллатов обусловлена зависимостью величины ХС  $^{17}\text{O}$  от типа и длины связи, что приводит к корреляции ХС-расстояние металл-кислород (рис. 4.11) [11]. Выделив с помощью последней структурные типы атомов кислорода и используя соответствие интенсивностей линий спектра ЯМР  $^{17}\text{O}$  (при природном содержании или равномерном обогащении изотопом) числу атомов кислорода



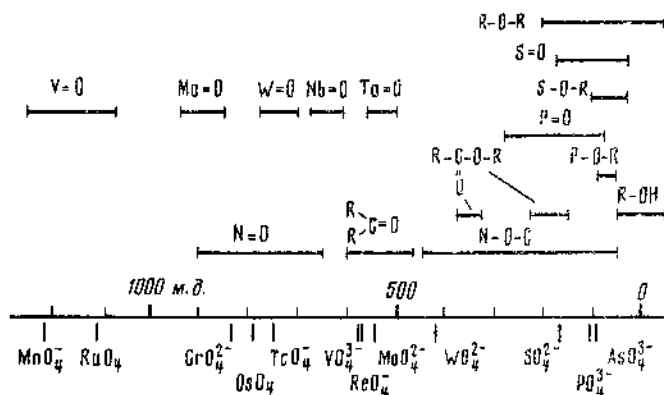


Рис. 4.9. Шкала химических сдвигов ЯМР  $^{17}\text{O}$

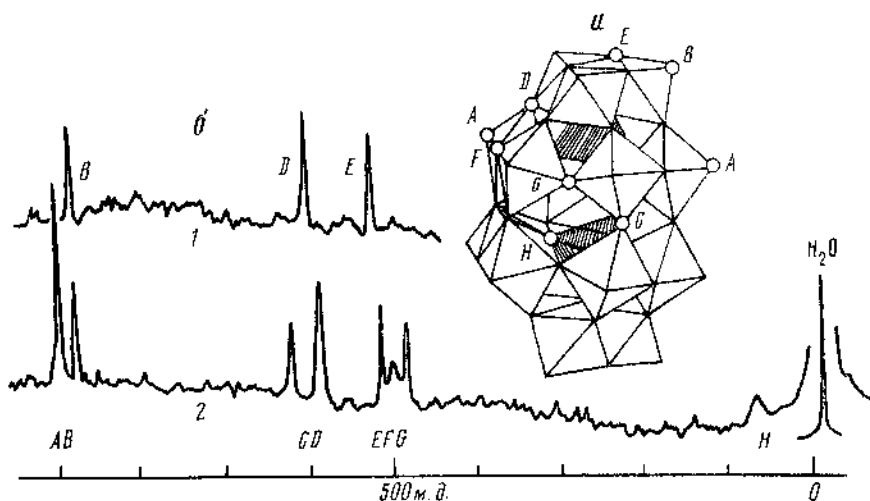


Рис. 4.10. Структура (а) и спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  раствора аниона  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  (б)  
1 — в воде, обогащенной  $^{17}\text{O}$ ; 2 — в обычной воде

данного типа в частице, можно проверить наличие частиц с предполагаемой структурой в растворе и сделать отнесение линий определенным атомам кислорода, как например, в [157, 166, 169, 170]. Шкалы ХС для полиоксометаллатов приведены в [11, 154, 169].

Корреляция ХС—длина связи [163–168] позволяет оценивать длину связи металл—кислород и выявлять особенности структуры, связанные с изменением расстояний менее 0,01 Å. Совпадение ХС  $^{17}\text{O}$  для анионов  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  и  $\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  и  $\text{As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  [163] показывает их тождественное строение в растворах, а также доказывает возможность синтеза мышьяковых аналогов фосфорномолибденовых гетерополианионов и позволяет ожидать у мышьяковых аналогов, структура которых еще не изучена, структурных параметров, аналогичных параметрам фосфорных анионов.

Таблица 4.13. Химические сдвиги  $\nu^{\circ}$  O

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература	Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
VO <sub>2</sub>	571	H <sub>2</sub> O	[158]	O <sub>2</sub>	1598		[151]
CrO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	835	H <sub>2</sub> O	[158]		1032	Мостиковый атом	[151]
MnO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	540	H <sub>2</sub> O	[158]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	174	30%, H <sub>2</sub> O	[151]
WO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	420	H <sub>2</sub> O	[158]	SO <sub>3</sub>	188	Чистая жидкость	[158]
MnO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1219	H <sub>2</sub> O	[158]	SO <sub>1</sub>	513	"	[151]
TcO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	749	H <sub>2</sub> O	[158]	SOCl <sub>2</sub>	292	"	[151]
ReO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	569	H <sub>2</sub> O	[158]	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	298	"	[151]
ClO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	290	H <sub>2</sub> O	[151]	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	148	"	[151]
RuO <sub>4</sub>	1119	Чистая жидкость	[158]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	140	"	[151]
OsO <sub>4</sub>	796	CCl <sub>4</sub>	[158]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	167	H <sub>2</sub> O	[150]
Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1460	CCl <sub>4</sub>	[158]	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	235	H <sub>2</sub> O	[150]
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	1125	Концевой атом	[151]	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	228	H <sub>2</sub> O	[150]
POCl <sub>3</sub>	345	Мостиковый атом	[151]	$\overline{O}_2 N \cdot NO$	425	H <sub>2</sub> O	[13]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	216		[151]	O <sub>2</sub> N · NO	855		[13]
Na <sub>2</sub> HSO <sub>4</sub>	79	90°	[151]	Cl · NO	915		[13]
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	192	H <sub>2</sub> O	[11]	N <sub>2</sub> O	107	Газ, 3 атм	[156]
CO <sub>2</sub>	64	Газ, 7 атм	[158]	OF <sub>2</sub>	781	Газ, 5 атм	[156]
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	297		[151]	UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1118*	H <sub>2</sub> O	[161]
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	290		[151]	NPO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2802*	H <sub>2</sub> O	[162]
HNO <sub>3</sub>	414	100%	[158]	ClO <sub>2</sub> F	331		[150]
NO <sub>2</sub>	670	H <sub>2</sub> O	[158]	ClO <sub>2</sub> F	384		[150]
SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	204		[151]	ClO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	784		[150]
Te(OH) <sub>6</sub>	120		[151]	XeOF <sub>4</sub>	313		[151]
IO <sub>5</sub>	206		[151]	Xe(OH) <sub>6</sub>	278		[151]
O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	647		[151]	CO	350	Газ, 2 атм	[150]
ClOF <sub>3</sub>	331		[150]	Ni(CO) <sub>4</sub>	362		[150]
			[150]	Fe(CO) <sub>5</sub>	388		[150]

\* Среднее значение для разных растворителей.

Таблица 4.14. Химические сдвиги ЯМР  $^{17}\text{O}$  воды в разных растворителях

Растворитель	$\delta (\text{H}_2\text{O})$ , м.д.	Растворитель	$\delta (\text{H}_2\text{O})$ , м.д.
Дюксан	-18,3	Метанол	-13,6
Ацетон	-12,1	Пиридин	-8,6
Ацетонитрил	-11,3	Хлороформ	-10,3
Аммиак	9,0	Водяной пар	-36

Таблица 4.15. Константы спин-спинового взаимодействия с  $^{17}\text{O}$  [151]

Форма	X	$^1J(\text{O}-\text{X})$ , Гц	Форма	X	$^1J(\text{O}-\text{X})$ , Гц
$\text{H}_2\text{O}$	$^1\text{H}$	90(2)*	$\text{MnO}_4^-$	$^{55}\text{Mn}$	29(3)
$\text{MeOH}$	$^1\text{H}$	85(5)	$\text{MoO}_4^{2-}$	$^{95}\text{Mo}$	40,5(0,8)
$\text{F}_2\text{O}_2$	$^{19}\text{F}$	424	$\text{XeOF}_4$	$^{129}\text{Xe}$	692(10)
$\text{H}_2\text{PO}_4$	$^{31}\text{P}$	106	$\text{ClO}_4^-$	$^{35}\text{Cl}$	85,5
$\text{OPF}_2$	$^{31}\text{P}$	184	$\text{VO}_4^{3-}$	$^{51}\text{V}$	62(3)
	$^{19}\text{F}$	31	$\text{CrO}_4^{2-}$	$^{53}\text{Cr}$	10(2)

\*В скобках указана погрешность измерения.

Шкала ХС ЯМР  $^{17}\text{O}$  определяется изменением парамагнитного вклада в экранирование, хотя изменение диамагнитного вклада в разных соединениях достигает 50 м.д. [151]. В связи с определяющим значением парамагнитного вклада наблюдают корреляции  $\delta - (\Delta E)^{-1}$  [158],  $\delta$  – порядок  $\pi$ -связывания [171],  $\delta$  – атомный заряд [172]. Для связи O–M в полиоксометаллатах, в которых металл находится в  $d^0$ -электронной конфигурации, порядок связи соответствует расстоянию O–M и сокращение связи соответствует увеличению ковалентности связи, которое сопровождается уменьшением расстояния между основным и возбужденным уровнями молекулы [154]. При одинаковой длине связи ХС в слабое поле (дезэкранирование) уменьшаются в ряду  $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$  (см. рис. 4.11), что соответствует изменению положения возбужденных уровней. В сильно асимметричных мостиках M–O–M, характерных для Mo и V, ХС определяется расстоянием до ближайшего атома M, с которым образуется более ковалентная связь и который, давая максимальный вклад в разрыхляющие орбитали, определяет положение низколежащих возбужденных уровней. Характеристика связи в асимметричных мостиках с помощью среднего расстояния приводит к заниженной оценке степени ковалентности связи [167].

В спин-спиновом взаимодействии  $^{17}\text{O}$  с другими ядрами доминирует контактное взаимодействие, хотя можно выделить небольшой спин-орбитальный вклад [151]. Известны КССВ со многими ядрами (табл. 4.15). Наблюдение КССВ осложнено квадрупольным уширением линий ЯМР  $^{17}\text{O}$  и соседнего ядра.

Времена релаксации  $^{17}\text{O}$  не превышают долей секунды, для небольших

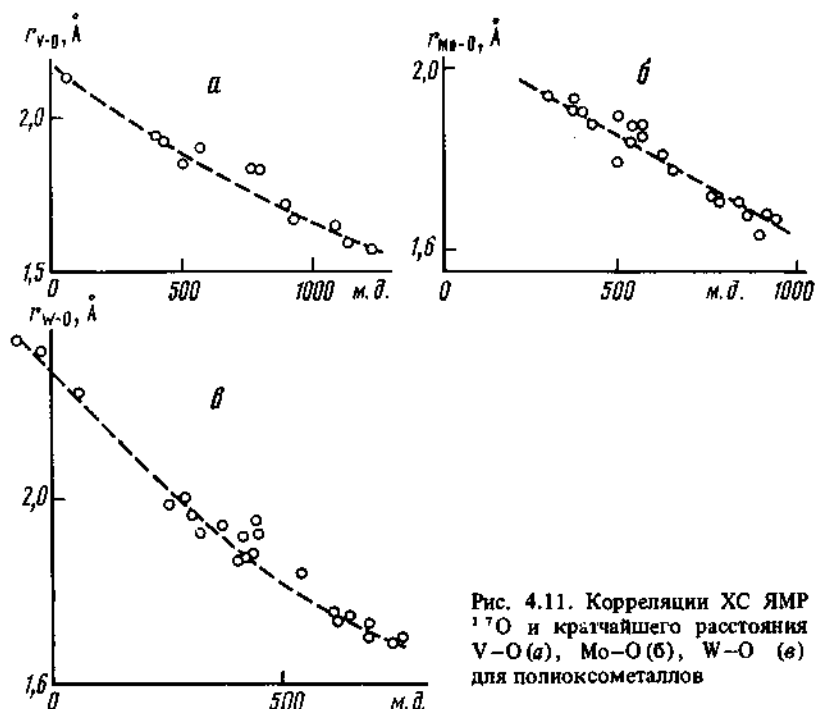


Рис. 4.11. Корреляции ХС ЯМР  $^{17}\text{O}$  и кратчайшего расстояния V-O (а), Mo-O (б), W-O (в) для полиоксметаллов

молекул около 10 мс. Они резко уменьшаются с ростом молекулярной массы и вязкости растворителя. Измерения времен релаксации  $^{17}\text{O}$  применяют для изучения подвижности кислородсодержащих молекул, изучения скорости обмена, определения скорости обмена таких молекул в сольватных оболочках парамагнитных ионов [173].

Изотопный обмен является мощным методом изучения состояния и стабильности реагентов, кинетики и механизмов химических реакций; применение ЯМР  $^{17}\text{O}$  для исследования изотопного кислородного обмена имеет те преимущества, что можно раздельно наблюдать за кинетикой обмена неэквивалентных атомов кислорода в реагентах. Исследование изотопного обмена кислородом в водных растворах декаванадата  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  и фосфорванадийвольфрамовых и фосфорванадиймолибденовых гетерополикислот [174, 175] позволило установить различие в изотопном обмене разных атомов кислорода в структуре, выяснить влияние замещения атомами ванадия атомов молибдена и вольфрама в анионе на его стабильность, предложить механизм диссоциации гетерополианионов.

**Сера.** Единственный магнитный изотоп серы  $^{33}\text{S}$  имеет природное содержание на порядок большее, чем  $^{17}\text{O}$ , однако из-за низкого гиромангнитного отношения чувствительность ЯМР  $^{33}\text{S}$  всего в 1,5 раза выше, чем у ЯМР  $^{17}\text{O}$ . Большой квадрупольный момент приводит к широким линиям ЯМР  $^{33}\text{S}$ , из-за чего специфичность метода ЯМР серы невысока. Низкая частота ЯМР ограничивает использование ЯМР серы в обычных полях. Возможности метода существенно возрастают в полях  $\geq 7\text{T}$ . Измеренные ХС (табл. 4.16) относятся к малым и симметричным молекулам.

Таблица 4.16. Данные ЯМР серы

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , Гц	Примечание	Литература
CS <sub>2</sub>	0	170		[176]
Na <sub>2</sub> S	-261	1700	H <sub>2</sub> O	[176]
H <sub>2</sub> S	171	-		[177]
MeSH	126	-	Чистая жидкость	[218]
Cl <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	-287	-		[177]
F <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	-291	-		[177]
OSC	262	-	Чистая жидкость	[177]
O <sub>2</sub> S(OMe) <sub>2</sub>	-364	-		[177]
Me <sub>2</sub> SO	223	2600		[176]
S <sub>8</sub>	-133	-		[176]
SF <sub>6</sub>	-155	-		[177]
SO <sub>2</sub>	607	-		[177]
SOCl <sub>2</sub>	556	-		[177]
HF <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	310	-		[177]
K <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	364	60	H <sub>2</sub> O	[179]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	365	40	H <sub>2</sub> O	[179]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	314	500	10 М/Н <sub>2</sub> O	[178]
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	331	40	H <sub>2</sub> O	[178]
ZnS	-230	70	Сфалерит	[176]

Заметим, что данные табл. 4.16 следует уточнить измерениями в высоких полях и при повышенных температурах, с тем чтобы достичь точности 1–3 м.д.

Используя данные измерений константы спин-вращательного взаимодействия для молекулы OCS (которая для линейных молекул связана с парамагнитным вкладом в экранирование), рассчитанный для свободного атома серы диамагнитный вклад и данные ЯМР на частоте 27.7 МГц, в [177] построили абсолютную шкалу экранирования серы. Известна только одна КССВ  $^1J(S-F) = 251$  Гц (SF<sub>6</sub>) [180].

**Селен.** Среди элементов подгруппы кислорода селен имеет благоприятный с точки зрения ЯМР магнитный изотоп – <sup>77</sup>Se. Первые измерения ЯМР селена относятся к 1950-м годам [181]. В связи с развитием химии селеноорганических соединений основной массив работ по ЯМР селена лежит в этой области. Многие данные по ЯМР селена получены методом двойного резонанса, однако сейчас преобладают прямые измерения спектров ЯМР. В качестве внешнего эталона использовали водный раствор селенистой кислоты H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> [181]. SeOCl<sub>2</sub> [182], диметилселен [183, 184], который наиболее употребителен. Заметим, что диалкилселенам присущ большой температурный коэффициент ХС (примерно 0.4 м.д./К), однако и другие соединения вряд ли составляют исключение. Наиболее представительный набор данных по ЯМР селена приведен в [13], ХС некоторых соединений и ионов приведен в табл. 4.17.

Полагают, что изменение ХС <sup>77</sup>Se определяется парамагнитным вкладом в экранирование, который максимален в соединениях с неподеленной

Таблица 4.17. Химические сдвиги ЯМР селена

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
H <sub>2</sub> Se	-226	Чистая жидкость	[182]
Me <sub>2</sub> Se	0	"	[183]
Et <sub>2</sub> Se	233	"	[183]
Ph <sub>2</sub> Se	402	"	[183]
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Se	694	"	[182]
(PF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Se	701	"	[182]
Me <sub>2</sub> SeO	812	H <sub>2</sub> O	[183]
Me <sub>2</sub> SeCl <sub>2</sub>	448	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[183]
MeSeCl <sub>3</sub>	890	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[183]
Sn(SeMe) <sub>4</sub>	-127	Чистая жидкость	[186]
(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Se	-666	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[187]
(GeH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Se	-612	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[187]
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	1282	H <sub>2</sub> O	[187]
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	1001	H <sub>2</sub> O	[181]
K <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	1024	H <sub>2</sub> O	[181]
SeO <sub>3</sub>	944	H <sub>2</sub> O	[181]
HSeO <sub>3</sub> F	1001	SO <sub>2</sub>	[182]
HSeO <sub>3</sub> Cl	1003	SO <sub>2</sub>	[182]
SeOF <sub>2</sub>	1378	Чистая жидкость	[182]
SeOFCl	1478	"	[182]
SeOCl <sub>2</sub>	1479	"	[182]
SeOBr <sub>2</sub>	1559	"	[182]
SeF <sub>4</sub>	1092	"	[182]
SeCl <sub>4</sub>	1154	DMF	[182]
H <sub>2</sub> SeCl <sub>6</sub>	1451	H <sub>2</sub> O	[182]
SeF <sub>6</sub>	610	Чистая жидкость	[182]

Примечание. В этой и последующих таблицах приняты следующие обозначения: Cp — циклопентадиенил; DMF — диметилформамид; DMSO — диметилсульфоксид; еп — этилендиамин, Et — этил; Ph — фенил; Py — пиридин; THF — тетрагидрофуран.

парой электронов и электроотрицательными атомами [13]. Примеров изучения растворов неорганических соединений селена немного; в [185] изучена зависимость ХС селена от pH в растворах селенистой кислоты; с ростом pH от -1 до 13 наблюдали постепенное превращение форм H<sub>3</sub>SeO<sub>3</sub><sup>+</sup> (-1257) → H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> (-1282) → HSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> (-1303) → SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (-1256 м.д.). Там же установлена корреляция между силовой константой  $\alpha$ -связи O-Se и ХС <sup>77</sup>Se. В изоструктурных органических соединениях существует линейная зависимость между ХС <sup>77</sup>Se и <sup>125</sup>Te [188].

Почти все КССВ <sup>77</sup>Se получены при регистрации ЯМР ядра X или двойного резонанса X{Se}. Наибольшее число данных относится к КССВ Se-P; знак <sup>1</sup>J(P-Se) всегда отрицателен, причем простая связь соответствует <sup>1</sup>J(P-Se) = -200 ÷ -500 Гц, а формально двойная связь — -500 ÷ -1000 Гц. Это позволяет делать некоторые структурные отнесения [189]. Константы

Таблица 4.18. Химические сдвиги ЯМР теллура

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
$\text{Me}_2\text{Te}$	0	Чистая жидкость	[13]
$\text{Ph}_2\text{Te}$	688	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[13]
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$	-5,4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	[11]
$\text{TeCl}_4$	1138	$\text{Me}_2\text{CO}$	[13]
	1962	THF	[13]
$\text{TeBr}_4$	1442	DMF	[13]
$\text{TeF}_4$	1271	$\text{MeCN}$	[198]
$\text{Me}_2\text{TeCl}_2$	749	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[13]
$\text{Me}_2\text{TeF}_2$	1231	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	[11]
$(\text{CF}_3)_2\text{TeF}_2$	1187		[199]
$\text{H}_2\text{TeCl}_6$	1402	2M HCl/ $\text{H}_2\text{O}$	[13]
$\text{H}_2\text{TeBr}_6$	1356	1M HBr/ $\text{H}_2\text{O}$	[13]
$\text{H}_2\text{TeI}_6$	857	1M HI/ $\text{H}_2\text{O}$	[13]
$\text{K}_2\text{TeO}_3$	1732	$\text{D}_2\text{O}$	[13]
$\text{H}_2\text{TeO}_6$	712	$\text{D}_2\text{O}$	[13]
$\text{Te}(\text{OTe}^*\text{F}_3)_6$	475; 536,5*	$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3, -110^\circ\text{C}$	[198]
$\text{XeOTeF}_3^+$	576	$\text{SbF}_6, 26^\circ\text{C}$	[198]
$\text{Xe}(\text{OTeF}_3)_4$	48	$\text{CFCl}_3, 24^\circ\text{C}$	[198]
$\text{OXe}(\text{OTeF}_3)_4$	499	$\text{CFCl}_3, 24^\circ\text{C}$	[198]

ССВ с оловом положительны и равны 1000–1500 Гц [186], в то время как  $^1J(^{207}\text{Pb}-\text{Se}) = 1170$  Гц в  $\text{MePbSeMe}$  [190],  $^1J(\text{Te}-\text{Se}) = -169$  Гц в  $\text{MeSeTeMe}$  [191] ( $\gamma(^{125}\text{Te}) < 0$ ). Константы ССВ с  $^{195}\text{Pt}$  зависят от состояния окисления платины: в  $\text{PtX}_3\text{SeMe}_2$   $^1J(\text{Pt}-\text{Se}) = 670, 507, 234$  Гц, а в  $\text{PtX}_5\text{SeMe}_2$   $^1J(\text{Pt}-\text{Se}) = 259, 101, -68$  Гц ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  соответственно) [192]. Величины  $^1J(\text{Se}-\text{H})$  лежат в пределах 1000–1500 Гц [193, 194].

**Теллур.** Наблюдение ЯМР  $^{125}\text{Te}$  значительно проще, чем  $^{77}\text{Se}$  (и по чувствительности, и из-за меньших величин  $T_1$  у  $^{125}\text{Te}$ ), однако данных по ЯМР  $^{125}\text{Te}$  значительно меньше. В подавляющем большинстве они получены методом двойного резонанса [188, 195]. Неорганические системы изучают в основном прямым методом ЯМР  $^{125}\text{Te}$  [196]. Везде в качестве внешнего эталона применяют  $\text{Me}_2\text{Te}$ , температурный коэффициент которого 0,14 м.д./К [197]. Некоторые данные приведены в табл. 4.18. Уменьшение ширины линии при снижении температуры указывает на спин-вращательный механизм релаксации в приведенных в [196] соединениях (измерения сделаны в поле 9,4 Т;  $T_1$  около 10 с). В растворах  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  и  $\text{K}_2\text{TeO}_3$  в воде  $T_1$  2,5 с [200]. Константы ССВ  $^{125}\text{Te}-\text{X}$  больше, чем аналогичные КССВ  $^{77}\text{Se}-\text{X}$ . Величины  $^1J(\text{P}-\text{Te}) \approx 2000$  Гц [201],  $^1J(\text{Te}-\text{Se}) = -169$  Гц в  $\text{MeTeSeMe}$  [191],  $^1J(\text{Te}-^{119}\text{Sn}) = -1385$  Гц в  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Te}$  [202],  $^1J(\text{Te}-\text{Pt}) = -1553$  Гц в  $\text{PtCl}_3\text{TeMe}_2$  [192].

#### 4.2.5. Алюминий, галлий, индий

Все распространенные изотопы алюминия, галлия, индия имеют магнитный момент, и ЯМР всех ядер имеет хорошую чувствительность (см. табл. 4.2). Наличие двух магнитных изотопов у галлия и индия позволяет создавать неравновесный изотопный состав препаратов и вводить изотопную метку. Значительный квадрупольный момент всех ядер ограничивает возможности ЯМР, особенно у индия.

**Алюминий.** В химии указанных элементов наиболее широко применяется ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . Изучены как металлоорганические, так и неорганические соединения и ионы (табл. 4.19); имеются подробные обзоры [13, 38, 203].

Из-за больших ширин линий ЯМР специфичность метода ЯМР  $^{27}\text{Al}$  сравнительно невысока. Области ХС алюминия в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении из одинаковых атомов сдвинуты друг относительно друга, и для октаэдрического кислородного окружения ХС равен  $20 \div -10$  м.д., а тетраэдрического —  $80-60$  м.д.

ЯМР  $^{27}\text{Al}$  широко используют при изучении состояния алюминия в растворах. В водных растворах ион  $\text{Al}^{3+}$  координирован 6 молекулами воды

Таблица 4.19. Данные ЯМР алюминия

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , Гц	Примечание	Литература
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0	3	0.1M $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	[204]
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	80	80	$\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$	[204]
$\text{AlCl}_4^-$	102	15	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[205]
$\text{AlBr}_4^-$	80	35	$\text{MeCN}$	[206]
$\text{AlI}_4^-$	-28	58	$\text{MeCN}$	[206]
$\text{AlH}_4^-$	100	420	$\text{Et}_2\text{O}$	[206]
$\text{Al}_2\text{Cl}_6$	105	126	$\text{Et}_2\text{O}$	[206]
$\text{Al}_2\text{Br}_6$	95	104	$\text{Et}_2\text{O}$	[206]
$\text{Al}_2\text{I}_6$	39	90	$\text{Et}_2\text{O}$	[207]
$\text{Al}_2\text{Me}_6$	156	450	Чистая жидкость	[207]
$\text{Al}(\text{DMF})_6^{3+}$	-1,7	40	$\text{DMF}$	[208]
$\text{Al}(\text{MeCN})_6^{3+}$	-34	73	$\text{MeCN}$	[206]
$\text{Al}(\text{Acac})_3$	0	93	$\text{C}_6\text{H}_6$	[206]
$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	0	125	$\text{H}_2\text{O}$	[206]
$\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4^-$	-6,8	80	$\text{H}_2\text{O}$	[209]
$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5^+$	-3,3	5	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$	[209]
$\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$	3	450	$\text{H}_2\text{O}$	[210]
$(\text{Al}_3(\text{OH})_2^{9+})^*$	62,5	50	$\text{H}_2\text{O}$	[204]
$(\text{AlW}_{12}\text{O}_{40}^{12-})^*$	71,2	20	$\text{H}_2\text{O}$	[211]
$\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}^{3-}$	15,4	50	$\text{H}_2\text{O}$	[211]
$\text{Co}(\text{AlCl}_4)_2$	-225	-	$\text{C}_6\text{H}_6$	[13]
$\text{Co}(\text{AlBr}_4)_2$	-144	-	$\text{C}_6\text{H}_6$	[13]

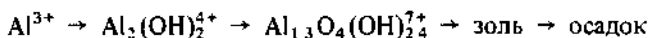
\* Тетраэдр  $\text{AlO}_4$  в центре аниона.



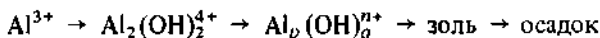
(доказано методом ЯМР  $^1\text{H}$  [212] и  $^{17}\text{O}$  [213]). По ЯМ-релаксации  $^{27}\text{Al}$  проверяли модели взаимодействия акваиона алюминия с другими частицами раствора [45]. Сольватацию  $\text{Al}(\text{III})$  изучали в [206, 208]. При растворении безводных солей  $\text{Al}_2\text{X}_6$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в неводных растворителях наблюдают две линии —  $\text{AlX}_4^-$  и  $\text{AlL}_3^{3+}$ , где  $\text{L}$  — молекула растворителя [206]. Обнаружены ацидокомплексы акваиона  $\text{Al}(\text{III})$  с  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  [123, 131, 213]. По ЯМР  $^{27}\text{Al}$  и в том и в другом случае наблюдают 2 линии с ХС около  $-3$  и  $-7$  м.д. Наличие нескольких (до 5) линий в ЯМР  $^{31}\text{P}$  таких растворов показывает, что линия  $-7$  м.д. (а возможно, и  $-3$  м.д.) является суперпозицией линий нескольких комплексов.

Амфотерные свойства алюминия приводят к образованию как катионных, так и анионных форм в водных растворах: в щелочных растворах  $\text{Al}(\text{III})$  существует в виде алюминат-иона  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . При разных условиях в таких растворах наблюдают одну линию с ХС около 80 м.д., ширина которой зависит от состава раствора и условий: результаты изучения алюминатных растворов обобщены в [214].

При нейтрализации растворов солей алюминия идут реакции гидролиза и поликонденсации акваиона алюминия, и для их изучения применяют метод ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . В результате ряда исследований [160, 207, 215-224] установлено, что поликонденсация идет по схеме



или



в зависимости от состава исходного раствора и условий осаждения. Комплексы  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  ( $\text{Al}_{13}$ ) и некоторые из  $\text{Al}_p$  обнаруживаются по ЯМР  $^{27}\text{Al}$ . Структура  $\text{Al}_{13}$  предполагается в растворе такой же, как и в кристалле [225]. При этом по ЯМР  $^{27}\text{Al}$  наблюдают только центральный атом в тетраэдре (62,5 м.д. [204]), а широкая линия октаэдров этого комплекса маскируется линией акваиона  $\text{Al}^{3+}$  и широкими линиями других комплексов с ХС 10–12 м.д. [224]. Сопоставление состава растворов, определенного методом ЯМР  $^{27}\text{Al}$ , с рентгенографическими данными позволило установить зависимость структуры гидроксида  $\text{Al}(\text{III})$  от вида гидроксокомплексов в растворе перед осаждением геля гидроксида [219].

