

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Н. М. Александров, Ф. И. Скрипов

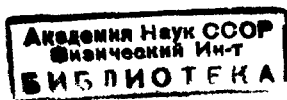
СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение	585
§ 2. Теория ширины и формы контура линий ядерного магнитного резонанса в кристаллах	587
а) Двухспиновые системы	587
б) Трех- и четырехспиновые системы	591
в) Интегральные характеристики спектра (моменты). Теория Ван-Флека	592
г) Влияние малых тепловых колебаний на наблюдаемую величину второго момента	596
д) Изменения спектра ядерного магнитного резонанса, наступающие при интенсивном молекулярном движении	597
е) Двойные резонансы в кристаллах	599
§ 3. Экспериментальные методы	600
а) Радиочастотный спектрограф для количественного изучения ядерного магнитного резонанса в твердых телах	600
б) Измерение вторых моментов. Аппаратурные коррекции	603
§ 4. Структурные исследования кристаллов, выполненные методом ядерного магнитного резонанса	606
а) Проверка теории и некоторые методические вопросы	606
б) Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах	609
в) Изучение водородной связи в кристаллах	612
г) Выбор между различными моделями	614
д) Исследование не вполне упорядоченных (статистических) структур	615
Цитированная литература	626

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР), открытое в 1946 г. Блохом³³ и Перцеллом¹⁰⁹, относится к молодой области физики — радиоспектроскопии. В настоящее время ЯМР стал эффективным средством изучения внутреннего строения и свойств вещества, а также различных физико-химических процессов во всех агрегатных состояниях (общее число публикаций к 1960 г. превысило две тысячи). В частности, накоплен значительный материал по исследованию ядерно-резонансных спектров в твердом теле. Данный обзор является попыткой обобщить и систематизировать довольно многочисленные применения метода ЯМР для получения информации о структуре кристаллической решетки. Как известно, структурные исследования с помощью ЯМР являются ценным дополнением к методу рентгенографического анализа при уточнении положения

1 УФН, т. LXXV, вып. 4



легких ядер *) (например, H^1 и F^{19} ; следует заметить, что указанные ядра дают наиболее интенсивные сигналы ядерного резонанса). Мы не будем специально рассматривать применения метода ЯМР для изучения молекулярной динамики в кристаллах, а затронем вопрос о влиянии молекулярного движения лишь в той мере, в какой это необходимо для правильного понимания структурной информации, получаемой из ядерно-резонансных спектров. В задачу обзора не входит также изложение вопросов, связанных с релаксационными явлениями и квадрупольными эффектами в твердых телах. Чтобы облегчить пользование обзором лицам, не имеющим специальной подготовки в области радиоспектроскопии, ниже будет дана сводка основных фактов, относящихся к явлению ЯМР.

Если ядро обладает ненулевым спином I , то его магнитный момент μ также отличен от нуля. По отношению к приложенному извне постоянному магнитному полю H_0 момент ядра ориентируется $2I+1$ способом (пространственное квантование). Дополнительная энергия магнитного диполя при этом равна

$$E = -\frac{h}{2\pi} m\gamma H_0 = -\mu \frac{m}{I} H_0, \quad (1)$$

где m — магнитное квантовое число, принимающее значения $I, I-1, \dots, -I$, а $\gamma = \mu / \frac{h}{2\pi} I$ — гиромагнитное отношение ядра. Переходы между уровнями энергии (1) происходят в соответствии с правилом отбора $\Delta m = \pm 1$. Поскольку уровни являются равноотстоящими, возникает единственная частота

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

Нередко вместо гиромагнитного отношения для описания ядерного магнетизма используется безразмерный гиромагнитный фактор g , равный $\gamma \frac{2Mc}{e}$; здесь M — масса протона, c — скорость света, e — заряд протона.

Выражение (2) является основным соотношением в теории ЯМР. Следует отметить, что к тому же результату приводят чисто классические представления о движении магнитного диполя по конусу вокруг направления H_0 (ларморова прецессия). В обычно используемых магнитных полях (порядка нескольких тысяч гаусс) частоты ларморовой прецессии (2) для большинства ядер попадают в диапазон 1—60 Мгц. Чтобы наблюдать резонансное поглощение энергии на частотах, близких к ν_0 , на образец, содержащий исследуемые ядра и помещенный в поле H_0 , дополнительно накладывается переменное магнитное поле соответствующей частоты. Переходы между уровнями вызываются лишь компонентой переменного поля, перпендикулярной к H_0 .

Поскольку резонансная частота зависит от H_0 , прохождение через область резонанса может осуществляться изменением как рабочей частоты прибора ν , так и магнитного поля. В последнем случае ν фиксировано, а резонансная частота ν_0 меняется в соответствии с (2). При этом оказывается удобным строить спектр не в шкале частот, а в шкале магнитных полей.

Из соотношения (2) видно, что ЯМР может быть использован для определения гиромагнитных отношений ядер или, если γ уже известно, для измерения магнитных полей (в последнем случае дело сводится к определению частоты ν_0). Кроме того, в настоящее время ядерно-резонансные

*) Координаты легких ядер определяются также с помощью дифракции нейтронов. Однако этот метод пока доступен лишь немногим лабораториям.

спектры применяются для решения разнообразных вопросов молекулярной физики и физической химии. Указанные применения основаны на использовании различных характеристик линий ЯМР (ширины, тонкой структуры и т.д.), из которых нас в дальнейшем будет интересовать лишь форма контура сигнала ЯМР образцов в твердой фазе.

В веществе имеет место взаимодействие ядерных магнитных диполей: каждое ядро создает в окружающем пространстве некоторое локальное магнитное поле, воздействующее на соседние ядра *). Локальные поля являются главной причиной уширения линий ЯМР в твердых телах (поглощение энергии происходит в некотором интервале частот, центр которого совпадает с ν_0).

Если в решетке кристалла содержатся сравнительно изолированные группы, содержащие небольшое число сильно взаимодействующих между собой ядерных магнитных диполей (так называемые двух-, трех- и четырехспиновые системы), спектр ЯМР становится мультиплетным. Теория таких спектров в настоящее время хорошо развита, в связи с чем экспериментальное их наблюдение позволяет получать ценную структурную информацию о кристаллической решетке. В более общем случае (при отсутствии изолированных групп ядер) теоретический расчет контура линии оказывается невозможным, и структурные исследования базируются на измерении некоторых ее интегральных характеристик, называемых моментами. Эти вопросы подробно рассматриваются ниже.