**Галлий.** Более узкие линии ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  и большая его чувствительность по сравнению с ЯМР  $^{69}\text{Ga}$  привели к преимущественному применению ЯМР  $^{71}\text{Ga}$ . Только в редких случаях, в основном в релаксационных измерениях, используют и ядро  $^{69}\text{Ga}$ . Диапазон ХС галлия шире, чем у алюминия, однако большие экспериментальные трудности по сравнению с ЯМР  $^{27}\text{Al}$  ограничили применение ЯМР  $^{71}\text{Ga}$ . Данные ЯМР некоторых форм  $\text{Ga}(\text{III})$  в растворах приведены в табл. 4.20.

Методом ЯМР галлия изучен ряд комплексов  $\text{Ga}(\text{III})$  в растворах: фторокомплекс  $\text{Ga}(\text{III})$  в системе  $\text{GaCl}_3\text{—HF—H}_2\text{O}$  изучали в [226], где по ЯМР  $^{19}\text{F}$  найдены 4 комплекса:  $\text{GaF}_4^-$ ,  $\text{GaF}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $[\text{GaF}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ ,  $[\text{GaF}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2-}$ , а по ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  наблюдали одну широкую линию; смешанные комплексы галогенидов галлия в ацетонитрильных растворах изучены в [232]; цитратные комплексы — в [233], роданидные — в [229], взаимодействие  $\text{Ga}^{3+}$  с фосфат-ионом — в [234], галогенидные комп-

Таблица 4.20. Данные ЯМР  $^{71}\text{Ga}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , Гц	Примечание	Литература
$\text{GaH}_4^-$	682	—	$\text{Et}_2\text{O}$	[255]
$\text{GaF}_4^-$	581	1000	$\text{H}_2\text{O}$	[226]
$\text{GaCl}_4^-$	197	300	Расплав $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$	[225]
	257	100	$\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$	[225]
$\text{GaCl}_3\text{Br}^-$	211	110	$\text{MeCN}$	[227, 228]
$\text{GaCl}_2\text{Br}_2^-$	171	120	$\text{MeCN}$	[227, 228]
$\text{GaClBr}_3^-$	118	113	$\text{MeCN}$	[227, 228]
$\text{GaBr}_4^-$	67	100	$\text{MeCN}$	[227, 228]
$\text{GaCl}_3\text{NCS}^-$	225	—	$\text{MeCN}$	[229]
$\text{GaCl}_2(\text{NCS})_2^-$	194	—	$\text{MeCN}$	[229]
$\text{GaCl}(\text{NCS})_3^-$	157	—	$\text{MeCN}$	[229]
$\text{GaI}_4^-$	-505	100	$\text{MeCN}$	[227]
$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	192	600	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	[225]
$\text{Ga}(\text{OD})_4^-$	220	152	$\text{NaOD}/\text{D}_2\text{O}$	[38]
$\text{Ga}(\text{MeCN})_6^{3+}$	-72	—	$\text{MeCN}$	[230]
$\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0	—	$\text{H}_2\text{O}$	[227]
$\text{Ga}(\text{DMF})_6^{3+}$	-25	120	$\text{DMF}$	[231]

Таблица 4.21. Данные ЯМР  $^{115}\text{In}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , Гц	Примечание	Литература
$\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	0	375	$\text{H}_2\text{O}$	[238]
	10	1800	$\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:20$	[239]
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	-18	300	$\text{H}_2\text{O}$	[238]
$\text{InCl}_4^-$	441	370	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InCl}_3\text{Br}^-$	398	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InCl}_2\text{Br}_2^-$	323	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InClBr}_3^-$	253	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InBr}_4^-$	186	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InBr}_3\text{I}^-$	11	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InBr}_2\text{I}_2^-$	-176	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InBrI}_3^-$	-372	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InI}_4^-$	-570	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
	-583	250	$\text{Et}_2\text{O}$	[238]
	-580	1080	$\text{HI}:\text{H}_2\text{O} = 1:7$	[238]
$\text{InCl}_3\text{I}^-$	250	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InCl}_2\text{I}_2^-$	11	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]
$\text{InClI}_3^-$	-266	—	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[240]

лексы — в [235, 236]. КССВ галлия с протонами и дейтонами измерены в [237]. ЯМ-релаксация галлия в тетраэдрических хлоридбромидных комплексах  $GaCl_x Br_{4-x}$  изучена в [228].

**Индий.** Работы по ЯМР индия ограничены изучением высокосимметричных комплексов, так как при более низкой, чем кубическая, симметрии окружения ядра линия ЯМР слишком широка. Все измерения сделаны на ядре  $^{115}In$ , кроме специальных случаев. Данные ЯМР индия приведены в табл. 4.21. Отмечена малая зависимость ХС ионов  $InX_4^-$  от растворителя [240]. Многие октаэдрические комплексы индия не наблюдают в ЯМР из-за обмена молекул сольватной оболочки с растворителем.

#### 4.2.6. Олово, таллий, свинец, висмут

Химические свойства этих элементов во многом схожи, поэтому и ЯМР их соединений рассматривается вместе. Магнитные изотопы есть у каждого из данных элементов, причем у всех изотопов, кроме  $^{209}Bi$ , спин равен  $1/2$ , т.е. ЯМР не осложнен квадрупольными взаимодействиями (см. табл. 4.2). Отличие природного содержания магнитных изотопов олова, таллия и свинца от 100% позволяет изучать изотопный обмен соединений этих элементов методом ЯМР. Обзоры по ЯМР олова, таллия, свинца, висмута приведены в [11, 13].

**Олово.** Кроме указанного в табл. 4.2 изотопа  $^{119}Sn$ , магнитный момент есть у изотопа  $^{115}Sn$ , содержание которого в природе 0,35%. Этот изотоп практически не используется в ЯМР из-за малого содержания. Измерения обычно ведут на изотопе  $^{119}Sn$  из-за более высокой чувствительности. Кроме прямого детектирования резонанса [241, 242] используют и методы двойного резонанса [243]. Большое отрицательное гиромагнитное отношение  $^{119}Sn$  предопределяет ограниченное использование ЯЭО. ХС некоторых соединений, отсчитанные от  $Sn(CH_3)_4$ , для которого  $\Xi = 37,290665$  МГц, приведены в табл. 4.22.

В работе [256] по спектрам ЯМР олова и протонов подтвержден синтез и существование в растворе комплекса  $[HRh(SnCl_3)_5]^{3-}$ . Данные о ХС олова приведены также в обзорах [11, 260, 261].

Полагают, что изменение ХС олова определяется парамагнитным вкладом в экранирование. Замещение лиганда в тетракоординированных комплексах олова приводит к изменению ХС более чем на 300 м.д., однако аддитивности при замещении обычно не наблюдают; когда координирующие атомы одинаковы или сходны по электронной структуре (S/Se), аддитивность наблюдается. В парамагнитном вкладе в экранирование для олова учитываются  $5d$ - и  $5p$ -электроны. Вклад в экранирование от  $d$ -электронов в тетракоординированных комплексах олова мал, и эффекты экранирования описывают изменением факторов  $P_{5p}$  и  $\langle r^{-3} \rangle_{5p}$ ; фактор  $\Delta E$  считают примерно постоянным [262]. В комплексах с переходными элементами фактор  $\Delta E$  может значительно меняться [263]. Наблюдается корреляция между ХС  $^{119}Sn$  и  $\sigma$ -константами Гаммета [264], ХС  $^{119}Sn$  и ХС  $^{207}Pb$  в родственных соединениях [13].

Данных о КССВ  $^{119}Sn$  с другими ядрами опубликовано достаточно много, самые большие КССВ  $^1J(P-Sn)$ ,  $^2J(^{119}Sn-^{119}Sn) = 21248$  Гц в комплексе  $[Re(SnCl_3)_5Cl]^{4-}$  [257]; некоторые КССВ приведены в табл. 4.22.

Таблица 4.22. Данные ЯМР  $^{119}\text{Sn}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	$^1J(\text{X}-^{119}\text{Sn})$	X	Примечание	Литература
$\text{SnMe}_4$	0	-340	$^{13}\text{C}$	5%/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[244]
		54	$^1\text{H}$		[245]
$\text{SnEt}_4$	1,4	-307	$^{13}\text{C}$		[246, 247]
$\text{SnPh}_4$	-137	-	-	30%/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub>	[248]
$\text{SnCl}_4$	-150	470	$^{35}\text{Cl}$	Чистая жидкость	[242, 245]
$\text{SnBr}_4$	-638	920	$^{81}\text{Br}$	"	
$\text{SnI}_4$	-1701	940	$^{127}\text{I}$	CS <sub>2</sub>	[242, 245]
$\text{SnCl}_2$	-388	-	-	12M HCl/H <sub>2</sub> O	[245]
(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> S	86,5	-	-	20%/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[249]
(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Se	44,5	-	-	20%/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> Te	-66,8	-	-	20%/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	75	-	-	25%/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	[250]
(Me <sub>3</sub> Sn) <sub>3</sub> P	86,5	832	$^{31}\text{P}$	65%/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	[251]
Me <sub>3</sub> SnLi	-183	-	-	20%/THF	[243]
Me <sub>3</sub> SnB(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-150	-	-	Чистая жидкость	[252]
Me <sub>3</sub> SnSiMe <sub>3</sub>	-126,7	656	$^{29}\text{Si}$	"	[253]
		-108,7	-240	$^{13}\text{C}$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
		4460	$^{117}\text{Sn}$	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	
Me <sub>3</sub> SnPbMe <sub>3</sub>	-57	-3570	$^{207}\text{Pb}$	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	[254]
SnH <sub>4</sub> *	-186	2960	$^1\text{H}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , -80 °C	[255]
Sn(OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-590	-	-		[242]
[Pt(SnCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	-142	6230	$^{117}\text{Sn}$		[257]
		-133	6387	$^{117}\text{Sn}$	
[Rh(SnCl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl] <sup>3-</sup>	-100	547	$^{103}\text{Rh}$	HCl/H <sub>2</sub> O	[259]
		1952	$^{117}\text{Sn}$	HCl/H <sub>2</sub> O	

Константы  $^1J(\text{C}-\text{Sn})$  зависят от гибридизации  $\alpha$ -атома углерода [79]. В ЯМ-релаксации тетрагалогенидных соединений олова преобладает скалярный вклад, в других соединениях — спин-вращательный вклад [245].

**Свинец.** Данных по ЯМР свинца гораздо меньше, чем олова, вследствие более трудной регистрации сигнала ЯМР. ХС в  $^{207}\text{Pb}$  отсчитывают от  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ , для которого величина  $\Xi = 20.920597$  МГц. Как и у  $^{119}\text{Sn}$ , влияние концентрации комплекса и растворителя на ХС невелико. Данные ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  приведены в табл. 4.23.

Линейная корреляция между ХС свинца и олова показывает втрое большую, чем у олова, чувствительность ХС свинца к изменению окружения. Изменения ХС у свинца, как и у олова, определяются парамагнитным

Таблица 4.23. Данные ЯМР свинца

Форма	$\delta$ , м.д.	$J(X-Pb)$	X	Примечание	Литература
$PbMe_4$	0	250	$^{13}C$	85%/толуол	[265]
$PbEt_4$	73	—	—	Чистая жид- кость	[265]
$Pb(NO_3)_2$	-2961	—	—	$1M/H_2O$	[266]
$Pb(ClO_4)_2$	-2950	—	—	$1M/H_2O$	[267]
$PbCl_4$	—	705	$^{35}Cl$	Чистая жид- кость	[268]
$PbO_2$	4450	—	—	Твердое тело	[267]
$PbO$	3750	—	—	Массикот	[267]
	-5850	—	—	Глет	[267]
$PbS$	750	—	—	Твердое тело	[269]
$PbSe$	1050	—	—	"	[269]
$PbTe$	50	—	—	"	[269]
$PbCl_2$	-4750	—	—	"	[267]
$PbSO_4$	-4550	—	—	"	[267]
$Pb$	11150	—	—	Металл	[270]
$(PbMe_3)_2$	-281	-286	$^{207}Pb$	$C_6H_6$	[265]
$Me_3PbSnMe_3$	-324	-57	$^{119}Sn$	$C_6H_6$	[265]
$Me_3PbSeMe_3$	380	-1170	$^{77}Se$	$C_6H_6$	[265]
$Me_3PbNMePh$	227	261	$^{15}N$	$C_6H_6$	
$Me_3PPh_3$	41	-1335	$^{31}P$	$C_6H_6$	[265]
$Me_3PbB(NMeCH_2)_2$	-362	1330	$^{11}B$	THF	[265]

вкладом. Данные ЯМР твердых образцов показывают, что важную роль в экранировании  $^{207}Pb$  играет координационное число. Константы ССВ у свинца по величине меньше, чем у олова (см. табл. 4.22 и 4.23).

В продольной ЯМ-релаксации  $PbCl_4$  [268] доминирует спин-вращательный механизм, а в поперечной — скалярный механизм релаксации. В концентрированном водном растворе перхлората свинца заметен вклад анизотропии ХС в  $T_1$ , а в разбавленном растворе преобладает спин-вращательный механизм [217].

**Таллий.** В спектроскопии ЯМР обычно используют изотоп  $^{205}Tl$ . Известны две степени окисления таллия —  $Tl(I)$  и  $Tl(III)$ , причем последняя более для него характерна. Ион  $Tl^+$  легко замещает Na и K в биологических и биохимических объектах, что позволяет использовать его как метку при применении ЯМР в биологических исследованиях, однако при этом надо помнить о высокой токсичности таллия. ХС  $^{205}Tl$  некоторых соединений таллия, отсчитанные от ХС водного раствора при бесконечном разбавлении, приведены в табл. 4.24 [13].

Водные растворы солей  $Tl(I)$  изучены в [271, 278, 279], растворы в неводных растворителях в [276, 277, 280]. Замена воды на тяжелую воду меняет ХС незначительно (около 10 м.д.), но в комплексе с этилендиаминном ХС при этом меняется на 100 м.д. [281]. Изменение сольватной сферы

Таблица 4.24. Химические сдвиги ЯМР таллия

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
$\text{Me}_3\text{Tl}$	4753	$\text{Et}_2\text{O}$ , 24 °C	[271]
	4504	10%/Me <sub>2</sub> CO, -70 °C	[272]
$\text{Me}_2\text{TlOH}$	3636	$\text{H}_2\text{O}$ , 24 °C	[271]
$\text{Me}_2\text{TlI}$	3594	1,2M/DMSO	[271]
$\text{Me}_2\text{TlBr}$	3575	DMSO	[271]
$\text{Me}_2\text{TlF}$	3413	DMSO	
	3478	1M/ $\text{H}_2\text{O}$	[271]
	3514	$\text{H}_2\text{O}$ , [Tl] $\longrightarrow$ O	[273]
$\text{TlCl}_3$	3450	DMSO, [Tl] $\longrightarrow$ O	[273]
	2581	Чистая жидкость, 25 °C	[274]
	2307	$\text{H}_2\text{O}$ , [Tl] $\longrightarrow$ O	[274]
$\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$	2592	0,13M $\text{HNO}_3$ , [Tl] $\longrightarrow$ O	[275]
$\text{TlBr}_3$	1235	0,3M/ $\text{H}_2\text{O}$	[275]
$\text{TlNO}_3$	0	$\text{H}_2\text{O}$ , [Tl] $\longrightarrow$ O	[276]
	783	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , [Tl] $\longrightarrow$ O	[13]
	360	DMSO, [Tl] $\longrightarrow$ O	[13]
	145	DMF, [Tl] $\longrightarrow$ O	[276]
	35	MeOH, [Tl] $\longrightarrow$ O	[276]
$\text{TlClO}_4$	369	DMSO, [Tl] $\longrightarrow$ O	[277]

$\text{Tl}^+$  меняет ХС в пределах 2500 м.д. Диапазоны ХС  $\text{Tl}(\text{I})$  около 3500 м.д.,  $\text{Tl}(\text{III})$  — около 400 м.д., общий диапазон около 5500 м.д. [13].

Растворы солей  $\text{Tl}(\text{III})$  изучены слабее [271, 274, 275]. Концентрационная зависимость ХС в растворах  $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$  в  $\text{HNO}_3$  приведена в [282], зависимость от pH — в [275]. Изменения от концентрации, pH и противоиона превышают 2000 м.д. Изучен ряд комплексов с органическими лигандами и органоталлиевых соединений [271, 274, 283], величина КССВ  $^1J(^{205}\text{Tl}-\text{C})$  превышает 10 кГц [284],  $^2J(^{205}\text{Tl}-\text{H}) = -269$  Гц [272] в метилталлии.

ЯМ-релаксация  $^{205}\text{Tl}$  и  $^{203}\text{Tl}$  одинакова, не зависит от частоты ЯМР, и  $T_1 \geq T_2$ . Для иона  $\text{Tl}^+$  в воде  $T_1 = 1,85$  с, для метанольного раствора  $T_1 = 0,91$  с [281]; основной вклад в ЯМ-релаксацию дает спин-вращательное взаимодействие [338], однако возможен и вклад анизотропии ХС [13]. ЯМ-релаксация  $\text{Tl}^{3+}$  изучена слабо. В растворе  $\text{HCl}$  ширина линии ЯМР таллия около 10 кГц, а в растворе  $\text{HBr}$  5 кГц; в дегазированном растворе  $\text{Me}_2\text{Tl}^+$   $T_1 = 0,56$  с [13].

**Висмут.** Висмут целиком состоит из магнитного изотопа  $^{209}\text{Bi}$ , ядро которого имеет большой квадрупольный момент. Последнее обстоятельство ограничивает применение ЯМР  $^{209}\text{Bi}$  только высокосимметричными соединениями. Вышло всего несколько работ [285–287], посвященных изучению иона гексафторвисмутата, в нем КССВ  $^1J(\text{Bi}-\text{F})$  наблюдали даже в твердом теле.

#### 4.2.7. Фтор, хлор, бром, йод

Все стабильные изотопы галогенов имеют магнитные моменты (см. табл. 4.2). Изучение галогенсодержащих соединений методом ЯМР широко развито благодаря большой чувствительности ядер. В подавляющем числе работ использован метод ЯМР фтора [13, 113, 288–290], и только в последнее десятилетие все шире используется и ЯМР хлора, брома, йода [291].

Наличие двух изотопов у хлора и брома позволяет применять в исследованиях изотопное замещение. Значительные квадрупольные моменты ядер Cl, Br, I заметно ограничивают возможности метода ЯМР.

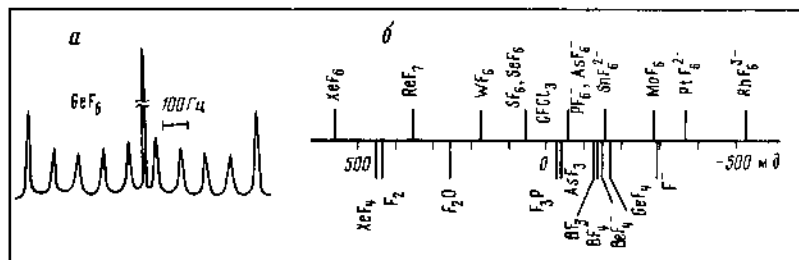


Рис. 4.12. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  гексафторгерманата (а) и шкала ХС ЯМР  $^{19}\text{F}$  (б)

**Фтор.** К настоящему времени накоплен большой массив данных по ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Метод ЯМР фтора применяется во всевозможных исследованиях: для получения структурной, химической и физической информации [11, 13, 113, 289]. Шкала ХС фтора приведена на рис. 4.12, ХС некоторых соединений – в табл. 4.25.

В экранировании  $^{19}\text{F}$  важную роль играет парамагнитный вклад. Для двухатомных молекул экранирование коррелирует с ионностью связи: ковалентный характер связи увеличивает  $\sigma^p$  и уменьшает  $\sigma^d$ , что в общем уменьшает экранирование.

Экранирование в октаэдрических фторокомплексах подробно обсуждено в [290]. Эффекты растворителя в ЯМР  $^{19}\text{F}$  достигают 10 м.д., подобную величину дает и водородная связь – разность между ХС жидкого и газообразного  $\text{HF}$  достигает 20 м.д. [295]. Константы ССВ с другими ядрами составляют величины порядка нескольких килогерц (табл. 4.26).

Фтор образует соединения или ионы  $\text{EF}_6$  со многими элементами, что создает благоприятные условия для определения КССВ с квадрупольными ядрами, а также для наблюдения ЯМР на центральном ядре. Пример спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  с прекрасно разрешенной сверхтонкой структурой иона  $\text{GeF}_6^{2-}$  показан на рис. 4.12 [298]. Приведены расчеты экранирования ядер фтора в различных соединениях:  $\text{F}_2$  [299],  $\text{GeF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{UF}_6$  [300, 301]. Корреляция ХС  $^{19}\text{F}$  и параметров, характеризующих донорные свойства партнера (частота валентных колебаний,  $\sigma$ -константы Гаммета, электроотрицательность), обсуждена в [302]. Изменение ХС  $^{19}\text{F}$  в смешанных галогенидных комплексах вольфрама и молибдена в связи со структурными данными обсуждено в [303]. Данные о ХС  $\text{HF}$ ,  $\text{NOF}$ .

Таблица 4.25. Химические сдвиги ЯМР фтора

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература	Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
F <sub>2</sub> (газ)	432		[288]	SeF <sub>4</sub>	64		[288]
HF				TeF <sub>4</sub>	-128		[288]
газ	-221		[288]	PF <sub>5</sub>	-76		[288]
жид-	-173		[288]	SbF <sub>5</sub>	-76		[288]
кость							
F <sup>-</sup>	-281		[290]	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-128		[113]
ClF	-448		[288]	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	-65		[288]
ClF <sub>3</sub>	13		[288]	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	-59		[288]
Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	139		[288]	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	-109		[288]
BeF <sub>2</sub>	-170		[288]	SF <sub>6</sub>	50		[288]
XeF <sub>2</sub>	-258		[288]	SeF <sub>6</sub>	51		[288]
OF <sub>2</sub>	248		[288]	TeF <sub>6</sub>	-60		[288]
FSSF	-122,5	CFCl <sub>3</sub>	[288]	MoF <sub>6</sub>	-278		[288]
O=SF <sub>2</sub>	74,5	CFCl <sub>3</sub>	[288]	WF <sub>6</sub>	166		[288]
S=SF <sub>2</sub>	79,5	CFCl <sub>3</sub>	[228]	XeF <sub>6</sub>	546		[288]
BF <sub>3</sub>	-126		[288]	NiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-333		[290]
NF <sub>3</sub>	147		[292]	PdF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-326		[290]
PF <sub>3</sub>	-35		[288]	PtF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-368		[290]
AsF <sub>3</sub>	-42		[288]	SnF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-153		[290]
SbF <sub>3</sub>	87		[292]	GeF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-118		[290]
BeF <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-163		[288]	TiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	82		[290]
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-145		[288]	RhF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	-521		[293]
CF <sub>4</sub>	-59		[292]	OsF <sub>6</sub>	-89	40 °C	[294]
SiF <sub>4</sub>	-174			IrF <sub>6</sub>	-205	60 °C	[294]
F				AuF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	-109	BrF <sub>3</sub> , -60 °C	[294]
F } S	-118		[288]	UF <sub>6</sub>	764	CFCl <sub>3</sub> , 28 °C	[294]
F } F	-71						
CFCl <sub>3</sub>	0						

F<sub>2</sub>, OF<sub>2</sub> в жидком и газообразном состояниях, а также в водных растворах приведены в [113, 295, 304–306].

ЯМР <sup>19</sup>F широко используется для изучения состояния и реакций замещения лигандов в растворах фторидных комплексов переходных металлов и их соединений; растворы VOF<sub>3</sub>, NbF<sub>5</sub>, TaF<sub>5</sub>, MoO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, VO<sub>2</sub>F<sub>4</sub> изучены в [307–309], фторокомплексы оксопероксвольфрамов в [309, 310], реакции замещения в растворах фторгаллатов в [227], фторборатные комплексы в [311], превращения гексафторидных комплексов Rh(III), Ru(IV), Os(IV) в водных растворах в [293, 312], образование пероксофторстаннатов в [313], образование полифторсерных кислот в [314]. Большую



Таблица 4.26. Константы спин-спинового взаимодействия с ядром  $^{19}\text{F}$ 

Форма	$J(\text{F-X})$	X	Литература	Форма	$J(\text{F-X})$	X	Литература
$\text{NF}_3$	160	$^{14}\text{N}$	[269]	$\text{SbF}_6^-$	1843	$^{121}\text{Sb}$	[269]
$\text{PF}_3$	1441	$^{31}\text{P}$	[296]	$\text{TeF}_6$	3688	$^{125}\text{Te}$	[269]
$\text{BF}_3$	10	$^{11}\text{B}$	[269]	$\text{MoF}_6$	44	$^{95}\text{Mo}$	[296]
$\text{SiF}_4$	178	$^{29}\text{Si}$	[296]	$\text{TiF}_6^{2-}$	33	$^{47}\text{Ti}$	[297]
$\text{PF}_5$	916	$^{31}\text{P}$	[296]	$\text{GeF}_6^{2-}$	98	$^{73}\text{Ge}$	[297]
$\text{PF}_6^-$	710	$^{31}\text{P}$	[296]	$\text{PtF}_6^{2-}$	1072	$^{195}\text{Pt}$	[294]
$\text{SF}_6$	252	$^{33}\text{S}$	[180]	$\text{RhF}_6^{3-}$	244	$^{103}\text{Rh}$	[293]
$\text{AsF}_6^-$	930	$^{75}\text{As}$	[96]	$(\text{XeF}_6)_4$	325	$^{129}\text{Xe}$	[294]

Таблица 4.27. Данные ЯМР  $^{35}\text{Cl}$ 

Форма	T, К	$\delta^*$ , м.д.	$T_1$ , мкс	$T_2$ , мкс	$\nu_Q$ , МГц	Литература
$\text{Cl}_2$	206	130 (150)	—	—	—	[318]
	298	370 (150)	—	41	109	[318]
$\text{CH}_3\text{Cl}$	298	40	—	100	68	[319]
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	303	33	—	50	72,5	[319]
$\text{CHCl}_3$	—	410	—	24	76,6	[319]
$\text{CCl}_4$	—	560	—	22	81,3	[319]
$\text{CFCl}_3$	299	470 (50)	38	—	79,6	[291]
$\text{SiCl}_4$	299	174 (7)	46	52	40,8	[320]
$\text{GeCl}_4$	299	170 (60)	—	41	51,4	[320]
$\text{SnCl}_4$	299	120 (60)	—	22	48,2	[320]
$\text{PbCl}_4$	298	—	—	5	45,2	[291]
$\text{TiCl}_4$	299	840 (30)	—	400	12,2	[320]
$\text{VCl}_4$	298	990 (50)	—	120	—	[321]
$\text{PCl}_5$	299	370 (90)	—	60	52,2	[320]
$\text{HCl}$	295	—	765	—	67,5	[291]
$\text{VOCl}_3$	298	790 (13)	—	153	23,1	[320]
$\text{POCl}_3$	299	430 (56)	—	27	57,9	[320]
$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	299	603 (13)	—	107	31,4	[319]
$\text{ClO}_3^-(\text{aq})$	298	1050	—	16	59,8	[319]
$\text{ClO}_4^-(\text{aq})$	301	1003	27000	27000	—	[319]

\* От раствора  $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$ , в скобках — погрешность измерения.

Примечание. Данные для  $T_{1,2}$ ,  $\nu_Q = (e^2 Qq/2h) \sqrt{1 + \eta^2/3}$  взяты из [291].

Таблица 4.28. Данные ЯМР  $^{81}\text{Br}$  [291]

Форма	$T_1$ , мкс	$T_2$ , мкс	$T$ , К	$\nu_Q$ , МГц	$^1J(\text{Br}-\text{X})$
HBr	17	—	295	448	62
PBr <sub>3</sub>	0,33	0,32	278	—	360
SnBr <sub>4</sub>	—	0,75	294	330	920
CdBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup> aq	—	0,17	298	—	—
HgBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup> aq	—	0,68	300	332	—
ZnBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup> aq	—	0,25	298	—	—
BrF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	—	—	—	—	1698

Таблица 4.29. Данные ЯМР йода

Форма	$T_1$ , мкс	$T_2$ , мкс	$T$ , К	$\nu_Q$ , МГц	$^1J(^{127}\text{I}-\text{X})$
SnI <sub>4</sub>	0,15	—	427	1390	940
SnCl <sub>3</sub> I	—	0,16	298	1355	1638
SnI <sub>3</sub> Cl	—	0,12	400	1355	1097
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	200	298	—	—
HgI <sub>4</sub> <sup>2-</sup> aq	—	0,21	300	840	—
IF <sub>6</sub> <sup>-</sup> (HF)	1000	—	307	—	2730
IF <sub>5</sub>	57	—	—	—	2100

роль метод ЯМР  $^{19}\text{F}$  сыграл в химии кремнефтористых соединений [315] и химии ксенона [294, 316, 317].

**Хлор, бром, йод.** Ядра этих галогенов имеют квадрупольный момент, возрастающий от хлора к йоду (см. табл. 4.2), поэтому линии ЯМР соединений и комплексов с концевыми атомами галогенов слишком широки и часто не наблюдаются (например, ширина линии ЯМР  $^{35}\text{Cl}$  и  $\text{CCl}_4$  при 300 К равна 15 кГц). Наиболее представительны данные ЯМР  $^{35}\text{Cl}$  (табл. 4.27).

Динамичный вклад в экранирование ядер свободных атомов галогенов возрастает от F к I [323]:

Галоген	F	Cl	Br	I
$\sigma^d$	464	1150	3080	5450

однако он не определяет ХС, поскольку мало меняется от соединения к соединению и примерно такой же, как у свободного атома [324]. В свободных ионах галогенов парамагнитный вклад должен быть равен нулю, в водных растворах взаимодействие с окружением также приводит к появлению парамагнитного вклада [325]. Многие теоретические оценки изменения ХС трудно проверить из-за погрешности измерений ХС. Для большинства форм брома ХС измерить трудно, о чем говорят данные ЯМР  $^{81}\text{Br}$  (табл. 4.28), ХС  $\text{BrO}_2$  от  $\text{Br}^\ominus$  составляет +2484 мд и  $^1J(\text{Br}-^{17}\text{O}) = 425$  Гц [161].

Диапазон ХС  $^{127}\text{I}$  определяет ХС периодат-иона (+4100 м.д. от Г). Из-за квадрупольного уширения данные ЯМР  $^{127}\text{I}$  ограничиваются, как и у брома, временами релаксации и КССВ (табл. 4.29 [291]).

ЯМР  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  применяется для изучения обменных реакций в растворах. Линии ЯМР этих ионов довольно узки. Такие исследования выполнены для реакции  $\text{X}^- + \text{X}_2 \rightleftharpoons \text{X}_3^-$  (для  $\text{X} = \text{Cl}$  в [318, 322, 326], для  $\text{X} = \text{I}$  в [327]). Для реакций  $\text{M}^{2+} + \text{X} \rightleftharpoons \text{MX}^+$ ,  $\text{MX}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{MX}_2$  изучено взаимодействие ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  с  $\text{Br}^-$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  с  $\text{I}^-$  [328];  $\text{Hg}^{2+}$  с  $\text{Cl}^-$  [329]. Изучено взаимодействие  $\text{Cl}^-$  с трехвалентными катионами:  $\text{Ga}^{3+}$  [330],  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Tl}^{3+}$  [331]. По ЯМР  $^{35}\text{Cl}$  обнаружено внешнесферное комплексобразование со стабильными в масштабе времени ЯМР хлораквакомплексами  $\text{Rh}(\text{III})$  [332].

#### 4.2.8. Инертные газы

Почти все элементы нулевой группы имеют магнитные изотопы (см. табл. 4.2). Первые измерения ЯМР благородных газов сделаны в начале 1950-х годов [333]. ЯМР этих элементов применяется в основном в молекулярной физике; инертность препятствует химическому приложению ЯМР этих ядер (кроме  $\text{Xe}$  и  $\text{Kr}$ ). Успешно развивающаяся химия ксенона и благоприятные свойства ядра  $^{129}\text{Xe}$  позволили составить значительный массив данных по ЯМР соединений ксенона [194, 317, 334] и подробно изучить особенности магнитного экранирования его ядра. Данные по ЯМР  $^{129}\text{Xe}$  приведены в табл. 4.30.

В обычных условиях ксенон — атомарный газ, и в этом случае экранирование его ядра чисто диамагнитное,  $\sim 5800$  м.д. Экранирование жидкого и газообразного  $\text{Xe}$  пропорционально плотности  $\sigma$  (м.д.) =  $\sigma_0 - 0,55$  (амага)

Таблица 4.30. Данные ЯМР  $^{129}\text{Xe}$

Форма	$\sigma$ , м.д.	$^1J(\text{Xe}-\text{F})$	Примечание	Литература
$\text{XeOF}_4$	0	1123	Чистая жидкость, $25^\circ\text{C}$	[317]
$\text{Xe}$	-5331	—	Чистая жидкость, $\eta = \text{C}_6\text{F}_{14}$	[317]
$\text{Xe}(\text{OSeF}_5)_2$	-2200	37	$\text{CFCl}_3$	[194]
$\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_2$	-2379	31	$\text{CFCl}_3$	[194]
$\text{FXeOSeF}_5$	-1952	37	$\text{CFCl}_3$	[194]
$\text{FXeOTeF}_5$	-2067	30	$\text{CFCl}_3$	[194]
$\text{XeF}_2$	-2023	5550	$\text{CFCl}_3$	[194]
	-1750	5616	$\text{BrF}_5$	[13]
$\text{FXeF}-\text{MoOF}_4$	-1383	5117, 6139	$\text{BrF}_5$ , $-80^\circ\text{C}$	[13]
$\text{FXeF}-\text{WOF}_4$	-1331	5051, 6196	$\text{BrF}_5$ , $-66^\circ\text{C}$	[13]
$\text{XeI}^+$	-514	7210	$\text{BrF}_5$ , $25^\circ\text{C}$	[13]
$\text{XeF}_5^+$	13	159, 1400	$\text{HF}$ , $25^\circ\text{C}$	[13]
$\text{XeF}_4$	253	3823	$\text{BF}_3$	[317]
$\text{XeO}_6^{4-}$	2077	—	$\text{H}_2\text{O}$	[13]
$\text{XeO}_3$	217	—	$\text{H}_2\text{O}$	[317]
$(\text{XeF}_6)_4$	-35	330	$(\text{F}_5\text{S})_2\text{O}$ , $-118^\circ\text{C}$	[317]

[335] (амага – плотность газа при нормальных условиях). Добавление других газов вызывает значительный вклад в экранирование [336].

Фториды и оксифториды ксенона изучали методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  [337, 338]; ЯМР  $^{129}\text{Xe}$  дает прямую информацию о координационной сфере Хе; ранние работы сделаны методом двойного резонанса  $^{19}\text{F}\{^{129}\text{Xe}\}$  [334], в настоящее время преобладают прямые измерения на ядре  $^{129}\text{Xe}$  [194, 317, 339].

Важную роль в ХС  $^{129}\text{Xe}$  играют координационное число Хе, гибридизация связывающих орбиталей, ионность связи; факторы  $\langle r^{-3} \rangle_{sp}$ ,  $\langle r^{-3} \rangle_{sd}$  и  $\Delta E$  в парамагнитном вкладе в экранирование примерно постоянны. Экранирование Хе растет в ряду Хе(VIII) < Хе(VI) < Хе(IV) < Хе(II) [13]. Величина  $^1J(^{129}\text{Xe}-\text{F})$  лежит в пределах 95–7200 Гц и коррелирует с расстоянием Хе–F [13]. Времена релаксации  $^{129}\text{Xe}$  в газообразном ксеноне примерно 1 ч, в жидком – примерно 1 мин, в оксифторидах – 0,1–1 с [13, 333]. Наибольшая величина  $T_1$  у  $^3\text{He}$  (до 2400 с [13, 340]). Ядра других изотопов в сжиженных газах имеют  $T_1 = 24$  с ( $^{21}\text{Ne}$  [341]); 0,6 с ( $^{83}\text{Kr}$  [342]); 0,04 с ( $^{131}\text{Xe}$  [343]). Свойства ксенона в адсорбированном состоянии изучены в [344].

#### 4.3. МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЯДЕР ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Во многих состояниях окисления переходные элементы парамагнитны, и в них регистрация ЯМР обычно невозможна; в состояниях  $d^0$ ,  $f^0$ ,  $d^{10}$  и  $f^{14}$ , а также в ряде случаев в состояниях с четным числом  $d$ - и  $f$ -электронов соединения диамагнитны и доступны для исследования методом ЯМР. Соединения лантаноидов, кроме La(III) и Lu(III), как правило, парамагнитны.

В переходных металлах основную роль в химической связи играют  $d$ - и  $f$ -орбитали. Они дают основной (парамагнитный) вклад в ХС, который наблюдают как у ядер самих переходных элементов, так и у ядер, связанных с ними. Большие диапазоны ХС (максимальный у  $^{59}\text{Co}$ , 18000 м.д., (1,8%)) отражают величину этого вклада. Для оценки последнего обычно пользуются приближением средней энергии [13]. В качестве меры величины диапазона ХС в [345] предложено изменение экранирования в тетрагалогенидных комплексах от  $\text{MCl}_4$  до  $\text{MI}_4$ . Направление этого смещения принимается нормальным у  $^{13}\text{C}$  (в высокое поле от Cl к I). В соответствии с этим в нормальном ряду экранирование меняется так: Cl < Br < I; положение фтора в этом ряду неопределенное. Большинство переходных металлов имеет нормальный галогенидный ряд экранирования, а у Ti, V, Nb, Cu зависимость противоположная [13].

Обзоры ЯМР переходных металлов приведены в [38, 346–348].

##### 4.3.1. Скандий, иттрий, лантан, титан, цирконий, гафний

Скандий, иттрий, лантан, титан, цирконий, гафний имеют магнитные изотопы со значительным природным содержанием (табл. 4.31), в соединениях они обычно в  $d^0$ -состоянии и могут быть исследованы методом ЯМР. Из всех приведенных магнитных изотопов только  $^{89}\text{Y}$  не имеет квадрупольного момента. Химическое поведение Sc, Y, La больше схоже с поведением щелочноземельных металлов, чем переходных элементов. Степень окисле-

Таблица 4.31. Свойства ядер магнитных изотопов переходных элементов

Изотоп	Спин	Природное содержание, %	Чувствительность	Диапазон ХС, м.д.	Q, Барн	$\nu_0$ , МГц (2,349 Т)	Эталон
$^{13}\text{C}$	1/2	1,1	1 { $^1\text{H}$ }	—	—	—	—
$^{45}\text{Sc}$	7/2	100	570	400	-0,22	24,29	$\text{Sc}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$
$^{89}\text{Y}$	1/2	100	0,22	—	—	4,90	$\text{Y}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$
$^{139}\text{La}$	7/2	99,9	112	—	0,21	14,13	$\text{La}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$
$^{175}\text{Lu}$	7/2	97,4	58	—	5,68	11,41	$\text{Lu}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$
$^{47}\text{Ti}$	5/2	7,3	0,3	2200	0,29	5,637	$\text{TiCl}_4$
$^{49}\text{Ti}$	7/2	5,5	0,4	2200	0,24	5,638	$\text{TiCl}_4$
$^{91}\text{Zr}$	5/2	11,2	2,0	1200	-0,21	9,33	—
$^{177}\text{Hf}$	7/2	18,5	0,22	—	4,5	3,12	—
$^{51}\text{V}$	7/2	99,7	720	3500	-0,05	26,29	$\text{VOCl}_3$
$^{93}\text{Nb}$	9/2	100	910	3300	-0,2	24,44	$\text{NbCl}_5$
$^{181}\text{Ta}$	7/2	100	69	6000	3	11,97	$\text{TaCl}_5$
$^{53}\text{Cr}$	3/2	9,6	16,4	2000	0,03	5,65	$\text{CrO}_4^{2-}$
$^{95}\text{Mo}$	5/2	15,7	9,7	6500	0,12	6,51	$\text{MoO}_4^{2-}$
$^{183}\text{W}$	1/2	14,4	0,02	11000	—	4,16	$\text{WO}_4^{2-}$
$^{55}\text{Mn}$	5/2	100	340	3500	0,55	24,66	$\text{MnO}_4^-$
$^{99}\text{Tc}$	9/2	—	740*	4600	-0,19	22,51	$\text{TcO}_4^-$
$^{187}\text{Re}$	5/2	63	164	—	2,6	22,74	$\text{ReO}_4^-$
$^{57}\text{Fe}$	1/2	2,2	0,001	12000	—	3,23	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
$^{59}\text{Co}$	7/2	100	532	20000	0,4	23,61	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$
$^{61}\text{Ni}$	3/2	1,2	0,08	1800	0,16	8,94	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
$^{99}\text{Ru}$	3/2	12,7	0,13	9000	0,076	3,39	$\text{RuO}_4$
$^{103}\text{Rh}$	1/2	100	0,06	13000	—	3,15	$\text{Rh}(\text{Acac})_3$
$^{105}\text{Pd}$	5/2	22,2	0,47	—	0,6	4,58	$\text{PdCl}_2^{2-}$
$^{187}\text{Os}$	1/2	1,6	0,004	—	—	2,30	$\text{OsO}_4$
$^{189}\text{Os}$	3/2	16,1	0,71	—	0,8	7,76	$\text{OsO}_4$
$^{193}\text{Ir}$	3/2	62,7	0,04	—	1,4	1,87	—
$^{195}\text{Pt}$	1/2	33,8	6,4	14000	—	21,50	$\Xi = 21,4 \text{ МГц}$
$^{63}\text{Cu}$	3/2	69	122	1000	-0,21	26,51	$\text{Cu}(\text{MeCN})_4\text{BF}_4$
$^{109}\text{Ag}$	1/2	48	0,09	2000	—	4,65	$[\text{Ag}^+] \rightarrow \text{O}$
$^{197}\text{Au}$	3/2	100	0,05	—	0,58	1,72	—
$^{67}\text{Zn}$	5/2	4,1	0,22	700	0,15	6,25	$[\text{Zn}^{2+}] \rightarrow \text{O}$
$^{113}\text{Cd}$	1/2	12,3	2,5	1000	—	22,18	$[\text{Cd}^{2+}] \rightarrow \text{O}$
$^{199}\text{Hg}$	1/2	16,8	1,8	5000	—	17,83	$[\text{Hg}^{2+}] \rightarrow \text{O}$

\*При содержании изотопа 100%.

ния их равна только 3+, они проявляют слабую тенденцию к образованию комплексов. Информация об окружении этих атомов в растворе получается скорее из данных ЯМ-релаксации, чем ЯМР.

**Скандий.** Высокая чувствительность и умеренный квадрупольный момент ядра позволяют применять ЯМР  $^{45}\text{Sc}$  для изучения растворов с концентрациями до  $10^{-4}$  г-ат/л. Отсчет ХС ЯМР  $^{45}\text{Sc}$  ведут от акваиона  $\text{Sc}^{3+}$  при бесконечном разбавлении. Концентрационная и анионная зависимость ХС измерены в [349]; изотопный эффект ХС акваиона при замещении  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$  равен 6,2 м.д. Концентрационная зависимость при концентрациях менее 1 г-ион/л линейна и указывает на взаимодействие с анионами; для растворов перхлората скандия наклон концентрационной зависимости равен -3,6, для бромида -2,5 и для хлорида +0,5 м.д./г-ион. Экстраполяция к нулевой концентрации для растворов нитрата, сульфата и йодата скандия не совпадает с общей для других солей точкой, что указывает на образование ацидокомплексов или ионных пар; на это же указывает и ширина линий ЯМР в разбавленных растворах [350].

Исследование ЯМ-релаксации скандия в водных растворах проведено в [351, 352], влияние образования ацидокомплексов с галогенид-ионами — в [353], неводных растворов — в [354], изучение иона  $\text{ScF}_6^{3-}$  — в [298] ( $\text{KCCB } ^1J(\text{Sc}-\text{F}) = 180$  Гц, константа квадрупольного взаимодействия 9,5 МГц).

**Иттрий.** Низкое гиромангнитное отношение  $^{89}\text{Y}$  приводит к длинным временам релаксации и малой чувствительности, что затрудняет детектирование ЯМР [355–357]. Изотопный эффект растворителя для акваиона близок к таковому для  $\text{Sc}^{3+}$  (4,3 м.д.). Концентрационные зависимости для растворов перхлората, хлорида и нитрата иттрия сходятся в одной точке с наклонами -1,1 и 7,5 м.д./г-ион. Ширина линии ЯМР  $^{89}\text{Y}$  в растворах постоянна в диапазоне pH 0–6 [357], ЯМ-релаксацию  $^{89}\text{Y}$  в растворах нитрата иттрия изучали в [358]. Механизм релаксации в основном диполь-дипольный и спин-вращательный; в 1 М растворе  $T_1 = 180$  с, а в 3 М растворе 85 с. При таких временах релаксации значительный выигрыш во времени регистрации могут дать методы с переносом поляризации с протонов, а также особые стационарные методы [359–361].

Иттрий по химическим свойствам близок к лантаноидам, и можно ожидать, что зависимость экранирования ядра иттрия от окружения будет подобна такой зависимости для лантаноидов, для которых измерение ХС затруднено. Известны ХС трех инертных комплексов иттрия: I —  $\text{Y}(\text{Acac})_3$ ,  $\delta = 34$  м.д. [357]; II —  $\text{Y}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2^{9-}$ ,  $\delta = -19$  м.д.; III —  $\text{Y}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2^{7-}$ ,  $\delta = -6$  м.д. (данные автора); близость ХС акваиона  $\text{Y}^{3+}$  и II и III подтверждает координацию акваиона 8 молекулами воды.

**Лантан.**  $^{139}\text{La}$  — единственный магнитный изотоп, на котором возможны измерения ЯМР лантаноидов. Остальные лантаноиды в состоянии окисления М (III) парамагнитны, а заключающий ряд лантаноидов лютеций имеет столь большой квадрупольный момент, что обнаружение ЯМР вряд ли возможно. Из-за преобладающего природного содержания и меньшего квадрупольного момента используют  $^{139}\text{La}$  [362]. Чувствительность акваиона лантана к замещению H—D 1,6 м.д. [363], она уменьшается в ряду  $^{45}\text{Sc} > ^{89}\text{Y} > ^{139}\text{La}$ .

В водных растворах наблюдают быстрый обмен координационной воды

$\text{La}^{3+}$  со свободной. Влияние анионов на ХС  $\text{La}^{3+}$  изучено в [352, 363]. В 8 М растворе  $\text{HClO}_4$  в воде  $\delta(\text{La}^{3+}) = 20$  м.д. [352].  $T_2$   $^{139}\text{La}$  в водном растворе  $\sim 2$  мс [364]; ЯМ-релаксация  $^{139}\text{La}$  показывает, что нитрат-ион образует внутрисферный комплекс с  $\text{La}^{3+}$  [365], а  $\text{ClO}_4^-$  — внешнесферный. В метанольных растворах  $\text{La}^{3+}$  образует биядерные комплексы [366] ( $\delta$   $^{139}\text{La} = 293$  м.д.). Влияние на ЯМ-релаксацию  $^{139}\text{La}$  взаимодействий с этилентетраацетат-, ацетат- и роданид-ионами изучено в [367].

**Титан.** Необычной особенностью ЯМР титана является возможность наблюдения сигналов сразу на обоих магнитных изотопах, линии которых разнесены на 271 м.д. [368] (в поле 7,05 Т на 4600 Гц). Малое гиромагнитное отношение в сочетании со значительным квадрупольным моментом ядра позволяет изучать только симметричные структуры. Изучение тетрагалогенидов титана и иона  $\text{TiF}_6^{2-}$  позволило оценить диапазон ХС ЯМР титана. Галогенидный ряд титана обращен по сравнению с  $^{73}\text{Ge}$ : наблюдается уменьшение экранирования в ряду  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$  в соответствии с энергиями низших переходов  $34\,000\text{ см}^{-1}$  ( $\text{TiCl}_4$ ),  $28\,680$  ( $\text{TiBr}_4$ ), и  $9\,400\text{ см}^{-1}$  ( $\text{TiI}_4$ );  $\delta(\text{TiBr}_4) = 498$  м.д. [368]. В смеси  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{TiBr}_4$  наблюдается одна линия (для каждого изотопа титана), сдвиг которой меняется соответственно долям компонентов, что означает быстрый лигандный обмен в этих растворах. ХС раствора  $\text{TiF}_4$  в 48%  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  составляет  $-1\,177$  м.д. и не зависит от концентрации титана; в водных растворах линия  $\text{TiF}_4$  уширена [368]; КССВ в  $\text{TiF}_6^{2-}$   $^1J(\text{Ti}-\text{F}) = 33$  Гц [369]. Возможности ЯМР титана обсуждены в [347, 370].

**Цирконий.** Чувствительность ЯМР  $^{91}\text{Zr}$  выше, чем у титана, однако первая работа по определению ХС появилась только в 1981 г. [371]. В ней измерены эффекты замещения в циклопентадиенильных комплексах циркония и ионах  $\text{ZrX}_6^{2-}$ . Константа КССВ в  $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$  является индикатором межмолекулярного взаимодействия ( $^2J(\text{Zr}-\text{H}) = 28$  Гц,  $^1J(^{11}\text{B}-\text{Zr}) = 18$  Гц) [372]. Довольно большая ширина линии ЯМР  $^{91}\text{Zr}$  в  $\text{ZrF}_6^{2-}$  (50 Гц) показывает, что методом ЯМР  $^{91}\text{Zr}$  можно изучать только высоко-симметричные формы.

#### 4.3.2. Ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам

Разнообразные химические свойства ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, фольфрама стимулируют применение метода ЯМР их ядер; банк данных ЯМР этих элементов значителен. Свойства ядер этих элементов приведены в табл. 4.31.

**Ванадий.** ЯМР  $^{51}\text{V}$  широко применяется в неорганической химии [38, 345, 374–375]. ЯМР ванадия обладает высокой чувствительностью, сигнал удобен для накопления из-за умеренной величины  $T_1$  и не слишком короткого  $T_2$  (ширина линии обычно 20–200 Гц). Это позволяет использовать ЯМР ванадия в неорганической химии при концентрации растворов до  $10^{-4}$  г-ат/л. Близость частот ЯМР  $^{51}\text{V}$  и  $^{13}\text{C}$  позволяет использовать спектрометры ЯМР, предназначенные для  $^{13}\text{C}$ , для детектирования ЯМР  $^{51}\text{V}$ .

Чувствительность ЯМР  $^{51}\text{V}$  в обычных полях высока. Применение высоких полей существенно расширяет возможности метода. Изменение специфичности ЯМР  $^{51}\text{V}$  при переходе к высоким полям показывают спектры двух образцов, снятые в поле 2,114 и 7,05 Т (рис. 4.13). Изменение ХС

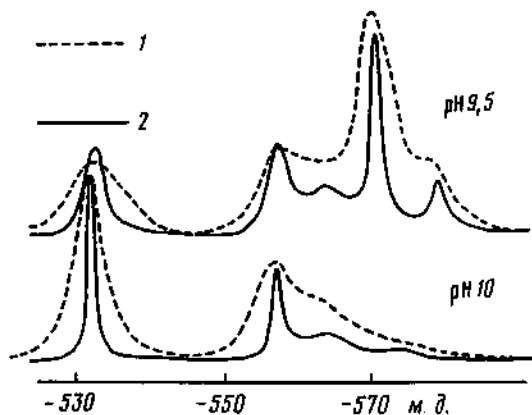


Рис. 4.13. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  растворов ванадата натрия в различных магнитных полях  $\nu$ , МГц; 1 – 23,66; 2 – 78,88

ванадия определяется парамагнитным вкладом в экранирование [374]. В зависимости от состояния окисления ХС ванадия меняется от 440 до  $-790$  м.д. для  $\text{V(V)}$ , от  $-870$  до  $-1540$  м.д. для  $\text{V(IV)}$  и от  $-1679$  до  $-1950$  м.д. для  $\text{V(III)}$ . Данные ЯМР  $^{51}\text{V}$  приведены в табл. 4.32.

Состояние  $\text{V(V)}$  в водных растворах методом ЯМР  $^{51}\text{V}$  изучали в ряде работ [373, 376, 377, 380–383]. В щелочной области существует равновесие между ионами  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ,  $(\text{VO}_3)_x$ , их протонированными формами и неидентифицированными ионами. Протонирование вызывает незначительное (около 2 м.д. при изменении pH от 13 до 10) изменение ХС; более значительные изменения ХС в области pH от 10 до 7 соответствуют переходу  $\text{HVO}_4^{2-} \rightarrow \text{VO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-} \rightarrow (\text{VO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Линии  $-573$  и  $-580$  м.д. относятся к циклическим формам  $(\text{VO}_3)_x$  (отнесение подтверждается спектрами ЯМР  $^{17}\text{O}$ , из которых  $x$  не определяется). Более детальное отнесение линий в [377, 381] надо полагать предположительным. При подкислении раствора ванадата наблюдают полиоксоанион декванадат, его протонированные формы, и при кислотности выше изоэлектрической точки (pH 1–3) в растворе образуется ион  $\text{VO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_x$  с быстрым обменом молекул координационной воды. Диаграмма состояния ванадия в водных растворах, полученная химическими методами [383], в целом согласуется с данными ЯМР, хотя последний обнаруживает большее число форм. Наиболее надежное отнесение линий к формам  $\text{V(V)}$  сделано в [382] совместным потенциометрическим и ЯМР-исследованием равновесий в ванадатных растворах.

Атомы ванадия изоморфно замещают атомы молибдена и вольфрама в изо- и гетерополимолибдатах и вольфраматах различных структур; ХС и ширины линий зависят от аниона [126, 129, 376, 378–388]. Ванадий также образует гетерополианион ванадофосфат  $\text{PV}_{14}\text{O}_{42}^{9-}$ , структура которого в растворе подтверждена методом ЯМР  $^{51}\text{V}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{31}\text{P}$  [166]. Изучению оксо- и пероксокомплексов ванадия посвящена работа [389], где было идентифицировано 11 пероксованадатов с ХС от  $-746$  до  $-623$  м.д. От-



Таблица 4.32. Данные ЯМР  $^{51}\text{V}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , Гц	$^1J(\text{V-X})$	X	Примечание	Литература
$\text{VOF}_3$	-757	-	-	-	THF	[374]
$\text{VOCl}_3$	0	18	-	-	Чистая жидкость	[374]
$\text{VOBr}_3$	432	-	-	-	"	[374]
$\text{VO}(\text{NEt}_3)_3$	-365	-	-	-	MeCN	[374]
$\text{VOF}_4^-$	-797	-	86	$^{19}\text{F}$		[391]
$\text{VOClF}_3^-$	-641	-	99; 49	-		[391]
$\text{VOCl}_2\text{F}$	-209	-	24	$^{19}\text{F}$		[391]
$\text{VOCl}_4^-$	43	-	-	-		[391]
$\text{VOF}_3(\text{NO}_3)^-$	-778	-	140; 71	$^{19}\text{F}$		[391]
$\text{VOF}(\text{NO}_3)_3^-$	-826	-	80	$^{19}\text{F}$		[391]
$\text{V}(\text{PF}_3)_6^+$	-1946	510	510	$^{31}\text{P}$		[375]
$\text{V}(\text{CO})_6^+$	-1592	-	166	$^{13}\text{C}$		[374, 386]
$\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	-533	250	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[376]
$\text{VO}_2\text{Cl}_2^-$	-301	60	-	-	MeCN	[376]
$\text{VO}_2\text{F}_2^-$	-64	60	-	-	DMSO	[376]
$\text{VF}_6^-$	-	-	88	$^{19}\text{F}$	253 K	[387]
$\text{VO}_2^{3+}$	-541	< 5	62	$^{17}\text{O}$		[378, 384, 387]
$\text{HVO}_2^{3+}$	-539	100	-	-		[378, 384, 387]
$(\text{VO}_3)_4^{4+}$	-573	130	-	-		[378, 384, 387]
$\text{VO}_2^+$	-520 ÷ -587	-	-	-		[376]
$\text{VW}_2\text{O}_7^{3+}$	-522	25	11	$^{183}\text{W}$	pH 2,8	[378]
$\text{V}_3\text{W}_3\text{O}_{15}^{3+}$	-494	75	-	-	pH 8	[378]
$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6+}$	-510	-	-	-		[378]
	-492	-	-	-		[378]
	-418	-	-	-		[378]

мечено, что при связи фосфора и ванадия (непосредственно или через атом кислорода) экранирование ядер  $^{51}\text{V}$  и  $^{31}\text{P}$  меняется антибатно [126, 374].

Ширина линий ЯМР  $^{51}\text{V}$  определяется квадрупольным механизмом релаксации, т.е. ГЭП и  $\tau_c$  вращательного движения комплекса (иона). Во многих системах наблюдаемую ширину линий определяет химический обмен. Диапазон ширин линий в состояниях без химического обмена простирается от 1,5 Гц ( $\text{V}(\text{CO})_6^+$ , симметрия  $O_h$ ) до нескольких кГц (в симметрии  $C_2$ ).

**Ниобий.** Метод ЯМР ниобия применяется гораздо реже, чем ЯМР ванадия, хотя чувствительность последнего ниже. Химическое приложение ЯМР ниобия начато в 1965 г. [390], однако известно всего несколько работ [13, 392–395]. Диаграмма ХС ниобия приведена на рис. 4.14.

Методом ЯМР ниобия изучено замещение хлора на бром в  $\text{NbX}_6^-$  и найдены все 10 возможных изомеров в этой системе [392, 393, 395, 396]. Экранирование в комплексах  $\text{NbCl}_5\text{X}$  [394] увеличивается в ряду  $\text{I}^- <$

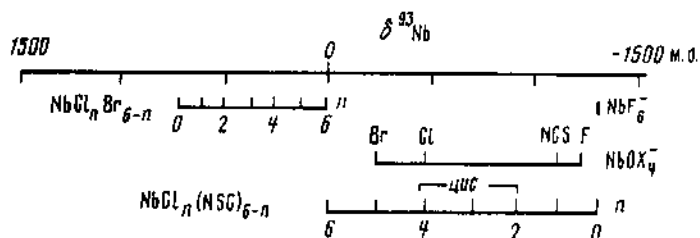


Рис. 4.14. Шкала химических сдвигов ЯМР ниобия

$< N_3^- < Br^- < Cl^- < MeCN < SCN^- < NCS^- < F^-$ , т.е. проявляется обратная галогенидная зависимость ХС. Экранирование  $^{93}\text{Nb}$  в разнолигандных комплексах ниобила  $\text{NbOXY}$  ( $X, Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}, \text{NCS}$ ) изучено в [397]; оказалось, что *транс*-лиганд к кислороду почти не влияет на ХС. Комплексы со связями  $\text{Nb-S}$  и  $\text{Nb-Se}$  изучены в [398]. Известны КССВ  $^1J(\text{Nb-F})$ , лежащие в пределах от 342 ( $\text{NbF}_6^-$ ) [64] до 410 Гц ( $\text{NbOF}_4$ ) [397].

**Тантал.** Большой квадрупольный момент  $^{181}\text{Ta}$  делает ЯМР  $^{181}\text{Ta}$  малоинформативным. Определено отношение частот ЯМР  $\nu(^{181}\text{Ta})$ :  $\nu(^2\text{D}) = 0,7798 \pm 0,0002$  [399]. В растворах тетраэтиламмониевых солей определены ХС ( $\nu_0 = 8$  МГц) ионов  $\text{TaCl}_6^-$  ( $\delta = 0$  м.д.,  $\Delta\nu = 4300$  Гц),  $\text{Ta}(\text{CO})_6$  ( $\delta = -3450$ ,  $\Delta\nu = 6700$ ),  $\text{TaF}_7^{2-}$  ( $\delta = 2295$ ,  $\Delta\nu = 28700$ ) [400]. В растворе тантала в  $\text{HF}$ :  $\text{HNO}_3 = 1$  наблюдали линию шириной 36 кГц при комнатной температуре и 10 кГц при  $80^\circ\text{C}$ , предположительно относя ее к  $\text{TaF}_6^-$  [399].