При наличии тепловых колебаний значительной амплитуды или других форм молекулярного движения меняется характер локальных полей. В зависимости от степени подвижности частиц в той или иной мере уменьшается среднее значение локального поля, определяющее ширину линий ЯМР. Объекты, в которых имеет место интенсивное молекулярное движение, требуют для получения сведений о структуре изучения спектра ЯМР при низкой температуре (при которой решетка кристалла достаточно жесткая и подвижность ограничена малыми тепловыми колебаниями).

§ 2. ТЕОРИЯ ШИРИНЫ И ФОРМЫ КОНТУРА ЛИНИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В КРИСТАЛЛАХ

а) Д в у х с п и н о в ы е с и с т е м ы. Как уже указывалось, диполь-дипольное взаимодействие является основным фактором, определяющим форму линий ЯМР в кристаллах. Наиболее простым для теоретического рассмотрения случаем является взаимодействие двух ядер. Вместе с тем этот случай представляет значительный практический интерес, так как нередко в решетке кристалла реально присутствуют сравнительно изолированные пары магнитных ядер (например, протоны молекул воды в кристаллогидратах).

В качестве примера рассмотрим молекулу, содержащую два атома, ядра которых обладают половинными спинами **). Два ядра A и B в такой молекуле находятся на расстоянии r_{AB} друг от друга (рис. 1), и под действием поля H_0 их спины будут прецессировать вокруг соответствующего направления с частотами ν_{0A} и ν_{0B} . Ядро B создает в точке A локальное

*) Предполагается, что вещество не содержит в своем составе парамагнитных частиц. В этом случае следует учитывать только магнитные взаимодействия между ядрами, поскольку замкнутые электронные оболочки создают лишь быстропеременные (флуктуационные) магнитные поля, практически не влияющие на прецессию ядерных моментов.

**) Тем самым мы исключаем из рассмотрения ядра, обладающие квадрупольными моментами (для которых $I > 1$), и можем не учитывать влияния электрических полей.

поле $\mathbf{H}_{\text{лок}}$ (обычно порядка единиц гаусс) и само находится под воздействием локального поля ядра A . Эти поля создаются прецессирующими магнитными моментами, а поэтому они состоят из двух слагающих: постоянной $\mathbf{H}'_{\text{лок}}$ и переменной $\mathbf{H}''_{\text{лок}}$. Указанные слагающие по-разному воздействуют на ядро, в связи с чем мы рассмотрим их по отдельности.

z -Компонента магнитного момента ядра B создает в точке расположения ядра A постоянное локальное поле $\mathbf{H}'_{\text{лок}}$. Величина компоненты $\mathbf{H}'_{\text{лок}}$, параллельной внешнему полю \mathbf{H}_0 (т. е. оси Oz *), является функцией расстояния между атомами r_{AB} и угла θ_{AB} между линией, связывающей ядра, и направлением внешнего поля \mathbf{H}_0 (см. рис. 1):

$$(\mathbf{H}'_{\text{лок}})_z = \pm \frac{\mu_B}{r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta_{AB} - 1); \quad (3)$$

знаки «+» или «-» определяются тем, в каком из квантовых состояний $m = \pm \frac{1}{2}$ (на котором из конусов прецессии) находится ядро B . Таким

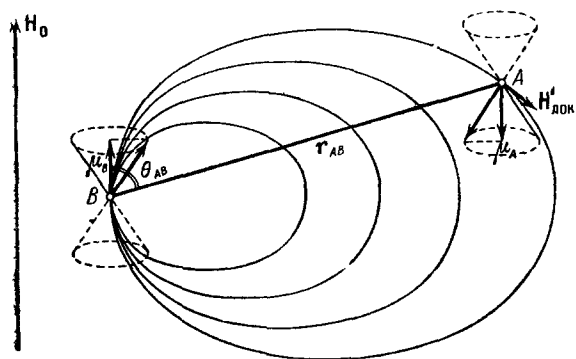


Рис. 1. Магнитное диполь-дипольное взаимодействие двух ядер.

образом, суммарное постоянное магнитное поле в точке A будет равно

$$H = H_0 \pm \frac{\mu_B}{r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta_{AB} - 1). \quad (4)$$

Вращающаяся компонента прецессирующего магнитного момента ядра B создает в точке A переменное локальное поле $\mathbf{H}''_{\text{лок}}$, частота изменения которого равна ν_{0B} . Если $\nu_{0A} \neq \nu_{0B}$ (иначе, если A и B — неодинаковые ядра),

то переменное локальное поле не влияет на прецессию. Фиксируем значение внешнего магнитного поля H_0 и будем изменять частоту прибора, регистрирующего ЯМР. Умножая правую и левую части выражения (4) на $\frac{\gamma_A}{2\pi}$, получим резонансные значения частоты для ядра A :

$$\nu_{\text{рез}}^{(1,2)} = \nu_0 \pm \frac{\gamma_A}{2\pi} \frac{\mu_B}{r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta_{AB} - 1), \quad (5)$$

где $\nu_0 = \frac{\gamma_A}{2\pi} H_0$. Как видно из (5), спектр представляет собой дублет, расстояние между компонентами которого зависит от расположения ядер A и B . При наблюдении резонанса на макроскопическом образце (подробнее об этом смотри ниже) интенсивности компонент дублета равны друг другу. Действительно, ядра B различных молекул распределены между своими двумя квантовыми состояниями в отношении Больцмановских факторов $e^{+\frac{\mu_B H_0}{kT}} : e^{-\frac{\mu_B H_0}{kT}}$, которое чрезвычайно близко к единице ($\frac{\mu_B H_0}{kT}$ обычно

*) Величина локального поля обычно не превышает 10—20 гс, т. е., как правило, $H_0 \gg H_{\text{лок}}$. В этих условиях перпендикулярная компонента $\mathbf{H}'_{\text{лок}}$ лишь немного меняет ориентацию вектора суммарного поля, не влияя на его длину и не вызывая наблюдаемых на опыте эффектов.