**Хром.** ЯМР наблюдают в соединениях  $\text{Cr(VI)}$ . Из-за квадрупольного уширения ЯМР можно наблюдать только у атомов  $\text{Cr}$  в симметричном окружении. Линия карбонила хрома отстоит от  $\text{CrO}_4^{2-}$  на  $-1795$  м.д. [401], что позволяет оценить диапазон ХС ЯМР  $^{53}\text{Cr}$ .

Концентрационная зависимость ХС  $\text{CrO}_4^{2-}$  около  $-5$  м.д./г-ион; катионы увеличивают экранирование в ряду  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Cs}^+$ .

ЯМР-релаксация  $^{53}\text{Cr}$  в  $\text{CrO}_4^{2-}$  изучена в [384];  $T_1 = 55$  мс (1 г-ион/л) и мало зависит от концентрации хромат-иона. Для этого иона определена константа квадрупольного взаимодействия  $\text{QCC} = 0,75$  МГц и константа  $\text{ССВ } ^1J(\text{Cr-O}) = 10$  Гц [387].

**Молибден.** Из двух магнитных изотопов молибдена  $^{95}\text{Mo}$  и  $^{97}\text{Mo}$  последний почти не используют в ЯМР из-за большего квадрупольного момента (и соответствующего уширения линий ЯМР) и меньшей чувствительности. Опубликованы десятки работ по химическому применению ЯМР  $^{95}\text{Mo}$ , половина из которых относится к изучению металлоорганических соединений  $\text{Mo}$ . ХС молибдена отсчитывают от узкой линии иона  $\text{MoO}_4^{2-}$  при экстраполяции к бесконечному разбавлению; влияние катионов и изотопного замещения  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  (примерно 1 м.д.) изучено в [402]. Наиболее сильно на ХС влияет ион  $\text{Li}^+$  ( $-2,4$  м.д. л/г-ион), менее всего  $-\text{Na}^+$  ( $0,7$  м.д. л/г-ион). Раствор молибдата натрия в  $\text{D}_2\text{O}$  при концентрации 1,7 моль/л имеет ХС, равный нулю. Данные ЯМР молибдена-95 приведены в табл. 4.33.

При подкислении раствора  $\text{MoO}_4^{2-}$  при pH 6 линия ЯМР становится шире и исчезает при дальнейшем подкислении [402], что связано с образованием

Таблица 4.33. Данные ЯМР  $^{95}\text{Mo}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , Гц	Примечание	Литература
$\text{MoO}_4^{2-}$	0	0,5	$\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Mo}] \rightarrow 0$	[403]
$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	497	10	$\text{H}_2\text{O}$	[403]
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	1067	3	$\text{H}_2\text{O}$	[403]
$\text{MoOS}_3^{2-}$	1654	0,7	$\text{H}_2\text{O}$	[403]
$\text{MoS}_4^{2-}$	2259	0,3	$\text{H}_2\text{O}$	[403]
$\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$	-45	225	DMF	[404]
$\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$	-1309	75	DMF	[405]
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	-1856	0,6	THF	[405]
$\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}^{3-}$	-21	400	$\text{H}_2\text{O}$	[406]
$\text{Ga}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}^{3-}$	-3	350	$\text{H}_2\text{O}$	[406]
$\text{InMo}_{1,2}\text{O}_{4,0}^{5-}$	16	600	$\text{H}_2\text{O}$	[406]
$\text{SiMo}_{1,2}\text{O}_{4,0}^{4-}$	19	450	$\text{H}_2\text{O}$	[406]
$\text{GeMo}_{1,2}\text{O}_{4,0}^{4-}$	34	250	$\text{H}_2\text{O}$	[406]
$\text{PMo}_{1,2}\text{O}_{4,0}^{3-}$	16	1300	$\text{H}_2\text{O}$	[406]
Mo	5848	500	Металл	[402]
$\text{AgMoO}_4$	82	80	Твердое тело	[402]

полиядерных оксомолибдатных ионов и быстрым обменом атомов кислорода последних с водой. В полиоксомолибдатах молибден находится в искаженных октаэдрах и линии ЯМР  $^{95}\text{Mo}$  имеют значительную ширину [403]. В изоструктурных гетерополимолибдатах  $\text{XMo}_{1,2}\text{O}_{4,0}$  ширина линии ЯМР  $^{95}\text{Mo}$  зависит от центрального атома и растет в ряду  $\text{Ge} < \text{Si} < \text{P} < \text{As}$ . Данные ЯМР  $^{95}\text{Mo}$  полиоксомолибдатов приведены также в [409]. Сравнение зависимости ХС  $^{51}\text{V}$  и  $^{95}\text{Mo}$  в комплексах  $\text{MS}_x\text{O}_{4-x}^{n-}$  ( $\text{M} = \text{V}(\text{V}), \text{Mo}(\text{VII})$ ) от  $x$  показало их симбатный ход [410].

Известен ряд констант ССВ  $^{95}\text{Mo}$ :  $^1J(^{95}\text{Mo}-\text{O}) = 40,3$  Гц ( $\text{MoO}_4^{2-}$  [407, 408]),  $^1J(^{95}\text{Mo}-\text{P}) = 219$  Гц,  $\text{Mo}(\text{PF}_3)_6$  [13]. Значительного сужения линий ЯМР молибдена можно достичь за счет уменьшения вязкости раствора и повышения температуры измерения. Специфичность ЯМР  $^{95}\text{Mo}$  значительно повышается с переходом в высокие ( $\geq 7\text{T}$ ) магнитные поля [406].

**Вольфрам.** Долгое время низкая чувствительность ЯМР  $^{183}\text{W}$  не позволяла использовать его в химических исследованиях. Развитие техники ЯМР и переход к высоким полям позволяют получать приемлемые спектры с обычными концентрациями (примерно 0,2 г-ат/л) в течение 4–6 ч (в поле 7 Т), что ставит ЯМР  $^{183}\text{W}$  в разряд рабочих методов исследования. Обзоры данных по ЯМР  $^{183}\text{W}$  содержатся в [11, 345, 346]. Чувствительность ХС ЯМР вольфрама к изменению окружения вдвое выше, чем  $^{95}\text{Mo}$  [411]. Это позволяет исследовать тонкие эффекты химической связи.

Эталонами обычно служат водный раствор  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  или  $\text{WF}_6$ . Оба эталона неудобны: в первый трудно ввести релаксационный агент, а без него

Таблица 4.34. Данные ЯМР  $^{183}\text{W}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	$J(^{183}\text{W}-\text{X})$	X	Примечание	Литература
$\text{WO}_4^{2-}$	0	10	$^{17}\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ , pH 11	[412]
$\text{WF}_6$	1422	41	$^{19}\text{F}$		[412]
$\text{WCl}_6$	-2180	-	-	$\text{CS}_2$	[412]
$\text{WOF}_5^-$	1727	71	$^{19}\text{F}$	<i>trans</i> -F	[413]
		58	$^{19}\text{F}$	<i>trans</i> -O	[413]
$\text{W}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$	-	386	$^{31}\text{P}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[411]
$\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$	58,9	-	-	$\text{Me}_2\text{NCHO}$	[414]
$\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$	-92,1	-	-	$\text{Me}_2\text{NCHO}$	
$\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$	-98,8	1,2	$^{31}\text{P}$	$\text{H}_2\text{O}$	[415]
$\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$	-103,8	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[415]
$\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$	-130,4	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[415]
$\alpha\text{-H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$	-111,3	-	-	$\text{H}_2\text{O}$	[415]
$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$	-124,9	1,35	$^{31}\text{P}$	$\text{H}_2\text{O}$	[415]
	-170,1	1,5	$^{31}\text{P}$	$\text{H}_2\text{O}$	[415]
$\alpha\text{-GeW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$	-81,9	-	-	$\text{H}_2\text{O}$ , pH 1,6	[416]
$\alpha\text{-ZnW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$	-95,8	-	-	$\text{H}_2\text{O}$ , pH 1,4	[416]
$\text{WO}_3$	2000	-	-	Твердое	[418]
W	11700	-	-	Металл	[418]
$\text{Na}_2\text{WO}_3$	-700÷-200	-	-	Твердое	[418]

даже в поле 7 Т время накопления более 1 ч. Фторид вольфрама в нормальных условиях — газ; кроме того, сигнал без подавления ССВ с фтором представляет собой септет. Данные ЯМР вольфрама приведены в табл. 4.34.

В последнее время методом ЯМР  $^{183}\text{W}$  успешно изучаются структуры и превращения изо- и гетерополивольфрамов в водных и неводных средах. В гетерополианионах со структурой Кеггина наблюдается корреляция  $\text{XC}-(\Delta E)^{-1}$  при замещении центрального атома [414]. В однотипных гетерополианионах наблюдают корреляцию между XC и средним расстоянием вольфрам—кислород [168]. По XC  $^{183}\text{W}$  четко различаются  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры структуры Кеггина; последний отличается поворотом одной тройки октаэдров  $\text{WO}_6$  на  $60^\circ$  вокруг оси, проходящей через центральный атом и атом кислорода, общий для атомов вольфрама этой тройки. В результате атомы вольфрама разбиваются на группы из 3, 6 и 3 эквивалентных атомов, что дает спектр из трех линий с отношением интенсивностей 1:2:1 [414, 417]. Подобный поворот в анионе  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  приводит к спектру ЯМР  $^{183}\text{W}$  из 4 линий, соответствующему 4 типам атомов в структуре с количеством в группах 3, 6 и 3 [157]. Замещение одного атома вольфрама в  $\alpha$ -изомере структуры Кеггина делает анион зеркально-симметричным с 6 типами атомов вольфрама, из которых 5 попарно эквивалентны и один атом (противоположный замещенному) не имеет партнера. В соответствии с этим получается спектр из 6 линий с отношением интенсивностей 1:2:2:2:2:2 [414].

Из-за малого гиромангнитного отношения  $^{183}\text{W}$  наблюдаемые КССВ невелики. Для установления структуры гетерополианионов активно используют  $^2J(\text{W}-\text{O}-\text{W})$  (5–30 Гц) [417, 419]; выявление этих констант требует спектров с очень хорошим соотношением  $S/N$ . Величина гиромангнитного отношения позволяет наблюдать спектры ЯМР  $^{183}\text{W}$  и парамагнитные сдвиги и в том случае, когда парамагнитный ион находится в структуре комплекса [420].

#### 4.3.3. Марганец, технеций, рений

Применение ЯМР элементов VIIA-подгруппы ограничено состояниями окисления  $\text{M(VII)}$  и  $\text{M(I)}$ , в которых соединения диамагнитны. Большой квадрупольный момент ядер этих элементов, радиоактивность изотопа  $^{99}\text{Tc}$  налагают дополнительные ограничения при использовании метода ЯМР этих элементов (см. табл. 4.31). ЯМР всех элементов VIIA-подгруппы имеет высокую чувствительность. Данные ЯМР этих элементов приведены в [38, 345–347].

**Марганец.** Набор данных по ЯМР  $^{55}\text{Mn}$  состоит из параметров ЯМР для  $\text{MnO}_4^-$  и замещенных карбониллов марганца. Характерное для марганца состояние  $\text{Mn(II)}$  парамагнитно и поэтому недоступно для ЯМР. Диаграмма ХС  $^{55}\text{Mn}$  приведена на рис. 4.15 [421–423] (относительно линии ЯМР  $\text{MnO}_4^-$ ). Концентрационная и катионная зависимости ХС  $\text{MnO}_4^-$  изучены в [424]; чувствительность ХС к наличию катиона возрастает в ряду  $\text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Ba}^{2+}$  и для  $\text{Ba}^{2+}$  достигает  $-9,5$  м.д./г-ион. Эффекты изотопного замещения кислорода в  $\text{MnO}_4^-$  изучали в [425], где найден сдвиг 0,6 м.д. на одно замещение  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O}$  с константой времени около 7 сут. По характеру температурной зависимости  $T_1$   $\text{MnO}_4^-$  показано, что квадрупольная релаксация определяется не только вращательным, но и колебательным движением иона [426, 427]; для него же найдена КССВ  $^1J(\text{Mn}-\text{O}) = 28,9$  Гц [428].

**Технеций.** Технеций – искусственный элемент, однако он изучен в отличие от многих других искусственных изотопов и методом ЯМР. Эталонном в ЯМР  $^{99}\text{Tc}$  служит пертехненат-ион, для которого  $\Xi = 22,508304$  МГц [429] и изучению которого посвящена большая часть работ по ЯМР  $^{99}\text{Tc}$  [427, 429, 430]. При взаимодействии  $\text{TcO}_4^-$  с  $\text{K}_2\text{F}_2$  и  $\text{XeF}_5$  получены оксифториды технеция, охарактеризованные методом ЯМР  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{19}\text{F}$  [431, 432]. Изотопный сдвиг  $^{99}\text{Tc}$  на одно замещение  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  в  $\text{TcO}_4^-$  равен 0,45 м.д. [430]. Для водного раствора  $\text{TcO}_4^-$   $T_1$  ( $^{99}\text{Tc}$ ) = 0,13 с [429], а  $T_2 = 0,1$  с.

**Рений.** Измерения ЯМ-релаксации  $^{185}\text{Re}$ ,  $^{187}\text{Re}$  в растворе перренат-иона [433] показали большую ширину (5–15 кГц) линий ЯМР, что даже в поле 7 Т составляет 70–200 м.д. соответственно. Такая большая ширина для высокосимметричного иона показывает, что применение ЯМР рения в химических исследованиях малоперспективно [434].

#### 4.3.4. Железо, кобальт, никель

Магнитные изотопы имеют все элементы группы железа (см. табл. 4.31), однако парамагнетизм многих их соединений препятствует наблюдению и использованию ЯМР на ядрах этих элементов.

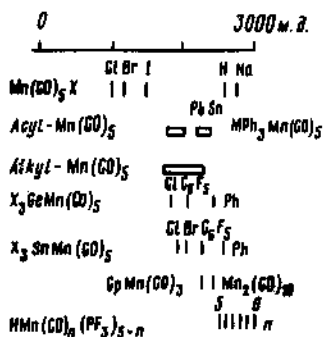


Рис. 4.15. Шкала химических сдвигов ЯМР марганца

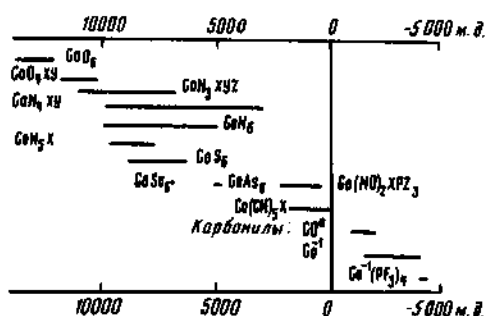


Рис. 4.16. Шкала химических сдвигов ЯМР кобальта

**Железо.** Чувствительность ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  очень мала и превышает только чувствительность ЯМР  $^{187}\text{Os}$ . Изучены только два класса соединений – карбонилы и ферроцены. Последние исследовать сложнее из-за трудности использования методов двойного резонанса.

Первое прямое наблюдение ЯМР  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  потребовало 20 ч накопления сигнала [435]. Точное определение гиромагнитного отношения сделано в [435, 436]:  $\nu [^{57}\text{Fe}(\text{CO})_5] / \nu (^2\text{D}_2\text{O}) = 0,2109214$  [436], что дает  $\Xi [\text{Fe}(\text{CO})_5] = 3,237803$  МГц. ХС 1,5 М раствора ферроцена в бензоле 1553 м.д. относительно  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; ХС замещенных ферроценов лежат в пределах нескольких сотен м.д. от  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , что дает общий диапазон ХС  $^{57}\text{Fe}$  около 2000 м.д. Изучению ферроценов посвящены работы [437–444]. Константы ССВ  $^1J(\text{Fe}-\text{C}) = 23,4$  Гц в  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и 3–7 Гц в ферроценах [437, 439].

**Кобальт.** Кобальт занимает особое место в спектроскопии ЯМР. ЯМР  $^{59}\text{Co}$  широко использовался для изучения различных эффектов в ЯМР, поскольку чувствительность ХС ЯМР  $^{59}\text{Co}$  к окружению исключительно велика и имеется большой набор спектроскопически изученных соединений с разным типом связей [13]. Методом ЯМР можно изучать диамагнитные соединения с состояниями окисления  $\text{Co}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{I})$  и  $\text{Co}(-\text{I})$ ; эталоном служит ион  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ . Большая чувствительность позволяет регистрировать и широкие линии ЯМР, а чувствительность ХС – наблюдать на них эффекты экранирования, обычно наблюдаемые только на узких линиях. Данные ЯМР некоторых соединений приведены в табл. 4.35. Диаграмма ХС  $^{59}\text{Co}$  представлена на рис. 4.16.

Растворитель и температура сильно влияют на ХС  $^{59}\text{Co}$  иона  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  [13]; кислотность и концентрация противоиона влияют меньше (эффекты менее 10 м.д.). В неводных растворителях добавление кислоты приводит к изменениям ХС до 350 м.д. [448].

Основное изменение экранирования дает парамагнитный вклад. Экранирование возрастает в ряду лигандов  $\text{F} < \text{O} < \text{N} < \text{C}$  согласно спектрохимическому ряду [449], который соответствует способности лиганда вызывать расщепление  $d$ -орбиталей кобальта. У комплексов с лигандами  $\text{C}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{F}$  наблюдается корреляция  $\delta - (\Delta E)^{-1}$  [450–454], что связывают

Таблица 4.35. Данные ЯМР кобальта

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , Гц	Примечание	Литература
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	0	5	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{Co}(\text{CN})_5\text{L}$				
$\text{L} = \text{OH}^-$	1840	5300	0,4 М/ $\text{H}_2\text{O}$	[443]
$\text{H}_2\text{O}$	1820	6100	То же	[443]
$\text{NO}_2^-$	1400	18000	$\text{H}_2\text{O}$	[444]
$\text{Br}^-$	1220	11400	$\text{H}_2\text{O}$	[443]
$\text{I}^-$	780	10000	$\text{H}_2\text{O}$	[444]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	8175	170	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}$				
$\text{L} = \text{NO}_2^-$	7600	175	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{N}_3^-$	8820	400	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{H}_2\text{O}$	9150	4000	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{NCS}^-$	8330	1300	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{SCN}^-$	8600	1540	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{CO}_3^{2-}$	9060	1950	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{F}^-$	9520	1750	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{Cl}^-$	8890	1460	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{Br}^-$	8820	1750	$\text{H}_2\text{O}$	[443]
$\text{I}^-$	8760	2100	$\text{H}_2\text{O}$	[443]
$\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$	7440	175	$\text{H}_2\text{O}$	[444]
$\text{Coen}_3^{3-}$	7145	90	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{Co}(\text{Acac})_3$	12500	175	$\text{H}_2\text{O}$	[444]
$\text{Co}(\text{C}_1\text{O}_4)_3^{3-}$	13000	440	$\text{H}_2\text{O}$	[444]
$\text{Co}(\text{NCS})_6^{3-}$	8187	160	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{Co}(\text{N}_3)_6^{3-}$	12532	210	$\text{H}_2\text{O}$	[442]
$\text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$	-2950	-	Пентан	[445, 446]
$\text{K}_2\text{Co}(\text{PF}_4)_4$	-4220	-	-	[447]

с определяющим влиянием фактора  $\Delta E$  в парамагнитном вкладе. Такая корреляция позволяет считать другие факторы примерно постоянными. Однако эта корреляция не выполняется при лигандах As, S, Se [450, 454]. Спектрохимический ряд  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F} < \text{O} < \text{N} < \text{C}$  не совпадает с рядом, в котором растет экранирование:  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  – это нормальный галогенидный ряд, противоположный ожидаемому из изменений  $\Delta E$ ; аналогичная картина наблюдается и при экранировании  $^{103}\text{Rh}$  комплексов  $\text{Rh}(\text{III})$ ,  $\text{RhCl}_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}$  [455] ( $\text{Rh}(\text{III})$  изoeлектронен  $\text{Co}(\text{III})$ ). Это привело к выводу, что для лигандов со связывающими атомами из элементов третьего и следующих периодов фактор  $\langle r^{-3} \rangle$  не остается постоянным при замещении лигандов, а уменьшается в зависимости от способности лиганда увеличивать  $\langle r^2 \rangle$ . Мерой этой способности является нефелоксетический ряд [456], основанный на уменьшении разнесения термов, наблюдаемых в электрон-

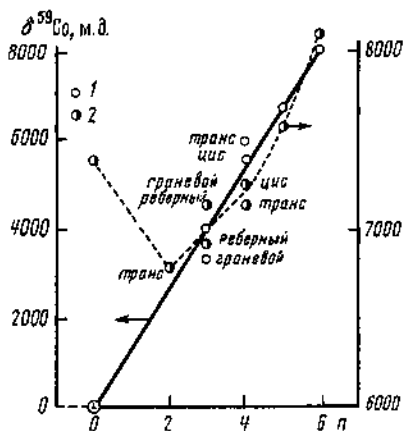


Рис. 4.17. Нарушение аддитивности химических сдвигов ЯМР кобальта

- 1 —  $\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{CN})_{6-n}$ ;  
2 —  $\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{NO}_2)_{6-n}$

ных спектрах  $\text{F} < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{NCS}^- < \text{Cl}^- \approx \text{CN}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ; значение нефлокетического эффекта обсуждено в [457]. Изменение фактора  $(\nu^{-3})$  трудно отделить от изменений орбитального фактора  $Dq$ , поскольку их изменение часто происходит симбатно. При увеличении ковалентности связи оба фактора уменьшаются по сравнению с их величиной для свободного иона; действие ковалентности связи на ХС обсуждено в [458]. Корреляции  $\delta - (\Delta E)^{-1}$  построены для комплексов с лигандами N [452], P [454], S, O [13]; данные для комплексов  $\text{CoN}_6$  и  $\text{CoO}_6$  ложатся на одну, а для  $\text{CoS}_6$  и  $\text{CoP}_6$  — на другую прямую. Наклон этих прямых является мерой факторов  $(\nu^{-3})_d Dq$ , и для координирующих атомов третьего и следующих периодов он меньше, чем для атомов второго периода. Вклад в экранирование в первую очередь зависит от координирующих атомов лиганда, и, если считать вклады от лигандов независимыми, можно рассчитать инкременты каждого лиганда. Такой подход не учитывает взаимного влияния лигандов, из-за которого ХС изомеров комплексов одинакового состава различаются примерно на 600 м.д. Обычно *цис*-изомеры более экранированы, чем *транс*-изомеры, а реберные — более, чем граневые [447], хотя имеются и исключения. Для выделения эффектов взаимного влияния лигандов могут использоваться данные ЯКР, которые коррелируют с данными ЯМР [459].

Комплексы с N-лигандами изучали в [460–465], с O-лигандами в [459, 466, 467], P-лигандами в [444, 454], S-лигандами в [462], разнолигандные комплексы и эффекты изомерии в [442, 444, 461, 468–475]. Влияние водородной связи, второй координационной сферы и противоионов изучали в [448, 460, 471], изотопные эффекты в [472], полиядерные комплексы в [478]. Обычно используемое в ЯМР  $^{59}\text{Co}$  правило аддитивности выполняется не всегда; таким примером является ход ХС в комплексах  $\text{Co}(\text{NH}_3)_x(\text{NO}_2)_{6-x}$  (рис. 4.17 [469]).

В ЯМ-релаксации  $^{59}\text{Co}$  определяющим является квадрупольный вклад. В том случае, когда координирующим атомом является атом с квадрупольным ядром (например, у N-лигандов), может быть значительным вклад скалярной релаксации из-за ССВ  $^{59}\text{Co}-^{14}\text{N}$  [474], при этом  $T_1 > T_2$ . В комплексах такого рода с высокосимметричным окружением  $T_1$  и  $T_2$  могут различаться на порядок [442].

Известно немного КССВ с кобальтом [497]: для  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$   $^1J(\text{Co}-\text{C}) = 287$  (13), для  $\text{Co}(\text{PF}_3)_4^-$   $^1J(\text{Co}-\text{P}) = 1222$  (25) и  $^2J(\text{Co}-\text{F}) = 57$  (2) Гц.

**Никель.** В первой работе по точному измерению частоты ЯМР  $^{61}\text{Ni}$  [475] определено отношение частот ЯМР  $^{61}\text{Ni}$  и  $^{17}\text{O}$  в  $\text{Ni}(\text{CO})_4 - \nu(^{61}\text{Ni}) : \nu(^{17}\text{O}) = 0,658944(5)$ , что с учетом  $\delta(^{17}\text{O}) = 362$  м.д. и  $\nu(^2\text{D}) : \nu(^{17}\text{O}) = 1,132352$



в  $D_2O$  позволяет определить для  $Ni(CO)_4$   $\Xi = 8,932985$  МГц ( $\pm 90$  Гц). Известные работы содержат данные по комплексам состава  $Ni(CO)_3L$  ( $L = P[(SnMe_3)_xBu_{3-x}^t]$ ,  $P[(GeMe_3)_xBu_{3-x}^t]$ ) [476] и комплексам  $NiL_4$  ( $L$  – фосфин, фосфит) [477]. Общий диапазон ХС  $^{61}Ni$  изученных соединений более 1000 м.д.; известны КССВ  $^1J(Ni-P)$  (200 Гц) в комплексах  $[Ni(CO)_3L]$  и в комплексах  $NiL_4$  (400–500 Гц).

#### 4.3.5. Платиновые металлы

Каждый из платиновых металлов имеет магнитные изотопы, свойства ядер которых приведены в табл. 4.31. ЯМР всех платиновых металлов, кроме  $^{195}Pt$ , имеет крайне низкую чувствительность, поэтому ЯМР иридия в растворах пока не обнаружен, а прямые измерения на  $^{99,101}Ru$ ,  $^{103}Rh$ ,  $^{187,189}Os$ ,  $^{105}Pd$  сделаны [436, 478–480]. Измерения ЯМР на этих ядрах осложнены большими диапазонами ХС, большими ширинами линий квадрупольных ядер и длинными временами релаксации ядер со спином 1/2. Обзоры [13, 346, 348, 481] содержат наиболее полные данные по ЯМР платиновых металлов.

**Рутений.** Выполнено несколько работ по ЯМР рутения [478, 482, 483]. Первое измерение показало, что в большинстве случаев более выгодно использовать для ЯМР изотоп  $^{99}Ru$  из-за меньшего квадрупольного момента ядра, несмотря на меньшую чувствительность. Некоторые данные ЯМР  $^{99}Ru$  приведены в табл. 4.36.

В большинстве комплексов  $Ru(II)$   $T_1 < 0,1$  с, ширина линии в пределах 10–500 Гц. Измерены константы ССВ  $^1J(^{99}Ru-C) = 44,8$  Гц в  $Ru(CN)_6^{4-}$ ,  $^1J(^{99}Ru-O) = 23,4$  Гц в  $RuO_4$ ,  $^1J(^{99}Ru-^{119}Sn) = 846$  Гц в  $Ru(SnCl_3)_3^{3-}$  [483].

**Родий.** В ЯМР ядер со спином 1/2, связанных с родием, наблюдают характерные дублеты из-за ССВ, поэтому сравнительно давно для измерения ХС  $^{103}Rh$  применяют методы двойного резонанса [13]. Однако для многих

Таблица 4.36. Химические сдвиги ЯМР  $^{99}Ru$  [483]

Форма	$\delta$ , м.д.	$T$ , К	Примечание
$RuO_4$	0	297	$1M/CCl_4$
$Ru_3(CO)_{12}$	-3229	297	$C_6H_6$
$Cs[Ru(CO)_3Cl_3]$	-807	311	$Me_2CO$
	-1020	313	$EtOH$
	-931	296	$H_2O/HCl$
$(Et_4N)_4[Ru(SnCl_3)_3Cl]$	-567	303	$MeCN$
$[Ru(bpy)_3]Cl_2$	2497	297	$D_2O$
$Ru(NH_3)_6^{2+}$	5800	297	$D_2O$
$Ru(CN)_6^{4-}$	-2021	297	$D_2O$
$KCl^*$	11340	297	$D_2O$

\*В шкале ХС  $^{99}Ru$ .

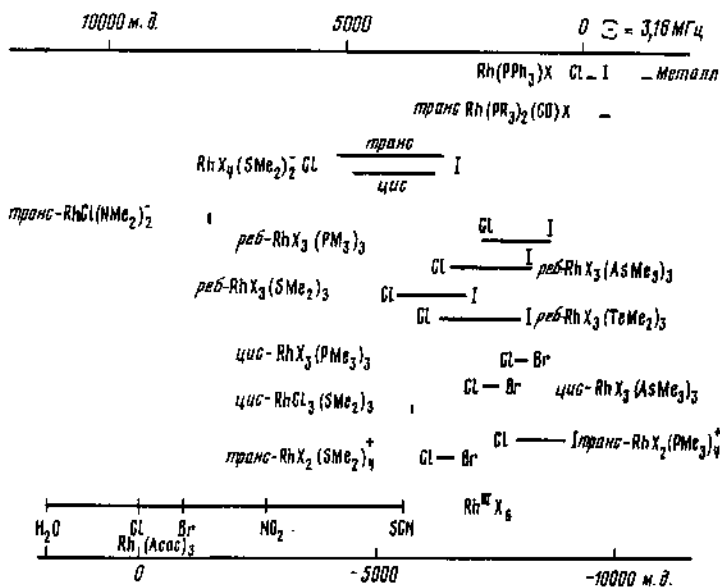


Рис. 4.18. Шкала химических сдвигов ЯМР родия

комплексов, в которых нет непосредственной связи родия с "хорошим" ядром, т.е. нет разрешенных дублетов, применение методов двойного резонанса невозможно и  $^{103}\text{Rh}$  определяется прямым измерением ЯМР, первое из которых было сделано только в 1979 г. [479]. В высоких полях ( $\geq 7\text{T}$ ) при концентрации родия 1 г-ат/л и диапазоне 500 м.д. приемлемый сигнал может быть накоплен за 2 ч.

Среди соединений родия нет таких, которые давали бы одну линию при концентрации 3–5 г-ат/л, поэтому  $^{103}\text{Rh}$  отсчитывают от  $\Xi = 3,16\text{ МГц}$ , измеряя частоту ЯМР сигнала и магнитное поле и пересчитывая частоту ЯМР к полю, в котором частота ПМР тетраметилсилана  $10^8\text{ Гц}$  (тем самым определяется величина  $\Xi$  для сигнала). В этой шкале  $\text{XC } \delta[\text{Rh}(\text{Acac})_3]$  равен 8358 м.д. [484]. Эту величину также используют для построения шкалы XC. Приведение к той или иной шкале делается по ЯМР других ядер. Большой температурный коэффициент XC, зависимость XC от природы растворителя и других характеристик раствора требуют специальных мер при измерениях XC с точностью до 1 м.д. Вследствие большого диапазона XC родия пересчет из одной шкалы в другую следует делать по формуле [16]

$$\delta = \delta' \frac{\Xi'}{\Xi} + \frac{\Xi' - \Xi}{\Xi} 10^6$$

(для ядер с диапазоном XC < 1000 м.д. множитель при  $\delta' \Xi'/\Xi = 1$ ; для ЯМР  $^{59}\text{Co}$  поправка не существенна вследствие больших погрешностей измерения XC). Поиск линий ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  приходится проводить в узком интервале частот, так как измерение во всем диапазоне XC требует неоправданно большого времени. Шкала XC  $^{103}\text{Rh}$  приведена на рис. 4.18, XC

Таблица 4.37. Химические сдвиги ЯМР родия

Форма	$\delta$ , м.д.	$\delta^{*1}$ , м.д.	Литература
Rh(Acac) <sub>3</sub>	0	8358	[479]
Rh(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	1950	10324* <sup>2</sup>	[485]
RhCl(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	1466	9836* <sup>2</sup>	[485]
<i>trans</i> -RhCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	1102	9469	[455]
<i>cis</i> -RhCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	728	9092	[455]
<i>fac</i> -RhCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	521	8883	[455]
<i>mer</i> -RhCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	795	9159	[455]
<i>trans</i> -RhCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	252	8612	[455]
<i>cis</i> -RhCl <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	504	8866	[455]
RhCl <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O <sup>2-</sup>	180	8538	[455]
RhCl <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	-60	8298	[332]
RhBr <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	-1270	7088	[11]
Rh(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	-2730	5605	[11]
Rh(SCN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	-5580	2731	[11]
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> <sup>3-</sup>	-118	8240	[455]
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (PBU <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-5336	2978	[13]
<i>cis</i> -Rh(SMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-3447	4882	[13]
<i>cis</i> -Rh(SMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	-5244	3070	[13]
<i>mer</i> -Rh(SMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-4424	3897	[13]
<i>mer</i> -Rh(TeMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-5136	3179	[13]
<i>fac</i> -Rh(SMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-4661	3658	[13]
Rh <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> , экватор	-8442	-154	[80]
вершина	-9206	-925	[80]
Rh (металл)	-9638	-1360	[487]

\*<sup>1</sup> От  $\Xi = 3,16$  МГц.\*<sup>2</sup> Введена коррекция согласно [455, 485].

некоторых соединений и комплексов – в табл. 4.37. Прямыми измерениями получены данные в [455, 479, 332, 484–487].

Изменения ХС ЯМР <sup>103</sup>Rh комплексов Rh(III), как и изоэлектронного ему Co(III), определяются парамагнитным вкладом в экранирование; наблюдается корреляция типа  $\delta - (\Delta E)^{-1}$  длинноволновых переходов (например, *d-d*-переходов [488]). Этим же вкладом объясняется большой температурный коэффициент ХС. Однако может наблюдаться и обратный ход зависимости ХС– $\Delta E$ , например в хлораквакомплексах родия(III), который может быть вызван влиянием радиального фактора  $\langle r^{-3} \rangle_d$  [457]. Экранирование родия в водных растворах сильно зависит от ионного фона: изменение pH, увеличение концентрации ионов может изменять ХС комплекса до 50 м.д. [332]. Примером изучения полиядерных кластеров методом двойного резонанса является установление структуры кластера

$\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}$  методом ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\{^{103}\text{Rh}\}$  [80]; кластер имеет структуру тригональной бипирамиды (см. рис. 4.3.); ХС атомов Rh в вершинах близок к ХС металла. Известно много КССВ с родием; в гидридах Rh(III)  $^1J(\text{Rh}-\text{H}) = 15\div 30$  Гц и значительно меньше в гидридах Rh(I) [489]. В комплексах  $\text{RhF}_x(\text{H}_2\text{O})^{3-x}$   $^1J(\text{Rh}-\text{F}) = 255\div 244$  Гц [490];  $^1J(\text{Rh}-\text{P}) = 70\div 250$  Гц;  $^1J(\text{Rh}-\text{Te}) = 70\div 90$  Гц [13];  $^1J(\text{Rh}-\text{Sn}) = 520\div 740$  Гц [491].

**Палладий.** Палладий относится к трудным ядрам из-за низкой чувствительности и очень широких линий. ЯМР  $^{105}\text{Pd}$  в металле наблюдали в [492]. Для распространенных соединений Pd(II) характерна плоскоквадратная координация, которой сопутствуют большие ГЭП и широкие линии ЯМР квадрупольных ядер. Поэтому ЯМР  $^{105}\text{Pd}$  комплексов Pd(II) в растворах не наблюдали, по-видимому из-за слишком большого квадрупольного уширения. Октаэдрические комплексы характерны для Pd(IV), но они не стабильны: в растворах ион  $\text{PdCl}_6^{2-}$  существует несколько часов, и при его концентрации 2 г-ион/л и температуре 313 К в таком растворе удалось наблюдать линию ЯМР  $^{105}\text{Pd}$  с шириной 1200 Гц [480]. Этот сигнал с  $\Xi = 4,58572$  МГц ( $\pm 25$  Гц) смещен от линии металла в слабое поле на 32 000 м.д. Температурный коэффициент его (2,3 м.д./К) близок к таковому для линии ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  гексахлорродиат-иона [332].

**Осмий.** Прямое наблюдение ЯМР осмия осложнено как на ядрах  $^{187}\text{Os}$  (низкая чувствительность и длинные времена релаксации [436]), так и на ядрах  $^{189}\text{Os}$  (широкие линии ЯМР [493], ситуация близка к ЯМР  $^{105}\text{Pd}$ ). Оценки времен релаксации  $^{187}\text{Os}$  в  $\text{OsO}_4$  [436] ( $1 < T_1 < 26$  с;  $0,7 < T_2 < 12$  с) и  $^{189}\text{Os}$  в расплаве  $\text{OsO}_4$  [493] ( $T_2 = 230$  мкс) являются примерами прямого наблюдения ЯМР осмия. По-видимому, шкала ХС ЯМР осмия будет составлена методом двойного резонанса, поскольку в кластерных соединениях осмия наблюдали константы  $^1J(\text{H}-^{187}\text{Os}) = 14\div 38$  Гц [494].

**Платина.** ЯМР платиновых металлов – это в основном ЯМР  $^{195}\text{Pt}$ . ХС большинства соединений платины лежат в диапазоне от 4000 до –2000 м.д., диаграмма ХС  $^{195}\text{Pt}$  приведена на рис. 4.19, ХС некоторых соединений – в табл. 4.38, 4.39 (отсчет ХС от  $\Xi = 21,4$  МГц). Для  $\text{PtCl}_4^{2-}$  изменение ХС от растворителя достигает 240 м.д., для  $\text{PtCl}_6^{2-}$  – 400 м.д., причем сравнение 4- и 6-координированных комплексов показывает, что влияние молекул растворителя по оси z в первых незначительно. Большой температурный коэффициент ХС  $\text{PtCl}_6^{2-}$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$  ( $\geq 1$  м.д./К) делает неудобными эти комплексы в качестве эталонов. В нейтральных комплексах платины температурный коэффициент ХС лежит в пределах 0,13–0,82 м.д./К [13, 496, 497]. Комплекс  $\text{Pt}(\text{CN})_6^{2-}$  имеет температурный коэффициент ХС 0,5 м.д./К, мало зависящий от растворителя. Большая чувствительность ХС  $^{195}\text{Pt}$  позволяет наблюдать изомеры комплексов (табл. 4.38).

В ряде комплексов Pt(II) наблюдается корреляция  $\delta - (\Delta E)^{-1}$  [497], подтверждающая преобладающее влияние парамагнитного вклада и фактора  $\Delta E$  в этом вкладе: экстраполяция к  $\Delta E \rightarrow \infty$  ( $\delta^p \rightarrow 0$ ) дает диамагнитное экранирование Pt(II) – 5900 м.д. [13]. Однако при замещении галогенами наблюдается противоположный ход зависимости ХС– $\Delta E$  (как и в комплексах Rh(III) [455]), что показывает преобладание влияния других факторов в парамагнитном вкладе. В ЯМ-релаксации  $^{195}\text{Pt}$  большое зна-

Таблица 4.38. Химические сдвиги ЯМР платины\*

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
<i>fac</i> -PtCl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7605	H <sub>2</sub> O	[13]
PtCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	4521	HCl/HBr/H <sub>2</sub> O	[13]
PtBrCl <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	4236		[13]
<i>trans</i> -PtBr <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3942	HCl/HBr/H <sub>2</sub> O	[13]
<i>cis</i> -PtBr <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3941	HCl/HBr/H <sub>2</sub> O	[13]
<i>mer</i> -PtBr <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3636	HCl/HBr/H <sub>2</sub> O	[13]
<i>fac</i> -PtBr <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3635	HCl/HBr/H <sub>2</sub> O	[13]
<i>trans</i> -PtBr <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	3320	HCl/HBr/H <sub>2</sub> O	[13]
<i>cis</i> -PtBr <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	3319	HCl/HBr/H <sub>2</sub> O	[13]
PtBr <sub>5</sub> Cl <sup>2-</sup>	2990	HCl/HBr/H <sub>2</sub> O	[13]
PtBr <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	2651	HCl/HBr/H <sub>2</sub> O	[13]
(NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	4783	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[495]
H <sub>2</sub> PtI <sub>6</sub>	-1528	HI/H <sub>2</sub> O	[13]
Na <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>6</sub>	672	H <sub>2</sub> O	[13]
Pt(en) <sub>3</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	3579	H <sub>2</sub> O	[495]
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2887	H <sub>2</sub> O	[13]
PtBr <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1843	H <sub>2</sub> O	[13]
H <sub>2</sub> PtI <sub>4</sub>	-993	HI/H <sub>2</sub> O	[495]
Pt(CN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-204	H <sub>2</sub> O	[13]
Pt(SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	604	H <sub>2</sub> O	[13]
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	1900	H <sub>2</sub> O (310K)	[495]
Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2353	H <sub>2</sub> O	[495]
Pt(en) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1493	H <sub>2</sub> O	[495]
Pt(SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	559	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[481]
<i>trans</i> -Pt(SCN) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub>	2805	CD <sub>2</sub> Cl	[481]

\*От  $\Xi = 21,4$  МГц.Таблица 4.39. Химические сдвиги платины в комплексах PtX<sub>3</sub>L [13]

L	X = Cl	X = Br	X = I	L	X = Cl	X = Br	X = I
CO	1264	563	-953	PF <sub>3</sub>	907	183	-1370
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1748	1060	-	SbMe <sub>3</sub>	1390	605	-1109
CNMe	1487	806	-730	OH <sub>2</sub>	3330	-	-
NCMe	2511	1827	-	SMe <sub>2</sub>	1776	1118	-440
NHMe	2670	2114	529	SeMe <sub>2</sub>	1764	1057	-596
NMe <sub>3</sub>	2818	2282	-	TeMe <sub>2</sub>	1474	707	-995
PMe <sub>3</sub>	1033	414	-973				

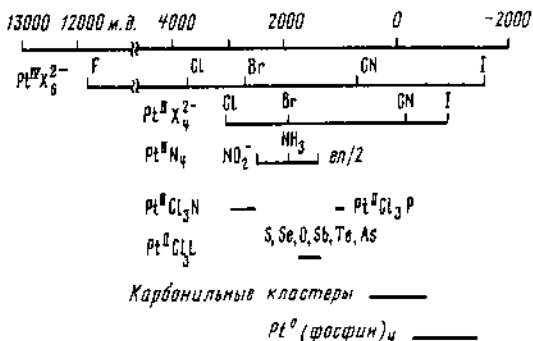


Рис. 4.19. Шкала химических сдвигов ЯМР платины

чение имеют спин-вращательный [495] и скалярный механизмы релаксации.

Имеется много данных о КССВ с платиной; в гидридах  $^1J(Pt-H)$  700–1300 Гц, причем величина констант согласуется с трансвлиянием лигандов [13, 498, 499]; в комплексах с  $\sigma$ -связанным углеродом  $^1J(Pt-C)$  2000 Гц; для N-связанных  $NC^-$ ,  $NCS^-$   $^1J(Pt-^{14}N)$  250–500 Гц [500]. Величина КССВ  $^{195}Pt$  с азотом и фосфором зависит от состояния окисления платины и трансвлияния лигандов [13, 497, 507]. По константам можно различать изомеры комплексов Pt(II) – *цис*-изомеры имеют большие КССВ, чем *транс*-изомеры (для  $^{15}N$   $J_{цис}/J_{транс} \approx 1,2$  [502], для  $^{31}P$   $J_{цис}/J_{транс} \approx 1,4$  [502]). Использование изотопного обогащения по  $^{15}N$  позволило наблюдать изомерию в комплексе  $Pt(CSN)_4^{2-}$  (N–S-изомеризация); изомеры однозначно отнесены по мультиплетности сигнала ЯМР  $^{195}Pt$  [481]. Необычно большие величины  $^1J(Pt-^{119}Sn)$  получены в комплексах с лигандом  $SnCl_3$  (20–30 кГц) [481, 503].

Данные ЯМР  $^{195}Pt$  (XC и J) активно используют для изучения структуры и взаимного влияния лигандов в комплексах платины [504].

#### 4.3.6. Медь, серебро, золото, цинк, кадмий, ртуть

Каждый элемент IV- и IVB-подгрупп имеет магнитный изотоп (см. табл. 4.31), однако применение метода ЯМР их ядер стало широко использоваться только в последнее время. Такое положение определяется низкой чувствительностью ядер этих элементов (кроме меди). Данные ЯМР этих элементов имеются в [13, 38, 345–347].

**Медь.** Применение ЯМР меди ограничено химией одновалентной меди; значительная ширина линий снижает специфичность метода ЯМР  $^{63}Cu$ . Первое измерение ЯМР  $^{63}Cu$  сделано в [505]. Состояние Cu(I) стабилизируется  $\pi$ -акцепторными лигандами; комплексы Cu(I) лабильны. Данные о параметрах ЯМР меди приведены в табл. 4.40.

Подробные исследования комплексов Cu(I) с пиридином и ацетонитрилом проведены в [509], координированных фосфором комплексов в [510, 511]. Температурная зависимость в галогенидах меди до точки плавления изучена в [512].

**Серебро.** Обычно для ЯМР используется изотоп  $^{109}Ag$ , чувствительность которого в 1,5 раза выше, чем у  $^{107}Ag$ ; в остальном свойства ядер пример-

Таблица 4.40. Данные ЯМР  $^{63}\text{Cu}$ 

Форма	$\delta$ , м.д.	$\Delta\nu$ , м.д.	Примечание	Литература
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$	501	-		[506]
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^+$	111	880	0.05 M/C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	[507]
$\text{Cu}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$	83	-	0.05M/P(OMe) <sub>3</sub>	[507]
$\text{Cu}(\text{MeCN})_4 \cdot \text{BF}_4$	0	540	0.01M/MeCN	[506]
$\text{Cu}_2\text{HgI}_4$	-270	-	Твердое	[38]
CuCl	-319	2500	"	[509]
CuBr	-321	2600	"	[509]
CuI	-381	3400	"	[509]
Cu	-1820	-	Пар	[509]

Таблица 4.41. Химические сдвиги ЯМР серебра

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
$\text{Ag}^+$	0	[Ag] - 0	
$\text{AgNO}_3$	-40	5M/H <sub>2</sub> O	[513]
$\text{AgClO}_4$	-55	5M/H <sub>2</sub> O	[513]
$\text{AgI}^-$	10	5M/H <sub>2</sub> O	[513]
Ag	-940	Пар	[513]
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	841	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	[514]
$\text{Ag}(\text{NH}_2\text{Et})_2\text{I}$	190	70% EtNH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	[514]
$\text{Ag}(\text{NH}_2\text{Et})_2\text{Br}$	585	70% EtNH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	[514]
$\text{Ag}(\text{NH}_2\text{Et})_2\text{Cl}$	495	70% EtNH <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	[514]
$\text{Ag}(\text{NCMe})_2^+$	335	MeCN	[514]

но одинаковы. Отсчет ХС (табл. 4.41) ведут от акваиона при бесконечном разбавлении, для которого  $\bar{\nu} = 4.653623$  МГц [436]. Рабочим эталоном служит водный раствор  $\text{AgNO}_3$  (9 моль/л) с релаксантом  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (0,25 моль/л), ХС которого -47 м.д. [513].

Зависимости ХС  $^{109}\text{Ag}$  от концентрации и анионов близки к зависимостям для щелочных металлов; концентрационная зависимость почти линейна [513]; оксоанионы смещают линию ЯМР серебра в сильное поле, галогенид-ионы - в слабое поле; N-координированные комплексы изучены в [514], S-координированные комплексы - в [514, 515]. Общий диапазон ХС серебра около 1000 м.д. Более подробно ХС в галогенидах серебра изучены в [516], ХС комплексов в неводных растворах - в [517, 518], взаимодействие с нитроксидами радикалами - в [519]. Для усиления сигнала ЯМР серебра используют перенос спиновой поляризации [520]. Времена релаксации  $\text{Ag}^+$  в  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T_1 = 962$ ,  $T_2 = 157$  с) и  $\text{D}_2\text{O}$  (1115 и 146 с соответственно) показывают трудности детектирования ЯМР серебра [513].

Таблица 4.42. Химические сдвиги ЯМР цинка

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
$Zn^{2+}$	0	$[Zn] \rightarrow 0$	[13]
$ZnCl^+$	30	$H_2O$	[13]
$ZnCl_2$	295	$H_2O$	[13]
$ZnCl_3^-$	119	$H_2O$	[13]
$ZnCl_4^{2-}$	253	$H_2O$	[13]
$ZnBr_4^{2-}$	-36	$H_2O$	[13]
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	288	$NH_3/H_2O$	[13]
$Zn^{2+}$	-19	MeOH	[522]
	-27	DMF	[522]

**Цинк.** Единственный магнитный изотоп цинка —  $^{67}Zn$  — имеет самую низкую чувствительность ЯМР среди элементов ПБ-подгруппы. Первое систематическое изучение ЯМР  $^{67}Zn$  сделано в [521]. При концентрации нитрата или перхлората цинка в воде ниже 3 моль/л ХС  $^{67}Zn$  не зависит от концентрации соли. В растворах солей галогенидов  $\delta$  уменьшается в ряду  $Cl > Br > I$ . Исходя из известных констант и в предположении быстрого обмена рассчитаны ХС отдельных форм. Данные ЯМР  $^{67}Zn$  приведены в табл. 4.42.

ЯМР  $^{67}Zn$  растворов солей цинка в неводных и смешанных растворах изучены в [522]; в органических растворителях линии ЯМР  $^{67}Zn$  уширены. Методом ЯМР  $^{67}Zn$  показано, что ион  $Zn^{2+}$  в водном растворе образует комплекс с неорганическим комплексообразователем  $PW_{11}O_{36}^{3-}$  [549].

**Кадмий.** Параметры ЯМР обоих изотопов кадмия практически одинаковы; чувствительность ЯМР обычно используемого изотопа  $^{113}Cd$  только на 10% выше чувствительности  $^{111}Cd$ . В обычных магнитных полях ядро  $^{113}Cd$  характеризуется большими временами релаксации, поэтому большинство работ выполнено в последние 5 лет. ХС кадмия отсчитывают от акваиона  $Cd^{2+}$  при бесконечном разбавлении (табл. 4.43); концентрационный ход ХС в растворе перхлората кадмия всего 1,8 м.д. при изменении концентрации от 0,1 до 1 моль/л. Для диметилкадмия измерена величина  $\Xi = 22,193173$  МГц, и при переходе от одного эталона к другому  $\delta_{CdMe_2} = \delta_{Cdaq} - 643$  м.д.

Комплексообразование  $Cd(II)$  с галоген-ионами изучали в [523, 524, 528], с Р-лигандами — в [529, 540], с S- и Se-лигандами — в [529]. Комплексы  $Cd(II)$  при комнатной температуре обычно лабильны, и ХС отдельных форм определяют расчетом, используя известные константы равновесия и сдвиги, наблюдаемые при разных отношениях кадмий/лиганд.

Константы ССВ с  $^{113}Cd$  из-за лабильности комплексов обычно не наблюдаются. ЯМ-релаксацию  $^{113}Cd$  в растворах перхлората кадмия изучали в [524];  $T_1$  в растворе  $Cd(ClO_4)_2$  25 с,  $T_2$  много меньше. Добавление хлорид-иона вызывает резкое уширение линии ЯМР кадмия до 450 Гц при  $Cd : Cl = 1$ ; дальнейшее увеличение доли  $Cl^-$  сужает линию, которая при



Таблица 4.43. Химические сдвиги ЯМР кадмия

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0	$\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Cd}] \rightarrow 0$	
$\text{CdCl}_6^{4-}$	162	Твердое	[523]
$\text{CdCl}_4^{2-}$	474	"	[524]
	442	DMSO	[524]
$\text{CdBr}_4^{2-}$	399	0,1M/ $\text{H}_2\text{O}$	[524]
	365	Твердое	[523]
$\text{Cd}(\text{SCN})_4^{2-}$	174	0,1M/ $\text{H}_2\text{O}$	[524]
$\text{CdI}_4^{2-}$	71	"	[524]
	70	Твердое	[523]
CdS	703	"	[525]
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	288	$\text{NH}_3$ : $\text{D}_2\text{O} = 1$	[288]
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{CdCl}]^{6-}$	102	$\text{H}_2\text{O}$	[11]
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cd} \cdot \text{H}_2\text{O}]^{5-}$	-45	$\text{H}_2\text{O}$	[11]

Таблица 4.44. Химические сдвиги ЯМР ртути

Форма	$\delta$ , м.д.	Примечание	Литература
$\text{HgMe}_2$	0		[531]
$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	-2253	$\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Hg}] \rightarrow 0$	[531]
$\text{Hg}_2^{2+}$	-1453		[531]
$\text{HgCl}_4^{2-}$	-808	$\text{H}_2\text{O}$	[532]
$\text{HgCl}_3^-$	-1183	0,5 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[345]
$\text{HgBr}_3^-$	-1935	0,5 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[345]
$\text{HgI}_3^-$	-2822	0,5 M/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[345]
$\text{HgCl}_2$	-1153	$\text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Hg}] \rightarrow 0$	[531]
	-1203	0,5 M/ $\text{H}_2\text{O}$	[532]
	-1497	0,5M/EtOH	[533]
$\text{HgBr}_2$	-2152	0,5 M/EtOH	[345]
$\text{HgI}_2$	-3106	1M/DMSO	[345]
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	-1070	2M/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	[534]
$\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$	481		[535]
$\text{Hg}(\text{SiH}_3)_2$	196	$\text{C}_6\text{H}_6$	[536]
$\text{Hg}(\text{SiCl}_3)_2$	-1001	$\text{C}_6\text{D}_6$	[536]
$\text{Hg}(\text{GeH}_3)_2$	-147		[535]
$\text{K}_2\text{HgI}_4$	-3451	$\text{D}_2\text{O}$	[536]
$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Hg} \cdot \text{H}_2\text{O}]^{5-}$	-2180	$\text{H}_2\text{O}$	[11]

избытке  $\text{Cl}^-$  имеет ширину 30 Гц. ЯМ-релаксацию  $^{113}\text{Cd}$  в растворе с ЭДТА изучали в [526, 527] в диапазоне pH 3–13. В области стабильности комплекса с ЭДТА изменение  $T_1$  от поля (20 с при 2,35 Т и 8 с при 9,4 Т) показывает, что анизотропия ХС не может полностью объяснить ЯМ-релаксацию  $^{113}\text{Cd}$ .

**Ртуть.** Ртуть имеет большой диапазон ХС [530]. Большая часть работ по ЯМР ртути относится к изучению ртутьорганических соединений. Обзор данных ЯМР  $^{199}\text{Hg}$  содержится в [13]. Изотоп  $^{201}\text{Hg}$  почти не используется в ЯМР из-за более низкой чувствительности и широких линий. ХС  $^{199}\text{Hg}$  отсчитывают от диметилртути, для которой  $\Xi = 17,910841$  МГц [345], хотя в некоторых работах используют и другие эталоны. Данные ЯМР ртути приведены в табл. 4.44.

Изменения ХС  $^{199}\text{Hg}$ , определяемые парамагнитным вкладом, обычно выражаются в приближении средней энергии [537]. Наблюдается большой эффект растворителя (свыше 300 м.д. для  $\text{HgCl}_2$ ). Еще более сильная зависимость ХС у галогенидов ртути, особенно у  $\text{HgI}_2$  [538]. В ряде работ изучены фосфиновые комплексы  $\text{Hg(II)}$  и димеры типа  $\text{P}_2\text{Hg}_2\text{X}$  (P – фосфин, X – галоген), в которых наблюдали КССВ  $^1J(\text{P}-\text{Hg}) = 4 \div 7$  кГц [539–542] =  $^1J(\text{Si}-\text{Hg}) = 1 \div 4$  кГц в соединениях  $\text{Hg}(\text{SiR}_3)_2$  [536]. Использование КССВ для изучения структуры и состояния форм ртути в растворах подробно освещено в [79].

Цианидные комплексы  $\text{Hg(II)}$  изучали в [543, 544], смешанные тетрагаллоидные комплексы – в [542], комплексы со связью  $\text{Hg}-\text{Mo}$  – в [534].

Анизотропия ХС для молекул  $\text{HgMe}_2$  и  $\text{MeHgX}$  (X = Cl, Br, I) изучена в [537]. Для линейных молекул определяющим вкладом в ЯМ-релаксацию является вклад анизотропии ХС [545], что приводит к неожиданно коротким (и благоприятным для регистрации ЯМР) временам релаксации, порядка секунд. Этот вклад возрастает с ростом поля. В тетраэдрических комплексах  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$  вклад механизма анизотропии ХС в релаксацию незначителен [545]. ЯМ-релаксация  $^{201}\text{Hg}$  изучена в [546]. Для триады  $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$  доступна абсолютная шкала экранирования [531], поскольку известна разность между ХС акваиона и ХС свободного атома (–690 для  $^{67}\text{Zn}$ , –1106 для  $^{113}\text{Cd}$ , –2432 м.д. для  $^{199}\text{Hg}$ ). В этой шкале с учетом ХС металлической ртути общий диапазон ХС ртути превышает 20 000 м.д.

В последнее время ЯМР  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{199}\text{Hg}$  широко применяется для изучения макрокомплексов этих металлов с биоорганическими лигандами [547, 548], неорганическими макролигандами [549], а также полимерных комплексов [550–552].

#### 4.4. ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

##### 4.4.1. Изучение образования и структуры диамагнитных комплексов

Методом ЯМР можно определить состав, строение комплекса, константу образования, энтальпию и энтропию активации комплексобразования. Реальные подходы и определяемые параметры зависят, во-первых, от времени жизни комплекса и, во-вторых, от параметров ЯМР ядер, участвующих в конкретной системе.

Состояние объекта, изучаемого спектральным методом, будет зависеть

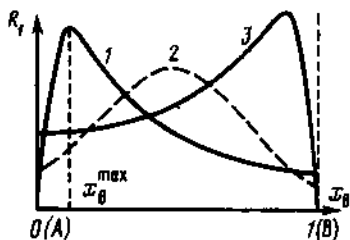


Рис. 4.20. Возможный ход ЯМ-релаксации ионов при пересольватации.  $x_B$  — доля растворителя В

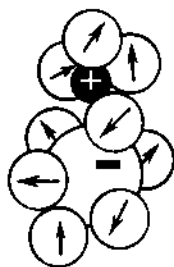


Рис. 4.21. Модель ближнего окружения ионов в полярном растворителе

стационарным или изменяющимся во времени в зависимости от характерной для метода шкалы времени. Состояние будет выглядеть стационарным, если время его жизни больше временного разрешения метода. Временное разрешение ограничено естественной шириной спектральных линий — более широкие линии соответствуют короткоживущим состояниям, и разрешение метода во времени связано с разрешением по частотам  $\Delta\nu\Delta t \approx 1$ , вытекающим из соотношения неопределенности Гейзенберга  $\Delta E\Delta t \approx h$ . Поэтому состояния, время жизни которых  $\Delta t \approx 10^{-6}$  с, в оптических спектрах выглядят стационарными, а в спектроскопии ЯМР — короткоживущими.

Процессы, происходящие быстрее  $1/\Delta\nu$  или  $1/\delta f$  ( $\Delta\nu$  — ширина линии ЯМР,  $\delta f$  — расстояние между линиями разных состояний в частотной шкале), будут для ЯМР быстрыми, а при обратном условии — медленными. В зависимости от ядер, образцов и измеряемого параметра ЯМР шкала времени ЯМР может оказаться в диапазоне от 1 мкс до 1 ч. В этом диапазоне лежат характерные времена многих химических процессов, что делает метод ЯМР желательным при их исследовании. Если в каком-то процессе ядро меняет свое окружение, то такое изменение состояний называют химическим обменом. При этом меняются параметры ЯМР ( $\chi_s$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $J$ ).