$\gg 10^{-5}$). Таким образом, спектр симметричен относительно частоты ν_0 ; подобная симметрия вообще характерна для контуров линий ЯМР в кристаллах, обусловленных диполь-дипольными взаимодействиями ядер.

Если же фиксировать частоту прибора ν_0 и менять магнитное поле в соответствующих пределах, то резонансные значения будут

$$H_{\text{рез}}^{(1, 2)} = H_0 \mp \frac{\mu_B}{r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta_{AB} - 1), \quad (6)$$

где $H_0 = \frac{2\pi}{\gamma_A} \nu_0$. Выражение (6) отличается от (4) лишь порядком знаков перед вторым членом. Это обстоятельство объясняется следующим образом: если локальное поле *д о б а в л я е т с я* к внешнему (знак «+» в формуле (4)), то для получения резонансного сигнала на прежней частоте ν_0 поле H_0 нужно у м е н ь ш и т ь на ту же величину (знак «-» в формуле (6)), и наоборот. Однако, поскольку имеет место симметрия спектра, в дальнейшем мы в подобных случаях не будем различать порядок знаков.

Если $\nu_{0A} = \nu_{0B}$ (в случае одинаковых ядер), то в точках *A* и *B*, вообще говоря, появятся компоненты высокочастотного поля, которые, аналогично внешнему радиочастотному полю, могут вызывать квантовые переходы. При этом происходит передача кванта от одного ядра к другому, т. е. одновременный переход для двух ядер (в рассматриваемом случае половинного спина это возможно только в том случае, если ядра *A* и *B* находились на разных конусах прецессии). Такое взаимодействие влияет на величину дублетного расщепления, но его количественная оценка в рамках классической механики невозможна *).

Пейк⁹⁸ произвел квантовомеханический расчет взаимодействия пары протонов кристаллизационной воды. В первом приближении можно рассматривать кристалл как ряд независимых ядерных пар; в этих условиях оператор Гамильтона имеет следующий вид:

$$\hat{\mathcal{H}} = -2\mu H_0 (\hat{I}_{Az} + \hat{I}_{Bz}) + 4\mu^2 r_{AB}^{-3} [\hat{I}_A \hat{I}_B - 3(\hat{I}_A \mathbf{i}_{AB})(\hat{I}_B \mathbf{i}_{AB})], \quad (7)$$

где \mathbf{i}_{AB} — единичный вектор, направленный от одного ядра к другому, r_{AB} — расстояние между ядрами, \hat{I}_A , \hat{I}_B — операторы ядерных спинов. Система из двух ядер в рассматриваемом случае половинных спинов обладает тремя уровнями энергии, соответствующими возможным ориентациям суммарного спина I_z , равного единице **). При отсутствии взаимодействия эти уровни являются равноотстоящими и переходы между ними дают единственную спектральную линию ($\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$). Если же учесть второй член оператора (7), то уровни смещаются и спектральная линия расщепляется на две компоненты. Расчет в первом приближении теории возмущений дает следующую формулу для резонансных значений поля:

$$H_{\text{рез}}^{(1, 2)} = H_0 \pm \frac{3}{2} \frac{\mu}{r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta_{AB} - 1). \quad (8)$$

*) При построении строгой количественной теории ядра *A* и *B* рассматриваются как единая квантовомеханическая система, уровни энергии которой подлежат расчету. В этом случае представление о конусах прецессии отдельных ядер и о перескоках между ними не используется, как не имеющее строгого физического смысла для связанной системы.

**) Четвертый уровень, для которого $I_z = 0$, роли не играет, так как имеет место весьма строгое правило отбора $\Delta I_z = 0$ (переходы синглет—триплет запрещены).

По сравнению со случаем различных ядер (формула (6)) квантово-механический расчет для пары одинаковых ядер дает для величины расщепления дополнительный множитель $3/2$.

От данной пары протонов и аналогичных (с точки зрения направления линии, соединяющей ядра) пар в кристалле получаются две резонансные линии, каждая из которых отстоит от центра дублета на величину $\frac{3}{2} \mu r_{AB}^3 \times$

$\times (3 \cos^2 \theta_{AB} - 1)$. Если учесть локальные поля, вызванные другими протонами, то получится уширение компонент дублета (подробнее о взаимодействии большого числа ядер будет сказано ниже). Взяв в качестве образца монокристалл, в элементарной ячейке которого содержится один тип протонных пар (все r_{AB} параллельны друг другу), и исследовав зависимость дублетного расщепления (см. формулы (6) и (8)) от ориентации осей монокристалла по отношению к внешнему магнитному полю, можно найти расстояние между протонами и положение линии, соединяющей их в пространстве. Подобное исследование возможно, хотя и становится более затруднительным, в случае нескольких ориентаций векторов r_{AB} ; при возрастании числа направлений r_{AB} получается наложение ряда дублетов, соответствующих отдельным ориентациям, приводящее к неразрешенности спектра.

Если образец, содержащий дипольные пары, является поликристаллом, его спектр будет суммой спектров для всевозможных ориентаций r_{AB} (см. (8)), распределенных в пространстве изотропно. Нас интересует огибающая спектра, представленного, например, в шкале магнитных полей. Другими словами, необходимо рассчитать функцию распределения компонент дублетов для всевозможных ориентаций r_{AB} . Возьмем сначала одну из линий дублета, соответствующую знаку «+» перед вторым членом в формуле (8). Эта линия попадет в интервал от $H_{рез}$ до $H_{рез} + dH_{рез}$ для всех дипольных пар, ориентация которых характеризуется углом θ_{AB} в интервале $\theta_{AB}, \theta_{AB} + d\theta_{AB}$. Ввиду упомянутой изотропности в распределении ориентаций векторов r_{AB} их число, попадающее в интервал $d\theta_{AB}$ и определяющее интенсивность спектра в данном участке его, пропорционально элементу площади единичной сферы

$$dS = 2\pi \sin \theta_{AB} \cdot d\theta_{AB}. \quad (9)$$

Связь между $d\theta_{AB}$ и $dH_{рез}$ может быть найдена путем дифференцирования формулы (8) по θ_{AB} :

$$dH_{рез} = -9 \frac{\mu}{r_{AB}^3} \cos \theta_{AB} \sin \theta_{AB} d\theta_{AB}. \quad (10)$$

Из (9) и (10) следует, что

$$|dS| = \frac{2\pi}{9 \frac{\mu}{r_{AB}^3} \cos \theta_{AB}} dH_{рез}. \quad (11)$$

Выразив $\cos \theta_{AB}$ из (8) через $H_{рез}$, получим окончательно

$$|dS| = \frac{2\sqrt{3}\pi r_{AB}^3}{9\mu} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2}{3} \frac{r_{AB}^3}{\mu} (H_{рез} - H_0)}} dH_{рез}, \quad (12)$$

где $(H_{рез} - H_0)$ меняется в следующих пределах:

$$\frac{3\mu}{r_{AB}^3} \geq (H_{рез} - H_0) \geq -\frac{3}{2} \frac{\mu}{r_{AB}^3}. \quad (13)$$

В соответствии со сказанным выше коэффициент при $dH_{\text{рез}}$ пропорционален интенсивности сигнала в данном узком спектральном интервале, т. е. представляет собой функцию формы линии поликристалла (в шкале магнитных полей).

Что же касается второй линии дублета, то она всегда расположена симметрично первой линии относительно точки H_0 . В связи с этим и усредненные распределения имеют такую же симметрию. Соответствующие кривые для обеих линий представлены на рис. 2, а. Там же показана результирующая кривая.

В реальном кристалле за счет взаимодействия пар ядер между собой линия ЯМР дополнительно уширяется, однако нередко ее «двугорбый» характер сохраняется (рис. 2). При этом измерение величины дублетного расщепления (равного, как можно получить из (8), $3\mu r_{AB}^{-3}$) опять-таки позволяет, правда с несколько более низкой точностью, определить межъядерное расстояние.

Таким образом, квантовомеханическое рассмотрение⁹⁸ случая попарного сближения ядер в кристалле дает возможность, анализируя контур линии ЯМР, получать некоторые сведения о структуре кристаллической решетки. Применение метода ЯМР для определения структурных параметров кристаллов, содержащих попарно сближенные ядра, будет дано в § 4.

б) Трех- и четырехспиновые системы. Сравнительно обособленные группы, состоящие из трех магнитных ядер, содержатся в некоторых твердых органических соединениях (метильные группы CH_3) и гидратах солей (ионы оксония H_3O^+). Эндрю и Берзон¹⁶ провели теоретическое обсуждение спектра ЯМР трех одинаковых ядер с половинным спином, расположенных в вершинах произвольного треугольника. Для монокристалла, содержащего одинаковые и одинаково ориентированные треугольники ядер, спектр состоит из центральной компоненты и трех пар линий, расположенных симметрично относительно центра.

Расстояние между этими линиями и их относительные интенсивности являются функциями угловых координат, определяющих ориентацию треугольника по отношению к полю H_0 . Резонансные значения поля в этом случае определяются формулами

$$H_{\text{рез}}^{(1)} = H_0, \quad H_{\text{рез}}^{(2,3)} = H_0 \pm \frac{y}{\mu}, \quad H_{\text{рез}}^{(4,5)} = H_0 \pm \frac{3x+y}{2\mu}, \quad H_{\text{рез}}^{(6,7)} = H_0 \pm \frac{3x-y}{2\mu}, \quad (14)$$

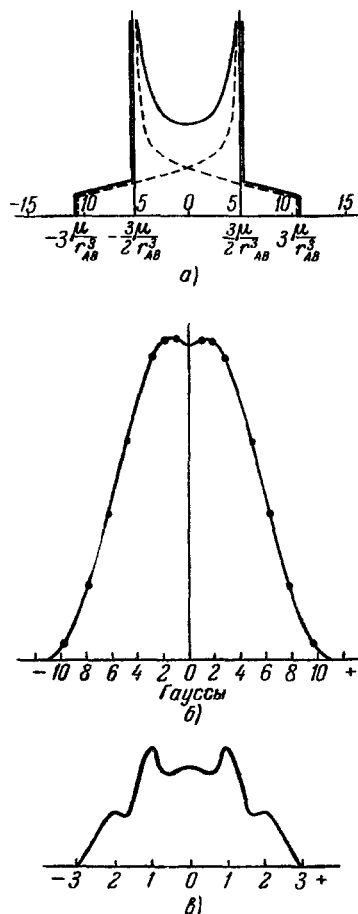


Рис. 2. а) Теоретическая форма контура линии ЯМР в порошкообразном образце, содержащем двухспиновые системы; взаимодействие между парами ядер не учитывается. б) и в) Экспериментально снятые спектры для нитрогуанидина¹¹³ и CCl_3COOH ¹⁴⁷ соответственно. Первый пример иллюстрирует влияние значительно, а второй — небольшого взаимодействия между парами ядер.

причем в случае равностороннего треугольника со стороной R

$$\begin{aligned} x &= \frac{3}{2} \mu^2 R^{-3} \left(\frac{1}{2} - \frac{3}{2} \cos^2 \psi \right), \\ y &= \frac{3}{2} \mu^2 R^{-3} \left(\frac{27}{4} \sin^4 \psi - 3 \sin^2 \psi + 1 \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (15)$$

(ψ — угол между внешним магнитным полем и нормалью к плоскости треугольника). Из приведенного выше видно, что в монокристалле, содержащем рассматриваемую конфигурацию из трех ядер, форма линии зависит от ориентации оси кристалла во внешнем магнитном поле.

Для поликристаллического образца, как всегда, спектр получается суммированием спектров от изотропно ориентированных групп. Теоретическая кривая контура ЯМР может быть получена способом, аналогичным рассмотренному нами в случае порошка, содержащего двухспиновые системы. За счет взаимодействия между различными группами ядер теоретическая кривая для изолированного треугольника сглаживается и уширяется, так что обычно получается «трехгорбая» кривая. Экспериментальное исследование контура линии ЯМР трехспиновой системы иногда позволяет (как это будет показано в § 4) определить расположение ядер в группе.

Линейная конфигурация из трех ядер с половинным спином в случае, когда магнитные моменты двух ядер равны между собой, но не совпадают с третьим, дает мультиплетный спектр¹⁴¹, количественное исследование которого позволяет высказать суждение о взаимном расположении ядер на линии (см. § 4).