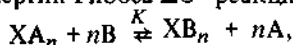
Для установления состава стабильных в шкале времени ЯМР комплексов используют те параметры ЯМР, которые зависят от состава комплекса. Эта задача в принципе не отличается от задачи установления строения органической молекулы, но используют чаще иные, чем  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ядра. Если удастся наблюдать КСВ на ядре комплексообразователя от ядер лигандов, то однозначно устанавливается число определенных лигандов.

В том случае, когда сигнал от металла или лиганда наблюдается отдельно в комплексе и свободном виде, можно определить константу образования комплекса. Для этого по интенсивностям линий ЯМР определяют равновесные концентрации форм. В правильно снятом спектре ЯМР интенсивность линий пропорциональна числу ядер в данной форме, поэтому интеграл от спектра сразу дает соотношение между концентрациями наблюдаемых форм. При правильно выбранных параметрах измерения и соотношении  $S/N > 50$  погрешность измерения не превышает 2–3%.

Во многих случаях комплекс остается лабильным при разных условиях эксперимента, в этом случае параметры ЯМР усреднены от их значений в комплексе и свободном состоянии, а КСВ часто не наблюдаются

вообще. При образовании лабильного комплекса 1 : 1 по реакции  $M + L \rightleftharpoons ML$  в условиях быстрого обмена по зависимости ХС от соотношения  $M$  и  $L$  можно определить ХС ядра в комплексе и константу образования комплекса.

Метод ЯМ-релаксации катионов применяется для определения свободной энергии Гиббса  $\Delta G^\circ$  реакции пересольватации [553–555]



где,  $A$ ,  $B$  – растворители,  $X$  – катион,  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ . Для лабильных сольватов ЯМ-релаксация катиона будет усредненной от всех возможных сольватов  $XA_kB_{n-k}$  ( $n$  – координационное число) с их равновесной долей для данного соотношения растворителей. Изменение скорости ЯМ-релаксации от взаимодействия с растворителем ( $R_1$ ) при замещении растворителя  $A$  растворителем  $B$  будет иметь максимум, положение которого определяется величиной  $K$  (рис. 4.20):

$$\sqrt[n]{K} = x_B^{\max} / (1 - x_B^{\max}).$$

Максимум  $R_1$  сдвинут в сторону более сольватирующего растворителя. Полученные величины  $G^\circ$  коррелируют с донорным числом Гутмана [556].

При исследовании состояния ионов и молекул в водных растворах ядра ионов, растворенных молекул и самой воды  $^1H$ ,  $^2D$  и  $^{17}O$  дают обширную и взаимодополняющую информацию. Для многих ядер щелочных и щелочноземельных металлов наиболее чувствительным параметром ЯМР являются времена релаксации. По ЯМ-релаксации ионов можно определить характер окружения иона. Большинство ядер ионов имеет квадрупольный момент, и механизм их релаксации в основном квадрупольный, релаксация зависит от ГЭП на ядре и времени корреляции вращения иона. Ближнее окружение ионов в воде ( $A$ -анион) представлено на рис. 4.21, где молекулы воды являются электрическими диполями. В [26–30] предложена модель возникновения ГЭП из-за искажения окружения в момент отрыва лиганда от иона, т.е. образования комплекса с координационным числом на 1 меньше, чем обычно, и других статических искажений (см. обзор работ в [18, 557]).

#### 4.4.2. Изучение образования и структуры парамагнитных комплексов

Электронно-ядерные взаимодействия много больше ядерно-ядерных и приводят к большим изменениям ХС (парамагнитным сдвигам) и большим парамагнитным вкладам в ЯМ-релаксацию. Из-за последнего ЯМР на ядре самого парамагнитного иона обычно не наблюдается. Для наблюдения парамагнитных сдвигов должно удовлетворяться условие

$$\frac{1}{\tau_e} \gg \frac{g_e \beta_e}{\hbar} a_N, \quad \frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{T_{1e}} + \frac{1}{\tau},$$

где  $\tau_e$  – время корреляции электронно-ядерного взаимодействия,  $T_{1e}$  – время релаксации электронного спина,  $\tau$  – время жизни ядра в комплексе. Это значит, что наблюдение ЯМР на ядрах лиганда парамагнитного иона возможно или при малом времени нахождения лиганда в комплексе, или

при коротком времени электронной релаксации иона. Как правило, хорошо разрешенные спектры парамагнитного комплекса наблюдают или в ЯМР (тогда спектры ЭПР плохие), или в ЭПР (тогда плохие спектры ЯМР). Из параметров ЯМР парамагнитных растворов можно извлечь информацию о строении парамагнитного комплекса, его концентрации, кинетике обмена со свободным лигандом, взаимодействии с другими частицами раствора внутри- или внешнесферном. Анализ параметров ЯМР парамагнитных комплексов отражен в обзорах и монографиях [558–563].

Электронно-ядерное взаимодействие в растворенном комплексе приводит к изотропному парамагнитному сдвигу, в котором различают два вклада: контактный (Ферми) и дипольный (псевдоконтактный) [558, 562]; разделение этих вкладов сложно [558], однако в ряде случаев один из них преобладает. Теории релаксации в парамагнитных растворах посвящено много работ [564–572]; в сжатом виде она представлена в [559].

**Определение концентрации парамагнитных ионов.** Из-за резкого различия времен релаксации молекул в сольватной сфере и свободном состоянии измеряемое время релаксации в широком интервале пропорционально концентрации парамагнитных ионов в растворе. Систематическое изложение методов измерения концентраций, изучения конкурирующей сольватации приведено в [573]. Чувствительность метода ЯМ-релаксации сравнима с чувствительностью других методов (табл. 4.45), а в некоторых условиях превышает ее. В полярных растворителях она может на 2–4 порядка превышать чувствительность метода ЭПР. Метод не требует особой подготовки образца, кроме низких концентраций (когда значителен вклад растворенного кислорода), малочувствителен к гетерогенности и солевому фону образца, может встраиваться в технологическую линию; в некоторых случаях это может дать преимущество.

**Изучение распределения электронной плотности и связи в комплексах.** Наибольшее число работ такого плана выполнено для комплексов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$ , время электронной релаксации которых короткое из-за модуляции расщепления в нулевом поле. Плоскоквадратные комплексы  $\text{Ni(II)}$  диамагнитны, и парамагнитные сдвиги возможны только в тетраэдрических комплексах (основное состояние  $^3T_1$ ). Обычно у них преобладает контактный вклад в парамагнитный сдвиг; у комплексов  $\text{Co(II)}$  может быть значительным и дипольный вклад. Комплексы  $\text{Cu(II)}$  обычно не дают хороших спектров ЯМР из-за большого  $T_{1e}$ , однако для удаленных ядер  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{D}$  и  $^{13}\text{C}$  линии ЯМР могут быть достаточно узки для наблюдения. Активно изучаются нитрозильные комплексы  $\text{Fe(III)}$  [574]. Широко изучаются  $\beta$ -дикетонатные комплексы переходных металлов  $\text{M(Asc)}_3$ ,  $\text{M(Asc)}_2\text{L}_2$  [575]. Имеются данные о парамагнитных сдвигах октаэдрических комплексов  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Fe(II)}$  [576, 577],  $\text{Mn(II)}$  с изоцианатными лигандами  $\text{RCN}$  [578].

Применение ЯМР парамагнитных комплексов для изучения конформации молекул рассмотрено в [575].

**Определение структуры внешнесферных комплексов.** Многие комплексы координируют лиганд к первой координационной сфере по реакции типа  $\text{Cr(Asc)}_3 + \text{L} \rightleftharpoons \text{Cr(Asc)}_3\text{L}$ . Изучению таких внешнесферных комплексов посвящено много работ [569, 575–592]. Измерения позво-

Таблица 4.45. Чувствительность некоторых методов определения концентрации ионов

Метод	Чувствительность, г-ион/л
Потенциометрический	$10^{-4}$
Фотометрический	$10^{-6}$
Полярографический	$10^{-5}$
ЯМ-релаксационный	$10^{-6} - 10^{-7}$
Спектрофотометрический	$5 \cdot 10^{-8}$

ляют установить структуру комплекса и термодинамические параметры комплексообразования.

**Определение кинетических и термодинамических параметров сольватации.** Методика определения кинетических и термодинамических параметров аналогична таковой для диамагнитных комплексов и систематически изложена в [558, 562, 584–586] на примере акваионов переходных металлов. Равновесия типа  $M(H_2O)_6^{2+} + EtOH \rightleftharpoons M(H_2O)_5EtOH + H_2O$  ( $M = Co^{2+}, Ni^{2+}$ ) изучены в [593, 594]. Параметры обмена молекул воды с некоторыми комплексами приведены в [560].

По парамагнитным сдвигам изучены переходы комплексов Ni(II) из диамагнитной плоскоквадратной в парамагнитную тетраэдрическую координацию в комплексах типа  $NiL_2X_2$  ( $L = PR_3, X -$  галоген) [589], определены  $\Delta G$  и скорости межструктурных переходов [590, 591].

**Лантаноидные сдвигающие реагенты (шифт-реагенты).** Парамагнитные комплексы лантаноидов широко применяются для принудительного разрешения линий ЯМР сложных органических молекул. Основы их применения и особенности можно найти, например, в [558, 562, 592]. В комплексах с лантаноидами чаще преобладает дипольный вклад в изотропный сдвиг. Предложенная в [593] для дипольного вклада температурная зависимость  $1/T^2$  подтверждена в [594], где парамагнитный сдвиг выражен в виде

$$\Delta H^{изо} = \Delta H^{конт} + \Delta H^{дип} = AT^{-1} + BT^{-2}.$$

В диеновых комплексах более легких лантаноидов (Ce–Ho) преобладает контактный вклад, для остальных — дипольный [591].

#### 4.4.3. Кинетические измерения методом ЯМР

Совпадение времен полупревращения многих химических реакций со шкалами времени ЯМР, а также возможность следить во времени сразу за реагентами, продуктами реакции и иногда промежуточными продуктами реакции делают метод ЯМР особо ценным для изучения кинетики и механизмов химических реакций. Если время полупревращения  $\tau_{0,5}$  много больше времени ЯМ-релаксации используемого ядра в реагенте или продукте, то такая реакция будет медленной в масштабе времени

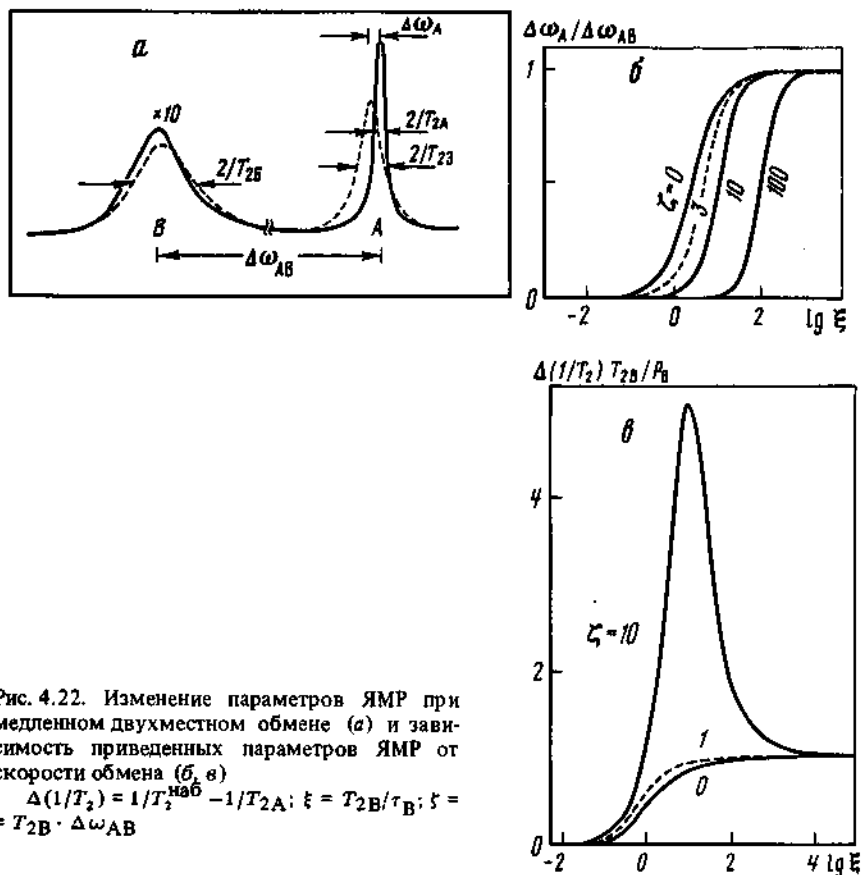


Рис. 4.22. Изменение параметров ЯМР при медленном двухместном обмене (а) и зависимости приведенных параметров ЯМР от скорости обмена (б, в)

$$\Delta(1/T_2) = 1/T_2^{\text{HAB}} - 1/T_{2A}; \xi = T_{2B}/\tau_B; \zeta = T_{2B} \cdot \Delta\omega_{AB}$$

ЯМР. При медленном переходе из одного состояния в другое сначала регистрируется исходное, затем наложение исходного и конечного состояний, линии ЯМР которого возрастают по сравнению с линиями исходного состояния, и в конце концов остаются только линии ЯМР конечного состояния. При равновесии наблюдают равновесные доли этих состояний. Для последовательной регистрации изменений концентраций необходимо, чтобы  $\tau_{0,5}$  намного превышало время накопления сигнала. В этих условиях метод ЯМР отличается от других методов изучения кинетики реакций [595] только своей специфичностью. В зависимости от скорости реакции и целей исследования выбирается ядро с подходящими параметрами ЯМР. Применяя высокочувствительные ядра, можно изучать реакции, протекающие за секунды. Другим приложением метода ЯМР является изучение кинетики обратимых реакций, где возможно изучение реакций в диапазоне  $\tau_{0,5} = 0,1 \div 10^{-6}$  с.

Возможность одновременного измерения концентраций реагентов и продуктов обеспечивает взаимный контроль измерений. Дополнительную информацию можно получить, изучая изотопный обмен после введения изотопной метки. Обогащая или обедняя какой-либо реагент изотопом, на яд-

рах которого ведутся измерения, можно изучать кинетику изотопного обмена и следить за маршрутами переноса определенных атомов из реагента в продукты. Скорости установления изотопного равновесия меньше скоростей химических реакций, приводящих к этому равновесию; кроме того, кинетика изотопного обмена всегда описывается уравнением первого порядка независимо от типа химической реакции [596]. Высокая специфичность метода ЯМР определяет его преимущество перед другими методами изучения изотопного обмена и позволяет следить за изменением изотопного содержания отдельных фрагментов и атомов молекулы. Например, так были измерены скорости обмена кислородом между анионами  $PV_xMo_{12-x}O_{40}^{(3+x)-}$ ,  $PV_xW_{12-x}O_{40}^{(3+x)-}$ ,  $V_{10}O_8^{6-}$ ,  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  и водой в водных растворах гетерополисоєдинений [174, 175]. Возможности ЯМР как изотопного метода определяет номенклатура выпускаемых промышленностью соединений с отличным от природного изотопным составом. Особенно велики возможности изучения Н—D-обмена.

Метод ЯМР широко применяют при изучении кинетики обратимых реакций. Если в процессе реакции ядро переходит из одного состояния в другое, отличающееся по параметрам ЯМР ( $XС$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $J$ ), то в зависимости от соотношения между скоростью обмена этими состояниями и параметрами ЯМР отдельных состояний наблюдаемые параметры отличаются от стационарных [292]. Если состояния различаются положением линий ЯМР, то при медленном обмене наблюдаются оба состояния; по мере уьштерения обмена линии сначала уьширяются (рис. 4.22), затем сливаются в одну с шириной, близкой к разности линий (из-за чего она может не наблюдаться), затем эта линия сужается (обменное сужение). В аналитическом виде общее решение громоздко и в наиболее удобной форме приведено в [597].

Указанные приложения метода ЯМР открывают перспективные методы изучения механизмов химических реакций. Раздельное определение порядков реакций по реагентам, определение путей переноса атомов от реагентов в продукты, определение состава интермедиатов, активационных параметров позволяет установить механизм реакции, в том числе и каталитической.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 448 с.
2. Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М.: Мир, 1974. 176 с.
3. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1968. Т. 1. 630 с.
4. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970. 448 с.
5. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973. 166 с.
6. Ваишман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986. 232 с.
7. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 550 с.
8. McConnell H.M., Holm C.H. // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 25. P. 1289.
9. McClung R.E.D. // Ibid. 1969. Vol. 51. P. 3842–3852.
10. Mariott A.A., Farrar T.C. // Ibid. 1981. Vol. 54. P. 64–71.
11. Федотов М.А. Ядерный магнитный резонанс в растворах неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1986. 199 с.



12. *Elyidge J.A., Jones J.R.* Handbook of trithium NMR spectroscopy and applications. N.Y.: Wiley, 1985. 216 p.
13. NMR and Periodic table / Ed. B.E. Mann, R.K. Harris. L.: Acad. press, 1978. 458 p.
14. *Meiboom S.* // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 34. P. 375-388.
15. *Akitt J.W.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 1. P. 42-49.
16. *Schuster R.E., Fratello A.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. P. 1554-1555.
17. *Akitt J.W.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 1. P. 49-52.
18. *Laszlo P.* // Angew. Chem. intern. Ed. 1978. Vol. 17. P. 254-266.
19. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. G.A. Webb. L.: Acad. press, 1981. Vol. 11a. 282 p.
20. *Kovar R.A., Morgan G.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. P. 5067-5072.
21. *Fedotov M.A., Gerasimova G.F.* // React. Kinet. and Catal. Lett. 1983. Vol. 22. P. 113-117.
22. *Lutz O., Oeller H.* // Ztschr. Phys. A. 1978. Bd. 288, H. 1. S. 11-15.
23. *Hubbard P.S.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 985-987.
24. *Bull T.E.* // J. Magn. Reson. 1972. Vol. 8. P. 344-353.
25. *Bull T.E., Forsén S., Tunner D.L.* // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. P. 3106-3111.
26. *Валиев К.А.* // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. С. 1222-1232.
27. *Валиев К.А., Хабибуллин Б.М.* // ЖФХ. 1961. Т. 35. С. 2265-2274.
28. *Валиев К.А.* // ЖСХ. 1962. Т. 3. С. 653-661.
29. *Hertz H.G.* // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1973. Bd. 77, H. 7. S. 531-540.
30. *Hertz H.G., Holz M., Keller G.* et al. // Ibid. 1974. Bd. 78, H. 5. S. 493-509.
31. *Deverell C.* // Mol. Phys. 1969. Vol. 16. P. 491-500.
32. *Holz M., Weingartner H., Hertz H.G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt 1. 1977. Vol. 73. P. 71-83.
33. *Мазитов Р.К., Самойлов О.Я., Брюшкова Н.В.* и др. // ЖСХ. 1975. Т. 16. С. 564-567.
34. *Maciel G.E., Hancock J.K., Lafferty L.P., Müller P.A.* // Inorg. Chem. 1966. Vol. 5. P. 554-557.
35. *Popov A.I.* // Pure and Appl. Chem. 1979. Vol. 51. P. 101-110.
36. *Sutter E.J., Harmon J.F.* // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79. P. 1958-1961.
37. *Sutter E.J., Updegrave D.M.* // Chem. Phys. Lett. 1975. Vol. 36. P. 49-50.
38. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. G.A. Webb. L.: Acad. press, 1979. Vol. 9. 426 p.
39. *Chen D.M., Reeves L.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 4384-4386.
40. *Eisenstadt M., Friedman H.L.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. P. 2182-2193.
41. *O'Reilly D.E., Peterson E.M.* // Ibid. 1969. Vol. 51. P. 4906-4908.
42. *Hall C., Richards R.E., Schulz G.N.* // Mol. Phys. 1969. Vol. 16. P. 529-554.
43. *Валиев К.А.* // ЖСХ. 1964. Т. 5. С. 670-680.
44. *Ионов В.И., Мазитов Р.К., Самойлов О.Я.* // Там же. 1969. Т. 10. С. 407-410.
45. *Чижик В.И., Ермаков Ю.А.* // Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ. 1971. Вып. 4. С. 60-65.
46. *Templeman C.J., van Geet A L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 5578-5582.
47. *Мальцев Г.З., Маликин Г.В., Машовец В.П.* // ЖСХ. 1965. Т. 7. С. 378-383.
48. *Moolenaar R.J., Evans J.C., McKeever C.D.* // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. P. 3629-3636.
49. *Максимовская Р.И., Федотов М.А., Максимов Г.М.* // ЖИХ. 1985. Т. 30. С. 918-924.
50. *Holz M., Guenter S., Lutz O.* et al. // Ztschr. Naturforsch. A. 1979. Bd. 34, H. 8. S. 944-949.
51. *Simeral L., Maciel G.E.* // J. Phys. Chem. 1976. Vol. 80. P. 552-557.
52. *Lindman B., Forsén S., Lilja H.* // Chem. scripta. 1977. Vol. 11. P. 91-92.
53. *Wehrli F.W., Wehrli S.L.* // J. Magn. Reson. 1982. Vol. 47. P. 151-156.
54. *Helm L., Hertz H.G.* // Ztschr. phys. Chem. (BRD). 1981. Bd. 127, H. 1. S. 23-44.
55. *Drakenberg T.* // Acta chem. scand. A. 1982. Vol. 36. P. 79-82.
56. *Delville A., Detellier A., Gersmans A., Laszlo P.* // J. Magn. Reson. 1981. Vol. 42. P. 14-27.
57. *Kitzinger J.P., Lehn J.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. Vol. 97. P. 3313-3314.
58. *Shporer M., Lu Z.* // Ibid. 1975. Vol. 97. P. 665-666.
59. *Mei E., Popov A.I., Dye J. L.* // Ibid. 1977. Vol. 99. P. 6532-6536.
60. *Eilenberg M., Villemain M.* // C.r. Acad. sci. B. 1968. Vol. 266. P. 1430-1433.

61. *Banc K.J., Schwenk A.* // *Ztschr. Phys.* 1973. Bd. 265, H. 2. S. 165–171.
62. *Kotz J.C., Schaffer R., Clouse A.* // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6. P. 620–622.
63. *Noth H., Wrackmeyer B.* NMR spectroscopy of boron compounds. Berlin: Springer, 1978. 481 p.
64. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. G.A. Webb. L.: Acad. press, 1982. Vol. 12. 302 p.
65. *Thompson R.J., Davies J.C.* // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14. P. 1464–1467.
66. *Kroner J., Wrackmeyer B.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II.* 1976. Vol. 72. P. 2283–2290.
67. *Ganes D.F., Nelson C.K., Kunz J.C. et al.* // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23. P. 3253–3254.
68. *Spielvogel B., Nutt W.R., Izidore R.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 1609–1610.
69. *Shore S.G., Ragani J.D., Smith R.L. et al.* // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18. P. 670–673.
70. *Epperlein B.W., Lutz O., Schwenk A.* // *Ztschr. Naturforsch. A.* 1975. Bd. 30, H. 8. S. 955–958.
71. *Dove M.F., Hibbert R.C., Norman L.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984. N 12. P. 2719–2721.
72. *Akitt J.W.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt I.* 1975. Vol. 71. P. 1557–1572.
73. *Janda R., Heller G.* // *Ztschr. Naturforsch. B.* 1973. Bd. 34, H. 8. S. 1078–1083.
74. *Selentine G.G.* // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22. P. 3920–3923.
75. *Леву Г., Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М.: Мир, 1975. 296 с.
76. *Mann B.E., Taylor B.F.*  $^{13}\text{C}$  NMR data for organometallic compounds. L.: Acad. press, 1981. 326 p.
77. Spectroscopic properties of inorganic and organometallic compounds. L.: Acad. press, 1979. Vol. 11. P. 1–157.
78. *Mann B.E., Taylor B.F.* // *J. Magn. Reson.* 1982. Vol. 47. P. 539–543.
79. *Федорюк Л.А.* Спектроскопия ЯМР металлоорганических соединений. М.: Наука, 1984. 248 с.
80. *Heaton B.T., Strona L.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982. N 6. P. 1159–1164.
81. *Bramley R., Figgis B.N., Nyholm R.S.* // *Trans. Faraday Soc.* 1962. Vol. 58. P. 1893–1896.
82. *Hammel J.C., Smith J.A.S.* // *J. Chem. Soc. A.* 1970. N 11. P. 1855–1859.
83. NMR basic principle and progress / Ed. P. Diehl. Berlin: Springer, 1981. Vol. 17. P. 66–235.
84. *Engelhardt G., Zeigan D., Janke H. et al.* // *Ztschr. anorg. und allg. Chem.* 1975. H. 418, N 1. S. 17–28.
85. *Marsman H.* // *Ztschr. Naturforsch. B.* 1975. Bd. 29, H. 7. S. 495–499.
86. *Gould O.R., Lowe B.M., McGilp N.A.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974. N 17. P. 720–721.
87. *Engelhardt G., Altenburg W., Hoebbel D., Wicker W.* // *Ztschr. anorg. und allg. Chem.* 1976. H. 428, N 1. S. 43–50.
88. *Engelhardt G., Altenburg W., Hoebbel D., Wicker W.* // *Ibid.* 1977. H. 437, N 2. S. 249–252.
89. *Harris R.K., Newman R.H.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II.* 1977. Vol. 73. P. 1204–1205.
90. *Harris R.K., O'Connor M.J.* // *J. Magn. Reson.* 1984. Vol. 57. P. 115–122.
91. *Griffiths L., Cundy C.S., Plaisted R.J.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986. N 10. P. 2265–2269.
92. *Engelhardt G., Radeglia R., Janke H. et al.* // *Org. Magn. Reson.* 1975. Vol. 5. P. 561–566.
93. *Engelhardt G., Radeglia R.* // *Chem. Phys. Lett.* 1984. Vol. 108. P. 271–274.
94. *Grimmer A.R., Radeglia R.* // *Ibid.* Vol. 104. P. 262–265.
95. *Watkinson P.J., Mackay K.M.* // *J. Organomet. Chem.* 1984. Vol. 275. P. 39–42.
96. *Ebsworth E.A.V., Turner J.J.* // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36. P. 2628–2634.
97. *Gillespie R.J., Quail J.W.* // *Ibid.* 1963. Vol. 39. P. 2555–2557.
98. *Frankiss S.G.* // *J. Phys. Chem.* 1963. Vol. 67. P. 752–755.

99. *Ebsworth E.A.V., Sheldrick G.M.* // Trans. Faraday Soc. 1966. Vol. 62. P. 3282–3286.
100. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. G.A. Webb. L.: Acad. press, 1981. Vol. 11b. 502 p.
101. *Mason J.* // Chem. Rev. 1981. N 3. P. 205–227.
102. *Гордон А., Форт Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
103. *Bramley R., Figgis B.N., Nyholm R.S.* // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 861–863.
104. *Lehman J.W., Fung B.M.* // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. P. 214–215.
105. *Alei M.J., Vergamini P.J., Wageman W.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. Vol. 101. P. 5415–5417.
106. *Chew K.F., Derbyshire W., Logan N.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. P. 1708.
107. *Howarth O.W., Richards R.E., Venanzi L.M.* // J. Chem. Soc. 1964. P. 3335–3337.
108. *Pregosin P.S., Strett H., Venanzi L.M.* // Inorg. chim. acta. 1980. Vol. 8. P. 237–242.
109. *Chew K.F., Healy M.A., Khalil M.J., Logan M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 13. P. 1315–1318.
110. *Kidd R.G., Spinney H.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 88–90.
111. *Тарасов В.П., Привалов В.И., Дробышев С.Г., Буслаев Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1983, Т. 272, № 5. С. 1176–1179.
112. *Kaufmann J., Sahm W., Schwenk A.* // Ztschr. Naturforsch. A. 1971. Bd. 26, N. 9. S. 1384–1389.
113. *Эмсли Дж., Финеи Дж., Сатклиф Л.* Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1968. Т. 2. 468 с.
114. *Crutchfield M., Dungan C.H., van Vazer J.P.* P<sup>31</sup> nuclear magnetic resonance. N.Y.: Intersci., 1967. 452 p.
115. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. E.F. Mooney. L.: Acad. press, 1968. Vol. 1. 354 p.
116. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. E.F. Mooney. L.: Acad. press, 1973. Vol. 5b. 441 p.
117. *Purdella D.* // J. Magn. Reson. 1971. Vol. 5. P. 23–26.
118. *Тарасевич А.С., Егоров Ю.П.* // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. С. 193–199.
119. *Valkovich P.B., Conger J.L., Castiello F.A.* et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 898–900.
120. *Leipert T.K., Freeman W.J., Hoggie J.H.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63. P. 4177–4186.
121. *McCain D.C., Markley J.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. Vol. 102. P. 5559–5565.
122. *Glonek T., Wang P.J., van Vazer J.R.* // Ibid. 1976. Vol. 98. P. 7968–7973.
123. *Akitt J.W., Greenwood N.N., Lester G.D.* // J. Chem. Soc. A. 1971. N 15. P. 2450–2457.
124. *Казанский Л.П., Федотов М.А., Птушкина М.Н., Спицын В.И.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224, № 4. С. 866–868.
125. *Massart R., Contant R., Fruchart J.M.* et al. // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16. P. 2916–2921.
126. *Максимовская Р.И., Федотов М.А., Мاستихин В.М.* и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240, № 1. С. 117–120.
127. *Молчанов В.И., Казанский Л.П., Федотов М.А.* и др. // Там же. 1979. Т. 245, № 2. С. 377–381.
128. *Казанский Л.П., Федотов М.А., Потапова И.В., Спицын В.И.* // Там же. Т. 244. № 2. С. 372–376.
129. *Максимовская Р.И., Федотов М.А.* // ЖНХ. 1985. Т. 30. С. 103–108.
130. *Лебедева Л.И., Ванчинова Е.В.* // Там же. 1974. Т. 19. С. 3285–3287.
131. *Федотов М.А., Мудраковский И.Л., Мастихин В.М.* и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2340–2342.
132. *Максимовская Р.И., Субочева О.А., Кузнецова Л.И.* // Там же. 1986. С. 2167–2173.
133. *Seel F., Bohrstedt G.* // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1977. N. 435, N. 8. S. 257–267.
134. *Pisanello D., Lincoln S.F., Williams E.H.* // Inorg. chim. acta. 1978. Vol. 31. P. 237–240.
135. *Mays M.J., Vernano P.A.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. N. 6. P. 1112–1115.