Форма линий для группы из четырех одинаковых ядер ($I = 1/2$) была исследована в^{26, 27, 135, 136} (тетраэдр) и^{70, 71} (параллелограмм). Берзон и Гутовский^{26, 27}, рассмотрели спектр тетраэдрической четырехспиновой системы для двух случаев: а) магнитное поле направлено по оси симметрии второго или третьего порядка и б) направление магнитного поля совпадает с одним из ребер тетраэдра. В этих частных случаях спектр в зависимости от ориентации монокристалла может иметь от семи до двадцати компонент, которые уширяются под воздействием ядерных спинов других групп, сливаясь в один общий, почти не обнаруживающий мультиплетной структуры контур.

Быстрое возрастание сложности спектра при переходе от двух спиновых систем к трех- и четырехспиновым показывает бесперспективность попыток построить подобную теорию для еще большего числа ядер в группе (и тем более для случая, когда выделенные группы сильно взаимодействующих ядер вообще отсутствуют). При этом расчет формы линии был бы в лучшем случае весьма трудоемким; более того — даже в случае его удачного завершения произвести сколько-нибудь полное сравнение с экспериментом из-за неразрешенности отдельных компонент не удалось бы. В общем случае, отказываясь от детального вычисления контура линии ЯМР в кристаллических образцах, можно характеризовать этот контур некоторыми его интегральными характеристиками (см. ниже).

в) **И н т е г р а л ь н ы е х а р а к т е р и с т и к и с п е к т р а (м о м е н т ы).** Т е о р и я В а н - Ф л е к а. Понятие о моментах спектра ЯМР было введено Ван-Флеком¹³⁸, который построил строгую теорию диполь-дипольных взаимодействий ядер, связывающую некоторые характеристики линий ЯМР со структурой твердого тела.

Оператор Гамильтона для системы, состоящей из N взаимодействующих ядерных спинов, может быть разделен на две части:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}, \quad (16)$$

где

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \gamma \hbar H_0 \sum_j \hat{I}_{zj}$$

и

$$\hat{V} = \sum_{k>j} \gamma^2 \hbar^2 r_{jk}^{-3} \{(\hat{I}_j \hat{I}_k) - 3(\hat{I}_j \mathbf{i}_{jk})(\hat{I}_k \mathbf{i}_{jk})\},$$

где \mathbf{r}_{jk} — вектор, соединяющий ядра j и k , $\mathbf{i}_{jk} = \frac{\mathbf{r}_{jk}}{r_{jk}}$ — единичный вектор в том же направлении, \hat{I}_j, \hat{I}_k — операторы ядерного спина. Суммирование распространяется на все N частиц. Член $\hat{\mathcal{H}}_0$ в формуле (16) описывает энергию, приобретаемую ядерными магнитными моментами во внешнем поле. По величине он много больше члена \hat{V} , который соответствует энергии диполь-дипольного взаимодействия (согласно оценке, сделанной выше, локальные поля составляют величины порядка нескольких гаусс, тогда как H_0 в обычных экспериментах по ЯМР в кристаллах достигает $5 \cdot 10^3$ гс и больше).

Задача остается сложной и даже практически неразрешимой, если ставить целью вычислить контур линии поглощения. Ван-Флеку¹³⁸ удалось показать, что вычислению поддаются усредненные по контуру линии величины $\overline{v^2}$, $\overline{\Delta v^2}$, $\overline{\Delta v^4}$ и т. д. (объяснение этих обозначений см. ниже). Если ν_0 — резонансная частота, соответствующая центру линии ($\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$), а $g(\nu)$ — формфактор (функция, описывающая контур линии поглощения), то n -й момент в шкале частот определяется как

$$\overline{(\Delta \nu)^n} = \overline{(\nu - \nu_0)^n} = \frac{\int_0^\infty g(\nu) (\nu - \nu_0)^n d\nu}{\int_0^\infty g(\nu) d\nu}. \quad (17)$$

Особо важное значение имеет второй момент

$$\overline{\Delta \nu^2} = \frac{\int_0^\infty g(\nu) (\nu - \nu_0)^2 d\nu}{\int_0^\infty g(\nu) d\nu}, \quad (18)$$

который нередко записывают также в шкале магнитных полей*):

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{\int_0^\infty g(H) (H - H_0)^2 dH}{\int_0^\infty g(H) dH}. \quad (19)$$

На опыте нередко вместо g измеряется производная этой величины по ν или H , в связи с чем удобно внести соответствующие изменения

*) Часто под $g(\nu)$ и $g(H)$ подразумевают формфакторы, нормированные таким образом, что интегралы в знаменателях (18) и (19) равны единице. Мы сохраняем приведенную в тексте форму записи, так как она лучше соответствует вычислению второго момента из данных опыта.

в определение второго момента. Интегрированием по частям легко найти (см., например, ¹⁰⁵)

$$\overline{\Delta v^2} = \frac{1}{3} \frac{\int_0^\infty g'(v) (v - v_0)^3 dv}{\int_0^\infty g'(v) (v - v_0) dv} \quad (20)$$

и совершенно аналогично для $\overline{\Delta H^2}$.

Перейдем к теоретическому определению второго момента (по Ван-Флеку). Имеет место очевидное соотношение

$$\overline{\Delta v^2} = (\overline{v} - v_0)^2 = \overline{v^2} + v_0^2 - 2\overline{v}v_0, \quad (21)$$

в силу которого для определения $\overline{\Delta v^2}$ необходимо знать $\overline{v^2}$ и \overline{v} . Учет энергии диполь-дипольного взаимодействия в функции Гамильтона данной задачи делает обычное правило отбора $\Delta m = \pm 1$ несколько нестрогим: возникают переходы $\Delta m = 0, \pm 2, \pm 3$, а также, с еще меньшей интенсивностью, $\Delta m = \pm 4$ и т. д. Это означает, что поглощение возможно на частотах, кратных ларморовой частоте v_0 . Однако на опыте наблюдается лишь одна, наиболее интенсивная линия, соответствующая переходу $\Delta m = \pm 1$. В дальнейшем мы будем понимать усреднение при вычислении интегральных характеристик (17)–(21), осуществляемое только в пределах контура этой основной линии.

Ван-Флеком было показано в общем виде, что, если внешнее поле велико по сравнению с локальными полями (т. е. $|v - v_0| \ll v_0$), контур линии, соответствующей $\Delta m = \pm 1$, в хорошем приближении симметричен относительно частоты ларморовой прецессии изолированного ядра v_0 ; отсюда $\overline{v} = v_0$, после чего формула (21) запишется в следующем виде:

$$\overline{\Delta v^2} = \overline{v^2} - v_0^2. \quad (22)$$

Заметим также, что в силу симметрии линии ЯМР только четные моменты ее отличны от нуля.

Таким образом, необходимо теоретически вычислить второй момент основной ($\Delta m = \pm 1$) линии, благодаря диполь-дипольному взаимодействию состоящей из очень большого числа компонент $v_{nn'}$, которые в отдельности не рассчитываются и не наблюдаются (индексы n и n' пробегают всю совокупность квантовых состояний связанной системы ядерных спинов). Так как интенсивность отдельной компоненты пропорциональна квадрату матричного элемента $|\langle \hat{I}_x \rangle_{nn'}|^2$, эта величина может быть взята в качестве весового множителя при усреднении; при этом средний квадрат частоты определяется соотношением

$$\overline{v^2} = \frac{\sum_{nn'} \{v_{nn'}^2 |\langle \hat{I}_x \rangle_{nn'}|^2\}}{\sum_{nn'} |\langle \hat{I}_x \rangle_{nn'}|^2}. \quad (23)$$

В теории Ван-Флека величина $\overline{v^2}$ вычисляется только для одной линии ($\Delta m = \pm 1$) применением так называемого «укороченного» оператора Гамильтона, в котором опущены члены, соответствующие переходам $\Delta m = 0, \pm 2, \pm 3, \dots$ (если же использовать полный гамильтониан, то включаются и побочные линии). Применяя метод диагональных сумм, Ван-Флек получил из (23) выражение для второго момента $\overline{\Delta v^2}$. Следует заметить,

что весьма употребительным является также значение второго момента в шкале магнитных полей. Связь обоих выражений дается формулой

$$\overline{\Delta H^2} = \left(\frac{2\pi}{\gamma} \right)^2 \overline{\Delta \nu^2}. \quad (24)$$

Для монокристалла с магнитными ядрами нескольких типов (нумеруемых в дальнейшем индексом F) среднеквадратичное отклонение в шкале магнитных полей равно *)

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{1}{N} \sum_i \left\{ \frac{3}{4} I(I+1) g^2 \mu_0^2 \sum_{k(\neq i)} (3 \cos^2 \theta_{ik} - 1)^2 r_{ik}^{-6} + \right. \\ \left. + \sum_F \frac{1}{3} I_F(I_F+1) g_F^2 \mu_0^2 \sum_{l_F} (3 \cos^2 \theta_{il_F} - 1)^2 r_{il_F}^{-6} \right\}. \quad (25)$$

Рассмотрим сначала выражение в фигурных скобках, вычисляемое для i -го резонирующего ядра. Значок k нумерует резонирующие ядра, имеющие спин I и гиромангнитный фактор g ; значок l_F — ядра типа F с соответствующими характеристиками I_F и g_F . Кроме того, использованы следующие обозначения: $\mathbf{r}_{ik}(\mathbf{r}_{il_F})$ — вектор, проведенный из i -го ядра в ядро с индексом $k(l_F)$. $\theta_{ik}(\theta_{il_F})$ — угол между $\mathbf{r}_{ik}(\mathbf{r}_{il_F})$ и направлением внешнего магнитного поля; μ_0 — ядерный магнетон. Суммирование по k и l_F распространяется на весь кристалл; в связи с наличием фактора r_{ik}^{-6} (или $r_{il_F}^{-6}$) эта сумма быстро сходится (существенную роль играет лишь небольшая часть кристалла вблизи ядра i — обычно в сфере радиуса около 10 Å).

Суммирование по i может быть распространено на все резонирующие ядра в образце, в этом случае N обозначает их общее число. Но, поскольку выражение $\frac{1}{N} \sum_i$ представляет собой взятие среднего, это суммирование достаточно распространить на элементарную ячейку.

Если образец является поликристаллом, то имеет место изотропное распределение ориентаций \mathbf{r}_{ik} , \mathbf{r}_{il_F} в пространстве. Члены $(3 \cos^2 \theta_{ik} - 1)^2$ и $(3 \cos^2 \theta_{il_F} - 1)^2$ при этом нужно усреднить по сфере. В результате усреднения значение второго момента для порошкообразного образца с несколькими типами магнитных ядер приобретает вид

$$\overline{\Delta H^2} = \frac{1}{N} \sum_i \left\{ \frac{3}{5} I(I+1) g^2 \mu_0^2 \sum_{k(\neq i)} r_{ik}^{-6} + \sum_F \frac{4}{15} I_F(I_F+1) g_F^2 \mu_0^2 \sum_{l_F} r_{il_F}^{-6} \right\}; \quad (26)$$

все обозначения были уже объяснены выше.

В поликристалле в том случае, если все резонирующие ядра структурно эквивалентны (переводятся друг в друга элементами симметрии кристалла), выражение в фигурных скобках не зависит от i и в усреднении (по i) вообще нет необходимости. Если же в поликристалле присутствует несколько типов структурно неэквивалентных ядер, то необходимо произвести усреднение по i с соответствующими весами.

*) Формула (25) верна также для ядер с $I \geq 1$, т. е. обладающих квадрупольным моментом. Однако следует учитывать, что выражение (25) справедливо при отсутствии квадрупольного взаимодействия ядер, ЯМР которых наблюдается. Второй член в (25) остается справедливым в любом случае. На практике наиболее часто расчеты по формуле (25) проводят для ядер с половинным спином.

Форма записи (25) несколько отличается от обычно принятой в литературе. Она представляется нам наиболее удобной как для понимания, так и для практических расчетов значения второго момента в конкретных кристаллах.

Формулы (25) и (26) для значения второго момента в монокристалле и порошке дают возможность применять метод ЯМР для определения некоторых структурных параметров кристаллической решетки. При количественном исследовании контура линии поглощения в монокристалле могут быть получены следующие характеристики:

а) значение второго момента $\overline{\Delta H^2}$ при различных ориентациях кристалла во внешнем магнитном поле;

б) зависимость формы линии поглощения от ориентации (тонкая структура линии ЯМР).