136. *Альт Л.Я., Фоменко Л.В., Юрченко Э.Н., Троицкая А.Д.* // Координац. химия. 1980. Т. 6. С. 594–598.
137. *Bakas A.E., Hounslow A.M., Lincoln S.F., Maeji N.I.* // Austral. J. Chem. 1982. Vol. 35. P. 1489–1492.
138. *Rehder D., Bechthold H.-C., Paulsen K.* // J. Magn. Reson. 1980. Vol. 40. P. 305–310.
139. *Mathieu L., Thivolle P., Delman M., Berger M.* // Ibid. 1982. Vol. 46. P. 332–337.
140. *Baldman G., Pregosin P.S.* // Ibid. 1977. Vol. 26. P. 283–289.
141. *Jones E.D., Uehling E.A.* // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 36. P. 1691.
142. *Burnett L.J., Zeltman A.H.* // Ibid. 1972. Vol. 56. P. 4695–4701.
143. *Larsen D.W.* // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75. P. 3880–3885.
144. *Arnold M.S.J., Packer K.J.* // Mol. Phys. 1968. Vol. 14. P. 241–248.
145. *Kidd R.G., Matthews R.W.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. P. 661–663.
146. *Kidd R.G., Spinney H.G.* // Canad. J. Chem. 1981. Vol. 59. P. 2940–2944.
147. *Goetz-Grandmont G.J., Leroy J.F.* // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1983. H. 496, N 1. S. 40–46.
148. *Stilbs P., Olofsson G.* // Acta chem. scand. A. 1974. Vol. 28. P. 647–655.
149. *McFarlane W., Wood R.J.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1969. N.6. P. 262.
150. *Klemperer W.G.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 1978. Vol. 17. P. 246–253.
151. NMR basic principle and progress / Ed. P. Diehl. Berlin: Springer, 1981. Vol. 17. P. 1–64.
152. *Kalabin G.A., Kushnarev D.F., Valeev R.B. et al.* // Org. Magn. Reson. 1982. Vol. 18. P. 1–9.
153. *Furin G.G., Rezyukhin A.I., Fedotov M.A., Yakobson G.G.* // J. Fluor. Chem. 1983. Vol. 22. P. 231–252.
154. *Filowitz M., Ho R.K., Klemperer W.G.* // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18. P. 93–103.
155. *Christ H.A., Diehl P., Schneider H., Dahn H.* // Helv. chim. acta. 1961. Vol. 44. P. 865–880.
156. *Wasilishen R.E., Mooibroek S., McDonald J.B.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 1957–1059.
157. *Максимовская Р.И., Федотов М.А., Максимов Г.М.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 2. С. 247–252.
158. *Figgis B.N., Kidd R.G., Nyholm R.S.* // Proc. Roy. Soc. A. 1962. Vol. 269, N 1339. P. 469–480.
159. *Florin A.E., Alei M.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. P. 4268–4269.
160. *Федотов М.А., Кривурочко О.П., Буянов Р.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 12. С. 2647–2651.
161. *Щербаков В.А., Гусев Ю.К., Маширов Л.Г., Щербакова Л.Л.* // Радиохимия. 1984. Т. 24. С. 700–703.
162. *Щербаков В.А., Маширов Л.Г.* // Там же. С. 703–708.
163. *Воловая Н.Я., Максимовская Р.И., Федотов М.А., Моросанова С.А.* // ЖНХ. 1984. Т. 29. С. 1468–1472.
164. *Müller K.F., Wentworth R.A.* // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18. P. 984–988.
165. *Федотов М.А., Максимовская Р.И., Молчанова О.А., Ильясова А.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 3. С. 709–712.
166. *Fedotov M.A., Maksimovskaya R.I., Kazanskii L.P.* // React. Kinet. and Catal. Lett. 1981. Vol. 16. P. 185–189.
167. *Максимовская Р.И., Федотов М.А.* // ЖСХ. 1981. Т. 22. С. 160–162.
168. *Федотов М.А., Казанский Л.П., Спицын В.И.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272, № 5. С. 1179–1186.
169. *Казанский Л.П., Федотов М.А., Спицын В.И.* // Там же. 1977. Т. 234, № 5. С. 1376–1379.
170. *Котванова М.К., Казанский Л.П., Федотов М.А.* // Координац. химия. 1984. Т. 10. С. 1062–1067.
171. *Kidd R.G.* // Canad. J. Chem. 1967. Vol. 45. P. 605–607.
172. *Май Л.А.* // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1981. № 4. С. 402–404.
173. *Swift T.J., Connick R.E.* // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. P. 307–320; Erratum // Ibid. 1964. Vol. 41. P. 2553–2554.
174. *Федотов М.А., Максимовская Р.И.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240, № 1. С. 128–131.

175. Федотов М.А., Максимовская Р.И., Бегалиева Д.У., Ильясова А.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 1477–1480.
176. Retcofsky H.L., Friedel R.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 6579–6584.
177. Wasilischen R.E., Connor C., Friedrich J.O. // Canad. J. Chem. 1984. Vol. 62. P. 981–985.
178. Lutz O., Nolle A., Schwenk A. // Ztschr. Naturforsch. A. 1976. Bd. 28, H. 8. S. 1370–1372.
179. Lutz O., Neppie W., Nolle A. // Ibid. 1976. Bd. 31, H. 8. S. 978–980.
180. Gillespie R.J., Quail J.W. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. P. 2555–2557.
181. Walchil H.E. // Phys. Rev. 1953. Vol. 90. P. 331–332.
182. Birchall T., Gillespie R.J., Verkris S.L. // Canad. J. Chem. 1965. Vol. 43. P. 1672–1679.
183. McFarlane W., Wood R.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. N 13. P. 1397–1407.
184. Anderson S.J., Goggin P.L., Goodfellow R.J. // Ibid. 1976. N 19. P. 1959–1964.
185. Kolshorn H., Meier H. // J. Chem. Res. S. 1977. P. 338–339.
186. Kennedy J.D., McFarlane W. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N 20. P. 2134–2139.
187. Arnold D.E., Dryburg J.S., Ebsworth E.A., Rankin D.W. // Ibid. 1972. N 22. P. 2518–2522.
188. McFarlane W., McFarlane H.C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. N. 22. P. 2416–2418.
189. Pinnell R.P., Megerle C.A., Manatt S.L., Kroon P.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 977–978.
190. Kennedy J.D., McFarlane W., Wrackmeyer B. // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15. P. 1299–1302.
191. Pfisterer G., Dreeskamp H. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1969. Bd. 73, H. 7. S. 654–661.
192. Goggin P.L., Goodfellow R.J., Haddock S.R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975. N 5. P. 176–177.
193. Seppelt K. // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1975. H. 419, N 1. S. 12–18.
194. Seppelt K., Rupp H.H. // Ibid. 1974. H. 409, N 3. S. 338–342.
195. McFarlane W., Berry F.J., Smith B.C. // J. Organomet. Chem. 1976. Vol. 113. P. 139–141.
196. Chadha R.K., Miller J.M. // Canad. J. Chem. 1982. Vol. 60. P. 2256–2258.
197. Granger P., Chapelle S. // J. Magn. Reson. 1980. Vol. 39. P. 329–334.
198. Birchall T., Myers R.D., De-Waard H., Schröbilgen G.J. // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21. P. 1068–1073.
199. Gombler W. // Ztschr. Naturforsch. B. 1981. Bd. 36, H. 5. S. 535–543.
200. Buckler K.U., Kronenbitter J., Lutz O., Nolle A. // Ztschr. Naturforsch. A., 1977. Bd. 32, H. 11. S. 1263–1265.
201. Нуретдинов И.А., Логинова Э.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 12. С. 2827.
202. Kennedy J.D., McFarlane W. // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 94. P. 7–14.
203. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. E.F. Mooney. L.: Acad. press, 1972. Vol. 5a. P. 466–559.
204. Johansson G. // Acta chem. scand. 1960. Vol. 14. P. 771–773.
205. Kidd R.G., Truax R.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. P. 6867–6869.
206. Haraguchi H., Fujiwara S. // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 73. P. 3467–3473.
207. O'Reilly D.E. // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32. P. 1007–1012.
208. Movius W.G., Matwiyoff N.A. // Inorg. Chem. 1967. Vol. 6. P. 847–849.
209. Akitt J.W., Greenwood N.N., Khandelwal B.L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. N 12. P. 1226–1229.
210. Akitt J.W., Greenwood N.N., Khandelwal B.L., Lester G.D. // Ibid. N 5. P. 604–610.
211. Akitt J.W., Farthing A. // Ibid. 1981. N 7. P. 1615–1616.
212. Shuster R.E., Fratiello A. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. P. 1554–1555.
213. Fiat D., Connick R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90. P. 608–615.
214. Karik S.J., Elgawish G.A., Pillai R.P., Eichhorn G.L. // J. Magn. Reson. 1982. Vol. 49. P. 165–167.
215. Еремин Н.И., Волохов Ю.А., Миронов В.Е. // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 224–251.

216. Федотов М.А., Криворучко О.П., Буянов Р.А. // ЖНХ. 1978. Т. 23. С. 2326–2331.
217. Криворучко О.П., Федотов М.А., Буянов Р.А. // Там же. 1978. Т. 23. С. 2242–2244.
218. Федотов М.А., Криворучко О.П., Головин А.В., Буянов Р.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 2. С. 473–475.
219. Крикоручко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А., Плясова Л.М. // ЖНХ. 1978. Т. 23. С. 1798–1803.
220. Akitt J.W., Farthing A. // J. Magn. Reson. 1978. Vol. 32. P. 345–352.
221. Akitt J.W., Farthing A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 7. P. 1606–1608.
222. Akitt J.W., Farthing A., Howarth O.W. // Ibid. P. 1609–1614.
223. Akitt J.W., Farthing A. // Ibid. P. 1617–1623.
224. Akitt J.W., Farthing A. // Ibid. P. 1624–1628.
225. Johansson G., Lundgren G., Silién L.G., Soderquist R. // Acta chem. scand. 1960. Vol. 14. P. 769–771.
226. Akitt J.W., Greenwood N.N., Storr A. // J. Chem. Soc. 1965. N 8. P. 4410–4416.
227. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П., Тарасов В.П. // ЖСХ. 1974. Т. 15. С. 200–204.
228. Буслаев Ю.А., Тарасов В.П., Петросянц С.П., Мельников Н.Н. // Там же. С. 617–623.
229. Тарасов В.П., Привалов В.И., Буслаев Ю.А., Кузьмин И.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234, № 3. С. 636–639.
230. Тарасов В.П., Петросянц С.П., Киракосян Г.А., Буслаев Ю.А. // Там же. 1978. Т. 242, № 1. С. 156–159.
231. Lincoln S.F. // Austral. J. Chem. 1972. Vol. 25. P. 2705–2709.
232. Буслаев Ю.А., Тарасов В.П., Мельников Н.Н., Петросянц С.П. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216, № 4. С. 796–799.
233. Glickson J.D., Pither T.P., Webb J.E., Ganis R.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 1679–1683.
234. Lenkinski R.E., Chang C.H., Glickson J.D. // Ibid. 1978. Vol. 100. P. 5383–5386.
235. McGarvey B.R., Taylor M.J., Tuck D.G. // Inorg. Chem. 1981. Vol. 20. P. 2010–2013.
236. Colton R., Dakternieks D., Hauenstein J. // Austral. J. Chem. 1981. Vol. 34. P. 949–955.
237. Тарасов В.П., Привалов В.И., Буслаев Ю.А. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений". Иркутск, 1983. С. 88.
238. Cannon T.H., Richards R.E. // Trans. Faraday Soc. 1966. Vol. 62. P. 1378–1387.
239. Fratiello A., Davis D., Peak S., Schuster R.E. // Inorg. Chem. 1971. Vol. 10. P. 1627–1632.
240. McGarvey B.R., Trudell C.O., Tuck D.C., Victoriano L. // Ibid. 1980. Vol. 19. P. 3432–3436.
241. Hunter B.K., Reeves L.W. // Canad. J. Chem. 1968. Vol. 46. P. 1399–1414.
242. Burke G.G., Lauterbur P.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. P. 326–331.
243. Harrison P.G., Ulrich S.E., Zuckerman J.J. // Ibid. 1971. Vol. 93. P. 5398–5402.
244. Davies A.G., Harrison P.G., Kennedy J.D. et al. // J. Chem. Soc. C. 1969. N 8. P. 1136–1141.
245. Lassigne C.R., Wells E.J. // Canad. J. Chem. 1977. Vol. 55. P. 927–931.
246. McFarlane W., Maire J.C., Delmas M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972. N 17. P. 1862–1865.
247. Tupchiauskas A.P., Sergeev V.M., Ustynyuk Yu.A. // Org. Magn. Reson. 1971. Vol. 3. P. 655–659.
248. Kennedy J.D., McFarlane W., Pyne G.S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1975. N 11. P. 1234–1239.
249. Kennedy J.D., McFarlane W. // J. Organomet. Chem. 1975. Vol. 94. P. 7–14.
250. Van den Berghe E.V., van der Kelen G.P. // Ibid. 1973. Vol. 61. P. 197–205.
251. McFarlane W., Rycroff D.S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 18. P. 1977–1979.
252. Kennedy J.D., McFarlane W., Pyne G.S., Wrackmeyer B. // Ibid. 1975. N 5. P. 386–390.
253. Mitchell T.N. // J. Organomet. Chem. 1974. Vol. 70. P. C1–C2.
254. Kennedy J.D., McFarlane W., Wrackmeyer B. // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15. P. 1299–1302.
255. Webster J.R., Jolly W.L. // Ibid. 1971. Vol. 10. P. 877–879.

256. Крутько Д.П., Пермин А.Б., Петросян В.С., Реутов О.А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 12. С. 2787–2790.
257. Lassigne C.R., Farrigia L.J., James B.R.//J. Magn. Reson. 1981. Vol. 43. P. 488–490.
258. Moriyama H., Aoki T., Shinoda S., Saito Y.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 9. P. 500–502.
259. Moriyama H., Aoki T.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1981. N 2. P. 639–644.
260. Progress of NMR spectroscopy/Ed. J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe. Oxford: Pergamon press, 1977. Vol. 11. P. 115–118.
261. Hani R., Geanangel G.A.//Coord. Chem. Rev. 1982. Vol. 44. P. 229–246.
262. Jameson C.J., Gutowsky H.S.//J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40. P. 1716–1724.
263. Harris D.H., Lappert M.F., Poland J.S.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 4. P. 311–316.
264. Kroth H.J., Schumann H., Kuivila H.G. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 1754–1760.
265. Kennedy J.D., McFarlane W.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. N 23. P. 2332–2337.
266. Mactel G.E., Dallas J.L., //J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95. P. 3039–3040.
267. Piette L.H., Weaver H.E.//J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28. P. 735–736.
268. Hawk R.M., Sharp R.R.//Ibid. 1974. Vol. 60. P. 1009–1017.
269. Weinberg I.//Ibid. 1962. Vol. 36. P. 1112–1113.
270. Rocard J.M., Bloom M., Robinson L.B.//Canad. J. Phys. 1957. Vol. 37. P. 522–525.
271. Hawk R.M., Sharp R.R.//J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60. P. 1522–1527.
272. Köppel H., Dallorso J., Hoffman G., Walther B.//Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1976. H. 427. N 1. S. 24–36.
273. Hinton J.F., Briggs R.W.//J. Magn. Reson. 1977. Vol. 25. P. 555–557.
274. Schnelder W.G., Buckingham A.D.//Discuss. Faraday Soc. 1962. N 34. P. 147–159.
275. Figgis B.N.//Trans. Faraday Soc. 1959. Vol. 55. P. 1075–1085.
276. Dechter J.J., Zink J.I.//Inorg. Chem. 1976. Vol. 15. P. 1690–1694.
277. Dechter J.J., Zink J.I.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 2937–2942.
278. Gasser R.P., Richards R.E.//Mol. Phys. 1959. Vol. 2. P. 357–361.
279. Freeman R., Gasser R.P., Richards R.E., Wheeler D.H.//Ibid. N 1. P. 75–84.
280. Hinton J.P., Briggs R.W.//J. Magn. Reson. 1975. Vol. 19. P. 393–397.
281. Chan S.O., Reeves L.W.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. Vol. 96. P. 404–410.
282. Gutowsky H.S., McGarvey B.R.//Phys. Rev. 1953. Vol. 91. P. 81–86.
283. Burke P.J., Matthews R.W.//J. Organomet. Chem. 1976. Vol. 118. P. 129–134.
284. Kitching W., Moore C.J., Doddrell D., Adcock W.//Ibid. 1979. Vol. 94. P. 469–472.
285. Fukushima E.//J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. P. 2463–2466.
286. Morgan K., Yayer B.G., Schröbigen G.J.//J. Magn. Reson. 1983. Vol. 52. P. 139–142.
287. Ильин Е.Г., Суховерхов В.Ф., Шарабарин А.В., Буслаев Ю.А.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 271, № 3. С. 652–653.
288. Progress of NMR spectroscopy/Ed. J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe. Oxford: Pergamon press, 1971. Vol. 7. 529 p.
289. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. М.: Атомиздат, 1973. 205 с.
290. Габуда С.П., Земсков С.В. ЯМР в комплексных соединениях. Новосибирск: Наука, 1976. 86 с.
291. Lindman B., Forsen S. Chlorine, bromine and iodine NMR. Berlin: Springer, 1976. 365 p.
292. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. Т. 1. 422 с.
293. Шипачев В.А., Земсков С.В., Ткачев С.В.//Координац. химия. 1980. Т. 6. С. 1237–1240.
294. Seppelt K., Bartlett N.//Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1976. H. 436. N 9. S. 122–126.
295. Hinderman D.K., Cornwell C.D.//J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 2017–2025.
296. Mutterties E.L., Phillips W.D.//J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. P. 1084–1088.
297. Dean P.A., Evans D.F.//J. Chem. Soc. A. 1967. P. 698–701.
298. Tarasov V.P., Buslaev Yu.A.//J. Magn. Reson. 1977. Vol. 25. P. 197–203.
299. Hinderman D.K., Williams L.L.//J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. P. 2839–2841.
300. Mohanti S.//Ibid. 1973. Vol. 59. P. 4415–4417.
301. Mason J.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 14. P. 1426–1431.

302. Игнатов М.Е., Ильин Е.Г., Швец А.А., Буслаев Ю.А. // Координац. химия. 1978. Т. 4. С. 1818–1827.
303. Буслаев Ю.А., Кокунов Ю.В. // Там же. 1983. Т. 9. С. 723–751.
304. Hindman J.C., Svirnicas A., Appelman E.H. // J. Phys. Chem. 1972. Vol. 57. P. 4542–4543.
305. Alzewel K.A. // Ztschr. phys. Chem. (Leipzig). 1974. Bd. 255, H. 1. S. 193–198.
306. Martin J.S., Fujiwara F.Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. Vol. 96. P. 7632–7637.
307. Буслаев Ю.А., Щербатов В.А. // ЖСХ. 1966. Т. 7. С. 344–350.
308. Буслаев Ю.А., Кокунов Ю.В., Бочкарева В.А. и др. // ЖНХ. 1974. Т. 19. С. 1196–1202.
309. Буслаев Ю.А., Петросяц С.И., Тарасов В.П. // ЖСХ. 1970. Т. 11. С. 1023–1027.
310. Postel M., Riess J.G., Calves J.Y., Guerschais J. // Inorg. chim. acta. 1979. Vol. 32. P. 175–180.
311. Чернышов Б.Н., Щетинина Г.П., Колзуков В.А., Инполитов Е.Г. // ЖНХ. 1980. Т. 25. С. 1468–1474.
312. Щипачев В.А., Земсков С.В. // Координац. химия. 1982. Т. 8. С. 990–993.
313. Чернышов Б.Н., Диденко Н.А., Инполитов Е.Т. Докл. АН СССР. 1982. Т. 262, № 3. С. 626–629.
314. Dean P.A.W., Gillespie R.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. Vol. 92. P. 2362–2364.
315. Margrave J.L., Sharp K.G., Wilson P.W. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. P. 1813–1816.
316. Gillespie R.J., Netzer A., Schröbigen G.J. // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13. P. 1455–1459.
317. Seppel K., Rupp H.H. // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1974. H. 409, N 3. S. 331–337.
318. Hall C., Kydon D.W., Richards R.E., Sharp R.R. // Mol. Phys. 1970. Vol. 18. P. 711–712.
319. Saito Y. // Canad. J. Chem. 1965. Vol. 43. P. 2530–2534.
320. Johnson K.J., Hunt J.P., Dodgen H.W. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 51. P. 4493–4496.
321. Pratt D.W., Myers R.J. // Ibid. Vol. 50. P. 555–556.
322. Blaser J., Lutz O., Steinkilberg W. // Ztschr. Naturforsch. A. 1972. Bd. 27, H. 1. S. 72–76.
323. Dickinson W.C. // Phys. Rev. 1950. Vol. 80. P. 563–566.
324. Gierke T.D., Flygare W.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 7277–7283.
325. Ikenberry D., Das T.P. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45. P. 1361–1363.
326. Dodgen H.W., Jordan A.D., Jordan R.B. // J. Phys. Chem. 1963. Vol. 77. P. 2149–2153.
327. Genser E.E., Connick R.E. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. P. 990–996.
328. Hertz H.G. // Ztschr. Electrochem. 1961. Bd. 65, H. 1. S. 36–50.
329. O'Reilly D.E., Schacher G.E., Schug K. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. P. 1756–1768.
330. Lincoln S.F., Sandercock A.G., Stranks D.R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 9. P. 663–673.
331. Lincoln S.F., Sandercock A.C., Stranks D.R. // Austral. J. Chem. 1975. Vol. 28. P. 1901–1905.
332. Беляев А.В., Федотов М.А. // Координац. химия. 1983. Т. 9. С. 1252–1257.
333. Brun E., Oeser J., Staub H.H., Telschow G.G. // Phys. Rev. 1954. Vol. 93. P. 904.
334. Brown T.H., Whipple E.B., Verdier P.H. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 38. P. 3029–3030.
335. Cowgill D.F., Norberg R.E. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 1636–1638.
336. Jameson C.J., Jameson A.K., Gutowsky H.S. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 2310–2321.
337. Gillespie R.J., Netzer A., Schröbigen G.J. // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13. P. 1455–1459.
338. Gillespie R.J., Schröbigen G.J. // Ibid. P. 2370–2374.
339. Schröbigen G.J., Holloway J.H., Granger P., Brevard C. // Ibid. 1978. Vol. 17. P. 980–987.
340. Gamblin R.L., Garner T.R. // Phys. Rev. A. 1965. Vol. 138. P. 946–960.
341. Henry R., Norberg R.E. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 1645–1653.
342. Cowgill D.F., Norberg R.E. // Ibid. 1973. Vol. 8. P. 4966–4974.
343. Warren W.W., Norberg R.E. // Phys. Rev. A. 1966. Vol. 148. P. 408–412.
344. Ito T., Frassard J. // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76. P. 5225–5229.
345. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. G.A. Webb. L.: Acad. press, 1980. Vol. 10a. 250 p.
346. Rehder D. // Chimia. 1986. Vol. 40. P. 186–199.



347. *Rehder D.* // *Magn. Reson. Rev.* 1984. Vol. 9. P. 126–237.
348. *Benn R., Ruffiriska A.* // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 1986. Vol. 25. P. 861–881.
349. *Lutz O.* // *Phys. Lett. A.* 1969. Vol. 29. P. 58–59.
350. *Fratiello H., Lee R.E., Schuster R.E.* // *Inorg. Chem.* 1970. Vol. 9. P. 391–392.
351. *Буслаев Ю.А., Петросянц С.П., Тарасов В.П., Чагин В.И.* // *ЖНХ.* 1974. Т. 19. С. 1790–1792.
352. *Тарасов В.П., Киракосян Г.А., Троц С.В., Буслаев Ю.А.* // *Координац. химия.* 1983. Т. 9. С. 205–210.
353. *Киракосян Г.А., Тарасов В.П.* // Там же. 1982. Т. 8. С. 261–262.
354. *Буслаев Ю.А., Киракосян Г.А., Тарасов В.П.* // Там же. 1980. Т. 6. С. 361–371.
355. *Crawford M.F., Olson N.* // *Phys. Rev.* 1949. Vol. 76. P. 1528.
356. *Hassler C., Kronenbitter J., Schwenk A.* // *Ztschr. Phys. A.* 1977. Bd. 280, H. 2. S. 117–123.
357. *Adam R.M., Fazakerley G.V., Reid D.G.* // *J. Magn. Reson.* 1979. Vol. 33. P. 655–658.
358. *Levy G.C., Rinaldi P.L., Bailey J.T.* // *Ibid.* 1980. Vol. 40. P. 167–173.
359. *Evans W.J., Meadows J.H., Kostka A.G., Closs G.L.* // *Organometallics.* 1985. Vol. 4. P. 324–326.
360. *Holloway C.E., Mastracci A., Walker I.M.* // *Inorg. chim. acta.* 1986. Vol. 113. P. 187–191.
361. *Grueniger K.D., Schwenk A., Mann B.E.* // *J. Magn. Reson.* 1980. Vol. 37. P. 354–357.
362. *Lutz O., Oehler H.* // *Ibid.* P. 261–267.
363. *Krüger H., Lutz O., Oehler H.* // *Phys. Lett. A.* 1967. Vol. 62. P. 131–132.
364. *Reuben J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 3823–3824.
365. *Reuben J.* // *J. Phys. Chem.* 1975. Vol. 79. P. 2154–2157.
366. *Smith L.S., McCain D.C., Wertz D.C.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98. P. 2125–2128.
367. *Rinaldi P.L., Khan S.A., Choppin G.R., Levy G.C.* // *Ibid.* 1979. Vol. 101. P. 1350–1351.
368. *Kidd R.G., Mathews R.W., Spinney H.G.* // *Ibid.* 1972. Vol. 94. P. 6686–6689.
369. *Dean P.A., Evans D.F.* // *J. Chem. Soc. A.* 1967. B 4. P. 698–701.
370. *Hao N., Sayer B.G., Denes G. et al.* // *J. Magn. Reson.* 1982. Vol. 50. P. 50–63.
371. *Sayer B.G., Hao N., Denes G. et al.* // *Inorg. chim. acta.* 1981. Vol. 48. P. 53–55.
372. *Sayer B.G., Thompson J.I., Hao N. et al.* // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20. P. 3748–3750.
373. *Howarth O.W., Richards R.E.* // *J. Chem. Soc.* 1965. N 2. P. 864–870.
374. *Rehder D.* // *Bull. Magn. Reson.* 1982. Vol. 4. P. 33–83.
375. *Rehder D., Berthold H.-C., Paulsen K.* // *J. Magn. Reson.* 1980. Vol. 40. P. 305–310.
376. *O'Donnell S.R., Pope M.T.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976. N 21. P. 2290–2297.
377. *Heath E., Howarth O.W.* // *Ibid.* 1981. N 5. P. 1105–1110.
378. *Максимовская Р.И., Ильясова А.К., Бегалиева Д.У. и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1984. № 10. С. 2169–2174.
379. *Казанский Л.П., Спицын В.И.* // *Докл. АН СССР.* 1975. Т. 223, № 2. С. 381–384.
380. *Howarth O.W., Jarrold M.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978. N 5. P. 503–506.
381. *Habaeb M.A., Hileman D.E.* // *Canad. J. Chem.* 1980. Vol. 58. P. 2255–2261.
382. *Petersson L., Hedman B., Neuer A.M., Andersson I.* // *Acta chem. scand. A.* 1985. Vol. 39. P. 499–506.
383. *Санников Ю.И., Золотавин В.Л., Безруков И.Я.* // *Журн. неорганич. химии.* 1963. Т. 8. С. 923–933.
384. *Haid E., Kohlein D., Kossler G. et al.* // *J. Magn. Reson.* 1983. Vol. 55. P. 145–150.
385. *Яржемский В.Г., Тарасов В.П., Нефедов В.И.* // *Координац. химия.* 1983. Т. 9. С. 1329–1335.
386. *Bodner G.M., Todd L.J.* // *Inorg. Chem.* 1974. Vol. 14. P. 1335–1338.
387. *Lutz O., Nepple W., Nolle A.* // *Ztschr. Naturforsch. A.* 1976. Bd. 31, H. 9. S. 1046–1050.
388. *Howell J.A.S., Moes K.G.* // *J. Chem. Soc. A.* 1971. N 2. P. 270–272.
389. *Howarth O.W., Hunt J.R.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1979. N 9. P. 1388–1391.
390. *Hatton J.V., Saito Y., Schneider W.G.* // *Canad. J. Chem.* 1965. Vol. 43. P. 47–50.
391. *Hibbert R.C.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985. N 6. P. 317–318.
392. *Buslaev Yu.A., Kopanov V.D., Tarasov V.R.* // *Ibid.* 1971. N 19. P. 1175–1177.
393. *Kidd R.G., Spinney H.G.* // *Inorg. Chem.* 1973. Vol. 12. P. 1967–1971.