В поликристалле, как правило, исследование контура линии дает лишь среднее значение $\overline{\Delta H^2}$ (иногда наблюдается также тонкая структура описанного выше типа⁸⁸).

В работе⁹¹ было теоретически исследовано, какое максимальное число параметров кристаллической решетки может быть определено при изучении анизотропии $\overline{\Delta H^2}$ для различных ориентаций монокристалла *). Значение второго момента представлялось как функция углов θ и ϕ , определяющих положение \mathbf{H}_0 относительно произвольно выбранной координатной системы, жестко связанной с исследуемым кристаллом. Полученное выражение состоит из произведений 22 решеточных сумм (зависящих от координат ядер) на различные комбинации $\cos \theta$, $\cos \phi$, $\sin \theta$, $\sin \phi$ и их степеней (до четвертой). Авторы показали, что лишь 15 решеточных сумм являются независимыми, а остальные 7 есть их линейные комбинации. Таким образом, эти 15 сумм в принципе можно определить из данных опыта, что позволяет найти 15 структурных параметров, входящих в них. Возникает, однако, вопрос, какие ориентации монокристалла дадут возможность при измерении $\overline{\Delta H^2} = \overline{\Delta H^2}(\theta, \phi)$ получить 15 независимых уравнений. Как показано в работе⁹¹, для этого необходимо снимать анизотропию второго момента при четырех осях вращения, выбранных, например, следующим образом: $\phi = 0, \pi/4, \pi/2$; $\theta = \pi/2$ (конечно, при этом можно осуществить более 15 измерений и частично исключить ошибки из определения вторых моментов, обработав полученные результаты по методу наименьших квадратов). Если относительно монокристалла нет никаких структурных данных, то можно определить координаты трех ядер в элементарной ячейке **). Если известен размер и ориентация элементарной ячейки, то полное структурное определение возможно при наличии в ней шести ядер и т. д.

г) Влияние малых тепловых колебаний на наблюдаемую величину второго момента. При рассмотрении формы линии ЯМР и при выводе формул для второго момента в теории Ван-Флека решетка кристалла предполагалась настолько жесткой, что влиянием тепловых колебаний можно было пренебречь. Однако во многих случаях тепловые колебания оказывают заметное воздействие на контур линии ЯМР. Кроме того, в некоторых кристаллах имеет место вращение молекул и самодиффузия.

Оценка величины локальных полей и их влияния на ширину линий ЯМР, которая производилась нами выше, непригодна в случае молекулярного движения (в особенности, если оно не исчерпывается малыми коле-

*) Непосредственно в работе⁹¹ расчет выполнен для одного типа магнитных ядер в образце; однако его результаты допускают обобщение и на случай нескольких типов ядер.

**) Определение размеров элементарной ячейки, ее формы и положения по отношению к исходным координатным осям требует девяти параметров. Одно из ядер можно без ограничения общности считать расположенным в вершине элементарной ячейки, а для каждого следующего ядра необходимо определение еще трех структурных параметров.

баниями). При наличии теплового движения локальные поля будут хаотически изменяться по величине и направлению, причем нередко скорость изменения оказывается весьма значительной. Наличие интенсивного теплового движения приводит к сужению линии ЯМР как за счет уменьшения эффективного (среднего) значения локального поля $H'_{\text{лок}}$, так и в связи с затруднением обмена между ядерными спинами, обусловленного $H'_{\text{лок}}$.

Основы количественного учета изменений второго момента жесткой решетки*) за счет малых тепловых колебаний были заложены в работах Эндрю¹⁴, Дили и Ричардса⁴¹, Гутовского, Пейка и Берзона⁶⁰. Эндрю показал, что при наличии вращательных качаний с угловой амплитудой α , происходящих вокруг оси, составляющей угол γ с полем H_0 , внутримолекулярная доля второго момента уменьшается в $q = 1 - \frac{3}{2} \alpha^2 \sin^2 \gamma$ раз¹⁴.

Дили и Ричардс⁴¹ вносили поправку к теоретическому значению второго момента в кристалле $N_2H_6F_2$ (гидразинфторид), учитывающую влияние колебаний атомов в ионе $N_2H_6^{++}$. Введение этой поправки сводится к за-

мене $\sum_{ik} r_{ik}^{-6}$ в (26) на $\sum_{ik} (\overline{r_{ik}^{-3}})^2 \approx \sum_{ik} r_{ik}^{-6} \left(1 + \frac{6\Delta r_{ik}^2}{r_{ik}^2}\right)$, где черта означает

усреднение по тепловым колебаниям с амплитудой Δr_{ik} (эту последнюю величину оценивают приближенно, например, из колебательных частот).

Учет одновременно двух упомянутых видов тепловых колебаний и соответствующая коррекция межатомных расстояний, получаемых в экспериментах по ЯМР, производились в работе Иберса и Стивенсона⁶⁸; правда, эти авторы ограничились частным случаем объектов с преобладанием внутримолекулярной доли второго момента, так как, по их мнению, аналогичная коррекция для межмолекулярной доли в лучшем случае затруднительна. Численные расчеты этих авторов для NH_4Cl , у которого особенно велика внутриионная доля ΔH^2 , показали, что поправка на вращательные качания в пять раз превышает влияние валентных и деформационных колебаний. С другой стороны, для $N_2H_6F_2$ Иберс и Стивенсон получили почти точную взаимную компенсацию поправок на внутриионные колебания и вращательные качания иона, что привело к заметному изменению результатов упомянутой выше работы Дили и Ричардса.

д) Изменения спектра ядерного магнитного резонанса. наступающие при интенсивном молекулярном движении. Основы количественного расчета изменения формы линии для двух- и трехспиновых систем при наличии вращательной подвижности были даны в^{16, 58}. Гутовским и Пейком⁵⁸ осуществлен теоретический расчет изменения второго момента в зависимости от характера молекулярного движения. Общий принцип, действующий в этих случаях, может быть коротко сформулирован следующим образом: фактор $(3 \cos^2 \theta - 1)r^{-3}$, входящий в выражение для расщепления мультиплетного спектра и для второго момента, подлежит усреднению по молекулярному движению. В случае расчета ΔH^2 полученное усредненное выражение возводится в квадрат.