394. Буслаев Ю.А., Копанев В.Д., Симицына С.М., Хлебодаров В.Г. // ЖНХ. 1973. Т. 18. С. 2567–2569.
395. Tarasov V.P., Privalov V.I., Buslaev Yu.A. // Mol. Phys. 1978. Vol. 35, P. 1047–1055.
396. Ильин Е.Г., Тарасов В.П., Ершова М.М. и др. // Координац. химия. 1978. Т. 4. С. 1370–1379.
397. Буслаев Ю.А., Тарасов В.П., Симицына С.М. и др. // Там же. 1979. Т. 5. С. 189–196.
398. Тарасов В.П., Симицына С.М., Копанев В.Д. и др. // Там же. 1980. Т. 6. С. 1568–1580.
399. Erich L.C., Gossard A.C., Hartless R.L. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. P. 3911–3912.
400. Rehder D. // J. Magn. Reson. 1986. Vol. 68. P. 157–160.
401. Fopperlein B.W., Krüger H., Lutz O. et al. // Ztschr. Naturforsch. A. 1975. Bd. 30, H. 10. S. 1237–1240.
402. Kautt W.D., Kruger H., Lutz O. et al. // Ibid. 1976. Bd. 31, H. 3/4. S. 351–356.
403. Kroneck P. // Ibid. 1980. Bd. 35, H. 2. S. 226–229.
404. Christiansen K.A., Miller P.T., Minelli M. et al. // Inorg. chim. acta. 1981. Vol. 56. P. L27–L28.
405. Lutz O., Nolle A., Kroneck P. // Ztschr. Naturforsch. A. 1976. Bd. 31, H. 5. S. 454–456.
406. Федотов М.А. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1984. № 5. С. 1166–1168.
407. Vold R.R., Vold R.L. // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. P. 4360–4361.
408. Lutz O., Nepple W., Nolle A. // Ztschr. Naturforsch. A. 1976. Bd. 31, H. 9. S. 1046–1050.
409. Gheller S.F., Sidney M., Masters A.F. et al. // Austral. J. Chem. 1984. Vol. 37. P. 1825–1832.
410. Hayden Y.T., Edwards J.O. // Inorg. chim. acta. 1986. Vol. 114. P. 63–64.
411. Andrews G.T., Colquhoun I.J., McFarlane W. // Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. N 12. P. 2353–2358.
412. Banck J., Schwenk A. // Ztschr. Phys. B. 1975. Bd. 20, H. 1. S. 75–80.
413. McFarlane W., Noble A.M., Winfield J.M. // J. Chem. Soc. A. 1971. N 8. P. 948–953.
414. Gansow O.A., Ho R.K., Klempner W.G. // J. Organomet. Chem. 1980. Vol. 187. P. C27–C39.
415. Acerete R., Hammer C.F., Baker L.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. Vol. 101. P. 267–269.
416. Acerete R., Hammer C.F., Baker L.C. // Ibid. 1982. Vol. 104. P. 5384–5390.
417. Lefebvre J., Chauveau F., Doppelt P., Brevard C. // Ibid. 1981. Vol. 103. P. 4589–4591.
418. Narath A., Wallace D.C. // Phys. Rev. 1962. Vol. 127. P. 724–729.
419. Brevard C., Schimpf R., Tourne G., Tourne C.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 7059–7063.
420. Kazanskii L.P., Fedotov M.A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1983. N 8. P. 417–419.
421. Calderazzo F., Lucken E.A.C., Williams D.F. // J. Chem. Soc. A. 1967. N 1. P. 154–158.
422. Onaka S., Sasaki Y. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1971. Vol. 44. P. 726–730.
423. Bankroft G.M., Clark H.C., Kidd R.G. et al. // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12. P. 728–731.
424. Lutz O., Steikilberg W. // Ztschr. Naturforsch. A. 1974. Bd. 29, H. 10. S. 1467–1470.
425. Haase A.R., Lutz O., Müller M., Nolle A. // Ibid. 1976. Bd. 31, H. 11. S. 1427–1428.
426. Ireland P.S., Deckert C.A., Brown T.L. // J. Magn. Reson. 1976. Vol. 23. P. 485–491.
427. Тарасов В.П., Привалов В.И., Буслаев Ю.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269, № 3. С. 640–644.
428. Lutz O., Nepple W., Nolle A. // Ztschr. Naturforsch. A. 1976. Bd. 31, H.9. S. 1046–1050.
429. Buckingham M.J., Hawkes G.E. // Inorg. chim. acta. 1981. Vol. 56. P. L41–L42.
430. Тарасов В.П., Привалов В.И., Киракосян Г. А. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263, № 6. С. 1416–1418.
431. Franklin K.J., Lock C.J., Sayer B.G., Schröbilgen G.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. P. 5303–5306.

432. *Franklin K.J., Lock C.J., Sayer B.G., Schröbilgen G.J.* // J. Fluor. Chem. 1982. Vol. 21. P. 1–68.
433. *Dwek R.A., Lutz O., Shporer M.* // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. P. 2232–2233.
434. *Kececi A., Rehder D.* // Ztschr. Naturforsch. B. 1981. Bd. 36, H. 1. S. 20–26.
435. *Schwenk A.* // Phys. Lett. A. 1970. Vol. 31. P. 513–514.
436. *Sahm W., Schwenk A.* // Ztschr. Naturforsch. A. 1974. Bd. 29, H. 12. S. 1763–1766.
437. *Коридзе А.А., Петровский П.В., Губин С.П. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 7. С. 1675.
438. *Hassinger E., Robien W., Schloegl K., Weissensteiner W.* // J. Organomet. Chem. 1981. Vol. 218. P. C11–C14.
439. *Коридзе А.А., Астакхова Н.М., Петровскій П.В.* // Ibid. 1983. Vol. 254. P. 345–360.
440. *Коридзе А.А., Астахова Н.М., Петровский П.В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 8. С. 1928–1929.
441. *Коридзе А.А., Астахова Н.М., Петровский П.В., Луценко А.И.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242, № 1. С. 117–120.
442. *Au-Yeung S.C., Eaton D.R.* // Canad. J. Chem. 1983. Vol. 61. P. 2431–2441.
443. *Matwiyoff N.A., Wageman W.E.* // Inorg. chim. acta. 1970. Vol. 4. P. 460–462.
444. *Yamasaki A., Hoyama T., Fujiwara S., Nakamura K.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. Vol. 51. P. 643–644.
445. *Speiss H.W., Shellne R.K.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 53. P. 3036–3041.
446. *Kohen M.A., Kidd D.R., Brown T.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 4408–4409.
447. *Luken E.A., Noack K., Williams D.F.* // J. Chem. Soc. A. 1967. N 1. P. 148–154.
448. *Eaton D.R., Rogerson C.V., Sandercock A.C.* // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 1365–1371.
449. *Yajima F., Koike Y., Yamasaki A., Fujiwara S.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1974. Vol. 47. P. 1442–1446.
450. *Dharmatti S.S., Kanekar C.R.* // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 31. P. 1436–1437.
451. *Biradar N.S., Pujak M.A.* // Ztschr. anorg. und allg. Chem. 1972. H. 391, N 1. S. 54–59.
452. *Freeman R., Murray G.R., Richards R.E.* // Proc. Roy. Soc. A. 1957. Vol. 242. P. 455.
453. *Biradar N.S., Pujak M.A.* // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1971. Vol. 7. P. 269–273.
454. *Weiss R., Verkadl J.G.* // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18. P. 529–530.
455. *Федотов М.А., Белыев А.В.* // Координац. химия. 1984. Т. 10. С. 1236.
456. *Jorgenson C.K.* Absorption spectra and chemical bonding in complexes. L.: Pergamon press, 1962. Chap. 8. 352 p.
457. *Juranić N.* // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19. P. 1093–1095.
458. *Juranić N.* // Ibid. 1983. Vol. 22. P. 521–524.
459. *La Rossa R.A., Brown T.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. Vol. 96. P. 2072–2081.
460. *Wilinski J., Kurland R.J.* // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12. P. 2202–2203.
461. *Doddrell D.M., Pegg D.T., Bendall M.R.* // Austral. J. Chem. 1979. Vol. 32. P. 1–10.
462. *Тарасов В.П., Копанадзе Т.Ш., Циццадзе Г.В., Буслев Ю.А.* // Координац. химия. 1983. Т. 9. С. 647–657.
463. *Yajima F., Koiko Y., Sakai T., Fujiwara S.* // Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. P. 2054–2057.
464. *Аблов А.В., Пона Э.В., Мазус М.Д. и др.* // Координац. химия. 1979. Т. 5. С. 287–283.
465. *Гуля А.П., Старыш М.П., Батыр Д.Т.* // Там же. 1981. Т. 7. С. 108–111.
466. *Navon G.* // Phys. Chem. 1981. Vol. 85. P. 3547–3549.
467. *Au-Yeung S.C., Eaton D.R.* // Inorg. chim. acta. 1983. Vol. 76. p. 141–144.
468. *Juranić N., Čelap M.B., Vučelić D. et al.* // J. Magn. Reson. 1979. Vol. 35. P. 318–327.
469. *Juranić N., Čelap M.B., Vučelić D. et al.* // Spectrochim. acta. A. 1979. Vol. 35. P. 997–1002.
470. *Dhake P.M., Haldar B.C.* // J. Ind. Chem. Soc. 1978. Vol. 55. P. 18–23.
471. *Laszlo P., Stokis A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. Vol. 102. p. 7818–7820.
472. *Bendall R.M., Doddrell D.M.* // Austral. J. Chem. 1978. Vol. 31. P. 1141–1143.
473. *Hackbusch W., Rupp H.H., Wieghardt K.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. N 11. P. 1015–1018.
474. *Au-Yeung S.C., Buist R.J., Eaton D.R.* // J. Magn. Reson. 1973. Vol. 55. P. 24–38.
475. *Drain L.E.* // Phys. Lett. 1964. Vol. 11. P. 114–115.

476. Schumann H., Meissner M., Kroth H.-J. // Ztschr. Naturforsch. B. 1980. Bd. 35, H. 5. S. 639-641.
477. Hao N., McGlinchey M.J., Sayer B.G., Schröbilgen G.S. // J. Magn. Reson. 1982. Vol. 46. P. 158-162.
478. Brevard C., Granger P. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 75. P. 4175-4177.
479. Gill D.S., Gansow O.V., Bennis E.J., Ott K.C. // J. Magn. Reson. 1979. Vol. 35. P. 459-461.
480. Федотов М.А., Лухолобов В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 8. С. 1917-1918.
481. Pregosin P.S. // Chimia. 1981. Vol. 35. P. 43-49.
482. Dykstra R.W., Harisson A.M. // J. Magn. Reson. 1982. Vol. 46. P. 338-342.
483. Brevard C., Granger P. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22. P. 532-535.
484. Gruender K.D., Schwenk A., Mann B.E. // J. Magn. Reson. 1980. Vol. 41. P. 354-357.
485. Mann B.E., Spencer C.H. // Inorg. chim. acta. 1982. Vol. 65. P. L57-L58.
486. Mann B.E., Spencer C.H. // Ibid. 1983. Vol. 76. P. 65-66.
487. Sogo P.B., Jeffries C.D. // Phys. Rev. 1955. Vol. 98. P. 1316-1317.
488. Advances in inorganic chemistry and radiochemistry / Ed. H.J. Emeleus, A.G. Sharpe. L.: Acad. press, 1979. Vol. 22. 457 p.
489. Hyde E.M., Kennedy J.D., Shaw B.L., McFarlane W. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977. N 16. P. 1571-1575.
490. Шупачев В.А., Земсков С.В., Ткачев С.В. // Координац. химия. 1980. Т. 6. С. 1237-1240.
491. Moriama H., Aoki T., Shinoda S., Saito Y. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. N 3. P. 369-374.
492. Seitchick J.A., Gossard A.C., Jaccarino V. // Phys. Rev. A. 1964. Vol. 136. P. 1119-1125.
493. Schwenk A., Zimmerman G. // Phys. Lett. A. 1968. Vol. 26. P. 258-259.
494. Constable F.C., Johansson B.F., Geoff N.B., Taylor M.J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. N 13. P. 754-756.
495. Pesek J.J., Mason W.R. // J. Magn. Reson. 1977. Vol. 25. P. 519-529.
496. Brown T.H., Cohen S.M. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. P. 395-396.
497. McFarlane W. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1974. N 3. P. 324-328.
498. Appleton T.G., Clark H.C., Manzer L.E. // Coord. Chem. Rev. 1973. Vol. 10. P. 335-422.
499. McFarlane W. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1967. N 15. P. 772-773.
500. Anderson S.J., Googin P.L., Goodfellow R.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. N 19. P. 1595-1964.
501. Pregosin P.S., Omura H., Venanzi L.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol. 95, P. 2047-2048.
502. McFarlane W. // J. Chem. Soc. A. 1967. N 12. P. 1922-1923.
503. Перевалова В.И., Белый А.С., Альт Л.Я., Дулякин В.К. // Координац. химия. 1983. Т. 9, № 2. С. 280-281.
504. Трансляция в химии координационных соединений / Ред. В.И. Спицын. М.: Наука, 1979. 118 с.
505. McConnell H.M., Weaver H.E. // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 25. P. 307-311.
506. Yamamoto T., Haraguchi H., Fujiwara S. // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. P. 4369-4373.
507. Lutz O., Oehler H., Kroneck P. // Ztschr. Naturforsch. A. 1978. Bd. 33, H. 9. S. 1021-1024.
508. Ochsenbein U., Schaefer C.W. // Helv. chim. acta. 1980. Vol. 63. P. 1926-1931.
509. Lutz O., Oehler H., Kroneck P. // Ztschr. Phys. A. 1978. Bd. 288, H. 1. S. 17-22.
510. Kroneck P., Lutz O., Nolle A., Oehler H. // Ztschr. Naturforsch. A. 1980. Bd. 35, H. 2. S. 221-225.
511. Marker A., Gounter M.J. // J. Magn. Reson. 1982. Vol. 47. P. 118-132.
512. Becker K.D. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 3785-3793.
513. Burges C.-W., Koschmieler R., Sahn W., Schwenk A. // Ztschr. Naturforsch. A. 1973. Bd. 28, H. 11. S. 1753-1758.
514. Jucker K., Sahn W., Schwenk A. // Ibid. 1976. Bd. 31, H. 12. S. 1532-1538.
515. Hennrichs P.M., Ackerman J.J., Maciel G.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 2544-2548.
516. Becker K.D., Von-Goldammer E. // Chem. Phys. 1980. Vol. 48, P. 193-201.

517. *Rahimi A.K., Popov A.I.* // J. Magn. Reson, 1979, Vol. 36, P. 351–358.
518. *Hennrichs P.M., Sheard S., Ackerman J.J., Maciel G.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979, Vol. 101, P. 3222–3228.
519. *Endo K., Matsushita K., Deguchi K.* et al. // Chem. Lett. A. 1982, N 9, P. 6746–6748.
520. *Brevard C., Van-Stein G.C., Van-Koten G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1981, Vol. 103, P. 6746–6748.
521. *Epperlein B.W., Kruger H., Lutz O., Schwenk A.* // Ztschr. Naturforsch. A. 1974, Bd. 29, H. 11, S. 1553–1557.
522. *Li Zhi-fen, Popov A.I.* // J. Solut. Chem, 1982, Vol. 11, P. 17–22.
523. *Ackerman J.J., Orr T.V., Bartuska V.J., Maciel G.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979, Vol. 101, P. 341–347.
524. *Drackenberg T., Bjork N.-O., Portanova R.* // J. Phys. Chem. 1978, Vol. 82, P. 2423–2426.
525. *Look D.C.* // Phys. status solidi. B. 1972, Vol. 50, P. K97–I100.
526. *Jensen C.F., Deshmukh S., Jakobsen H.J.* et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1981, Vol. 103, P. 3659–3666.
527. *Kostelnik R.J., Bother-By A.A.* // J. Magn. Reson. 1974, Vol. 14, P. 141–151.
528. *Colton R., Dakternieks D.* // Austral. J. Chem. 1980, Vol. 33, P. 2405–2407.
529. *Dean P.A.* // Canad. J. Chem. 1981, Vol. 59, P. 3221–3225.
530. *Schneider W.G., Buckingham A.D.* // Discuss. Faraday Soc. 1962, N 34, P. 147–185.
531. *Krüger H., Lutz O., Nolle A., Schwenk A.* // Ztschr. Phys. A. 1975, Bd. 273, H. 4, P. 325–330.
532. *Goldfrey P.D., Heffernan M.L., Kerr D.F.* // Austral. J. Chem. 1964, N 6, P. 701–704.
533. *Goodfellow R.J., Stobard S.R.* // J. Magn. Reson. 1977, Vol. 27, P. 143–146.
534. *Maciel G.E., Borzo M.* // Ibid, 1973, Vol. 10, P. 388–390.
535. *Cradok S., Ebsworth E.A., Hosmane N.S., Mackay K.M.* // Angew. Chem. Intern. Ed, 1975, Vol. 14, P. 167–168.
536. *Albright M.J., Schaaff T.F., Hovland A.K., Oliver J.P.* // J. Organomet. Chem. 1983, Vol. 259, P. 37–50.
537. *Kennedy J.D., McFarlane W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1976, Vol. 72, P. 1653–1659.
538. *Peringer P.* // Inorg. chim. acta. 1980, Vol. 39, P. 67–70.
539. *Colton R., Dakternieks D.* // Austral. J. Chem. 1980, Vol. 33, P. 955–963.
540. *Colton R., Dakternieks D.* // Ibid, P. 1677–1684.
541. *Bond A.M., Colton R., Dakternieks D., Hank K.W.* // Inorg. Chem. 1982, Vol. 21, P. 117–122.
542. *Colton R., Dakternieks D.* // Austral. J. Chem. 1980, Vol. 33, P. 1463–1470.
543. *Bain R.L.* // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1981, Vol. 43, P. 2481–2483.
544. *Peringer P.* // Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1980, Vol. 16, P. 205–209.
545. *Wasiltschen R.E., Lenkinski R.E., Roger C.* // Canad. J. Chem. 1982, Vol. 60, P. 2113–2117.
546. *Heinman P.A., Greenwood I.A., Simpson J.H.* // Phys. Rev. A. 1981, Vol. 23, P. 1209–1214.
547. *Delville A., Detellier C.* // Can. J. Chem. 1986, Vol. 64, P. 1845–1849.
548. *Логинава О.Н., Пешевецкий Б.И., Федотов М.А.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1987, № 2, С. 61–64.
549. *Федотов М.А., Максимовская Р.И., Максимов Г.М., Матвеев К.И.* // ЖНХ. 1987, Т. 32, С. 647–651.
550. *Гришин Ю.К., Рознятовский В.А., Устынюк Ю.А.* и др. // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1985, С. 1928.
551. *Dance I.G., Garbutt R.G., Craig D.C.* // Aust. J. Chem. 1986, Vol. 39, P. 1449–1463.
552. *Dance I.G., Garbutt R.G., Graig D.C.* // Inorg. Chem. 1987, Vol. 26, P. 3732–3740.
553. *Мишустин А.И., Подковырин А.И., Кесслер Ю.М.* // Докл. АН СССР, 1979, Т. 245, № 6, С. 1420–1423.
554. *Мишустин А.И., Подковырин А.И., Кесслер Ю.М.* // ЖФХ, 1981, Т. 55, С. 56–60.
555. *Мишустин А.И.* // Там же. С. 61–64.
556. *Гутман В.* Химия в неводных растворителях. М.: Мир, 1971, 230 с.
557. *Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. G.A. Webb. L.: Acad. press, 1979, Vol. 9, P. 126–216.*

558. Драго Р. Физические методы в химии. М.: Мир, 1981. Т. 2. 456 с.
559. Вашман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М.: Наука, 1979. 224 с.
560. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. E.F. Mooney. N.Y.: Acad. press, 1975. Vol. 6a, 456p.
561. Annual reports on NMR spectroscopy / Ed. G.A. Webb. N.Y.: Acad. press, 1979. Vol. 9. 426 p.
562. NMR of paramagnetic molecules / Ed. G.N. La Mar, W.D. Horrocks, R.H. Holm. N.Y.: Acad. press, 1973. 678p.
563. Некипелов В.М., Замараев К.И. // ЖФХ. 1978. Т. 59. С. 2155–2175.
564. Bloembergen N. // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 27. P. 572–573, 595–596.
565. McConnell H.M., Robertson R.E. // Ibid. 1958. Vol. 29. P. 1361–1365.
566. Козырев Б.М., Ривкинд А.И. // ЖЭТФ. 1954. Т. 27. С. 69–74.
567. Козырев Б.М., Ривкинд А.И. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 98. № 1. С. 97–98.
568. Ривкинд А.И. // Там же. Т. 100. № 5. С. 933–936.
569. Ривкинд А.И. // Там же. Т. 102. № 6. С. 1107–1110.
570. Solomon I. // Phys. Rev. 1955. Vol. 99. P. 559–565.
571. Bernheim R.A., Brown T.H., Gutowsky H.S. // J. Chem. Phys. 1959. Vol. 30. P. 950–966.
572. Bloembergen N., Morgan L.O. // Ibid. 1961. Vol. 34. P. 842–850.
573. Попель А.А. Применение ядерной магнитной релаксации в анализе неорганических соединений. Казань: Изд-во Казан. ун-та. 1975. 173 с.
574. Vasosi R., Gaggelli E., Tiezzi E., Valensin G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Pt II. 1975. N 5. P. 423–428.
575. Буткус Э.П., Кадзляускас П.П. // ЖСХ. 1985. Т. 26. № 2. С. 145–166.
576. Strouse J. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 527–580.
577. Schneider J.W., Luoma J.R., Cusic J.P. // Inorg. chim. acta. 1974. Vol. 10. P. 203–209.
578. Reiff W.M., De Simone R.E. // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12. P. 1793–1796.
579. Матвеев В.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. С. 742–744.
580. Шупик А.И., Лезина В.П., Некипелов В.М., Замараев К.И. // ЖФХ. 1975. Т. 49. С. 1063–1064.
581. Свитыч Р.Б., Бучаченко А.Л., Яблонский О.П. и др. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 73–78.
582. Chan S.O., Eaton D.R. // Canad. J. Chem. 1976. 54. P. 1332–1340.
583. Китайгородский А.Н., Некипелов В.М., Замараев К.И. // Докл. АН СССР. Т. 235, № 3. С. 622–625.
584. Swift T.J., Connick R.E. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37, N 2. P. 307–320; Ibid. 1964. Vol. 41. P. 2553–2554.
585. Birnbaum E.R., Stratton S. // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12. P. 379–383.
586. Neven C., Folcher G., Laurent A.M. // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. Vol. 38. P. 1223–1226.
587. Матвеев В.В. // ЖФХ. 1976. Т. 50. С. 220–221.
588. Счастиев П.В., Сагдеев Р.З., Душкин А.В. и др. // ЖСХ. 1976. Т. 17. С. 620–628.
589. Que L., Pignolet L.H. // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13. P. 351–356.
590. Grim S.O., Satek K.C. // Ztschr. Naturforsch. B. 1973. Bd. 28, N. 9/10. S. 683–684.
591. Ниворожкин Л.Е., Константиновский Л.Е., Воронов М.А. и др. // ЖИХ. 1973. Т. 18. С. 2456–2459.
592. Панюшкин В.Т. Спектрохимия координационных соединений редкоземельных элементов. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1983. 150 с.
593. Vleanu B. // J. Magn. Reson. 1972. Vol. 8. P. 91–100.
594. Hill H.A., Williams D., Zarb-Adami N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1976. Vol. 72. P. 1494–1502.
595. Экспериментальные методы химической кинетики / Ред. Н.М. Эмануэль, Г.Б. Сергеев. М.: Высш. шк., 1980. 375 с.
596. Бродский А.И. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 595 с.
597. McLaughlin A.C., Leigh J.S. // J. Magn. Reson. 1973. Vol. 9. P. 296–304.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможности изучения электронной структуры и химической связи в неорганических веществах особенно важны, поскольку для них различия электронной структуры и физических свойств могут наблюдаться даже для соединений одного и того же структурного типа. Примером могут служить детально рассмотренные в книге объекты, в частности комплексные соединения переходных и благородных металлов. Здесь новым результатом является единое объяснение резкого различия химических сдвигов в случаях  $d^0$  и  $d^6$ -комплексов, различающихся заселенностью разрыхляющих  $\pi^*$ -орбиталей. Данный пример показывает исключительную чувствительность химического сдвига к характеру наиболее высоких по энергии заселенных молекулярных орбиталей и наиболее низких по энергии вакантных орбиталей.

В общем плане можно утверждать, что тензор химического сдвига ЯМР определяется структурой потолка валентной зоны данного соединения. Знание этой структуры существенно для понимания свойств полупроводниковых соединений, в частности для более детального изучения так называемой дырочной проводимости в них. Поскольку электропроводность керамических материалов, являющихся высокотемпературными сверхпроводниками, относится к дырочному типу, можно ожидать, что использование ЯМР в данном случае может пролить свет на природу высокотемпературной сверхпроводимости.

С проблемами высокотемпературной сверхпроводимости и структуры потолка валентной зоны соприкасается специфическая задача о частично ковалентных катион-катионных связях. Выявление таких связей в кристаллах традиционными прямыми методами весьма затруднительно на фоне, как правило, более сильных катион-анионных связей. Применение методов ЯМР здесь весьма перспективно, поскольку именно наиболее слабые связи катион-катион в основном формируют потолок валентной зоны и именно они вносят главный вклад в химический сдвиг. Дырочная проводимость подобной системы, очевидно, базируется на существовании молекулярных орбиталей, описывающих катион-катионные связи.

Конечно, это лишь один из аспектов широкой проблемы изучения электронно-ядерных взаимодействий, в решение которой существенный вклад вносят методы ЯМР. Другой важный круг вопросов связан с изучением механизмов внутренних вращений и самодиффузии в кристаллах. Ранее оставалось неясным, почему, например, твердые галогеноводороды ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$ ) при низких температурах являются сегнетоэлектриками, а в параэлектрических фазах (вблизи плавления) характеризуются сверхпластическими свойствами, тогда как сходный с ними фтористый водород

имеет иные свойства — он не сегнетоэлектрик и не пластичен вблизи плавления. Аналогичным является положение с гидридами элементов V и VI группы ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$  и др.). Это лишь наиболее разительные примеры, имеющие аналогии и для других веществ.

Решение указанных вопросов возможно при анализе динамики молекул с помощью ЯМР. Во всех случаях самым существенным явилось соотношение частот трансляционного и либрационного движений молекул. Оказалось, что внутреннее вращение возникает только в тех случаях, когда частота либрационного движения много меньше частоты трансляционного движения реориентирующихся группировок или молекул.

Наиболее часто спектроскопия ЯМР применяется для решения структурных проблем. Здесь наиболее разработаны методики, позволяющие на основании данного спектра ЯМР решить вопрос о качественном строении вещества. Известны и принципиальные возможности количественного определения координат на основании численного анализа контура спектра поглощения ЯМР. При этом главным является не только разработка численных методов расчета многоспиновых группировок и создание соответствующего программного обеспечения, но и существенное повышение уровня аппаратуры ЯМР для точного воспроизведения контура спектра ЯМР.

В целом использование методов ядерного магнитного резонанса в неорганической химии представляется исключительно перспективным при решении главных задач — определения молекулярного и электронного строения и молекулярной динамики в конденсированных фазах. Дальнейшее развитие методики ЯМР, внедрение более мощных установок и сверхсильных магнитных полей сулит существенный прогресс в этой области.



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
<b>Глава 1. ЯМР и химическая связь . . . . .</b>	<b>9</b>
1.1. Химический сдвиг . . . . .	9
1.2. Эффекты ковалентности и магнетизм . . . . .	31
1.3. Градиент электрического поля на ядрах атомов . . . . .	39
1.4. СТВ и химическая связь в дефектных кристаллах . . . . .	46
Литература . . . . .	78
<b>Глава 2. Спектры ЯМР и структура кристаллов. Построение фазовых диаграмм . . . . .</b>	<b>80</b>
2.1. Локализация положений легких атомов . . . . .	80
2.2. Фазовые переходы. Построение фазовых диаграмм с помощью метода ЯМР . . . . .	97
Литература . . . . .	113
<b>Глава 3. Молекулярная подвижность в твердых телах . . . . .</b>	<b>114</b>
3.1. Усреднение диполь-дипольного взаимодействия при реориентации . . . . .	114
3.2. Реориентация вокруг оси второго порядка . . . . .	116
3.3. Модель диффузии молекул воды . . . . .	117
3.4. Зависимость усредненных локальных значений магнитных полей от симметрии кристалла и от характера внутреннего движения . . . . .	119
3.5. Усреднение тензора экранирования и анизотропных химических сдвигов вследствие молекулярного движения . . . . .	121
3.6. Определение компонент тензора экранирования при наличии внутренней подвижности . . . . .	122
Литература . . . . .	123
<b>Глава 4. Применение метода ЯМР в неорганической химии растворов . . . . .</b>	<b>124</b>
4.1. ЯМР в жидкой фазе . . . . .	124
4.2. Магнитный резонанс ядер непременных элементов . . . . .	129
4.3. Магнитный резонанс ядер переходных элементов . . . . .	170
4.4. Применение ЯМР в физико-химических исследованиях . . . . .	192
Литература . . . . .	198
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>213</b>

Научное издание

**Габуда** Святослав Петрович  
**Плетнев** Рафаэль Николаевич  
**Федотов** Мартин Александрович

## **ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*Утверждено к печати Институтом химии  
Уральского отделения АН СССР*

Редактор *Т.П. Трифонова*  
Художник *А.А. Кущенко*  
Художественный редактор *И.Ю. Нестерова*  
Технический редактор *Н.М. Бурова*  
Корректор *Р.Г. Ухила*

Набор выполнен в издательстве  
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35092

Подписано к печати 15.11.88. Т — 16021  
Формат 60 X 90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная  
Усл.печл. 13,5. Усл.кр.-отт. 13,9  
Уч.-изд.л. 15,7. Тираж 1150 экз.  
Гип. зак. 663—С. Цена 3 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени  
издательство "Наука"  
117864 ГСП-7, Москва В-485,  
Профсоюзная ул., д. 90  
Типография МО

3 p. 20 к.