Из теории Бломбергена, Перцелла и Паунда³⁵ следует, что вращения или беспорядочная реориентация оказывают тогда влияние на спектр ЯМР, когда их частота становится сравнимой с шириной линии $\Delta\nu$. Практически эффективными оказываются частоты реориентаций порядка

*) Имеется в виду второй момент линии ЯМР, наблюдаемый на опыте (см. замечание на стр. 599).

$10^4 \div 10^5$ гц и выше. Гутовским и Пейком рассчитывалась изолированная система из двух одинаковых ядер с половинным спином, реориентирующихся свободно или в потенциальном поле симметрии C_n ($n \geq 3$) вокруг оси, перпендикулярной к межъядерному вектору. Частота реориентаций предполагалась высокой по сравнению с величиной дублетного расщепления $\nu_{\text{рез}}^{(1)} - \nu_{\text{рез}}^{(2)}$ (см. формулу (5)) в жесткой решетке. Дублетный характер линии сохраняется, причем

$$H_{\text{рез}}^{(1,2)} = H_0 \pm \frac{3}{4} \frac{\mu}{r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta'_{AB} - 1), \quad (27)$$

где θ'_{AB} — угол между H_0 и осью реориентации. Таким образом, расщепление спектра зависит от направления оси вращения пары, а не межъядерного вектора; максимальная величина расщепления уменьшена вдвое по сравнению с жесткой системой. Для поликристаллического образца линия ЯМР также сохраняет свой дублетный характер, а расщепление уменьшается вдвое.

Структура линии для изолированной системы из трех ядер при наличии вращения была рассмотрена Эндрю и Берзоном¹⁶. Как и в уже упоминавшемся случае жесткой треугольной системы, ожидается спектр из центральной линии и трех пар боковых, симметрично расположенных линий. В наиболее часто встречающемся случае нормального расположения оси реориентаций к плоскости треугольника остаются одна центральная линия и пара боковых с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1.

В общем случае (при отсутствии небольших изолированных групп ядер) контур линии теоретически предсказан быть не может и с опытом сравнивают второй момент линии поглощения. При наличии вращения легко подсчитывается лишь внутримолекулярная доля второго момента $(\overline{\Delta H^2})_1$. Если ось вращения составляет угол θ' с направлением поля H_0 , имеет место формула

$$(\overline{\Delta H^2})_1 = \frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta' - 1)^2 \left[\frac{1}{N} \sum_i \left\{ \frac{3}{4} I(I+1) g_i^2 \mu_0^2 \sum_{k(i \neq i)} (3 \cos^2 \gamma_{ik} - 1) r_{ik}^{-6} + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_F \frac{1}{3} I_F(I_F+1) g_F^2 \mu_0^2 \sum_{l_F} (3 \cos^2 \gamma_{il_F} - 1)^2 r_{il_F}^{-6} \right\} \right], \quad (28)$$

где γ_{ik, il_F} — угол между осью реориентации и вектором r_{ik, il_F} ; остальные обозначения аналогичны использованным в (25). Выражение (28) непосредственно дает вклад во второй момент, вносимый одной вращающейся группой атомов. Оно применимо также для оценки внутримолекулярной доли $\overline{\Delta H^2}$ в монокристалле, у которого все оси вращения параллельны друг другу. Если же различные молекулы вращаются вокруг неодинаково ориентированных осей, необходимо выполнить дополнительное усреднение по всем углам θ' .

В поликристалле множитель $\frac{1}{4} (3 \cos^2 \theta' - 1)^2$ после усреднения по сфере равен $1/5$. В частном случае, когда все γ_{ik} и γ_{il_F} в формуле (28) равны 90° (т. е. когда оси вращения перпендикулярны к межъядерным векторам), внутримолекулярная доля второго момента порошка в четыре раза меньше, чем $(\overline{\Delta H^2})_1$ для жесткой решетки. Отметим, что анализ уменьшения внутримолекулярной доли за счет реориентаций вокруг более чем одной оси был дан Паулсом и Гутовским^{10б}.

Изменение межмолекулярной доли второго момента при вращении молекул вокруг одной или всех трех осей оценивалось Эндрю и Идсом¹⁸.

Соответствующие расчеты оказываются уже довольно громоздкими, поскольку при усреднении фактора $(3 \cos^2 \theta - 1)r^{-3}$ приходится учитывать изменения не только θ , но и r . Одно вращательное движение никогда не уменьшает межмолекулярную долю до нуля; если в твердом теле наблюдается линия ЯМР с очень малой шириной, характерной для жидких веществ, это означает присутствие не только вращательного, но и поступательного движения молекул (самодиффузия).

Приведенные выше результаты, касающиеся влияния молекулярного движения на второй момент, нуждаются в одном существенном уточнении. Как показал Андерсон (см.¹⁰⁰, стр. 45), члены в гамильтониане, выражающие движение ядер, вообще не влияют на полный второй момент. Однако требование постоянства второго момента при изменении температуры не означает сохранения формы спектра. Пейком¹⁰⁰ было показано, что четвертый момент при наличии молекулярного движения возрастает, что предполагает сужение центральной части спектра и увеличение интенсивности его краев. Эндрю²² рассмотрел изменение формы спектра при наличии вращения или беспорядочной реориентации в кристалле. Интенсивное молекулярное движение создает еще (кроме основных, рассмотренных выше компонент) слабые боковые линии, которые обычно не наблюдаются экспериментально. Так, например, для случая спектра пары ядер, ось вращения которой перпендикулярна к линии, их соединяющей, кроме частот, которые даются выражением (5), получаются еще частоты $\pm n\nu_r$, где n — целое число, а ν_r — частота вращения пары.

При наличии беспорядочной реориентации спектр состоит из суженной центральной части и боковых полос, простирающихся по обе стороны от центральной линии поглощения до частот $\nu_0 \pm \frac{1}{2\pi\tau}$ (где τ — время корреляции беспорядочного движения).

Совершенно аналогичные полосы должны иметь место и в других случаях (при отсутствии попарного сближения ядер). Поскольку они обычно слишком слабы, чтобы наблюдаться экспериментально, при сравнении с опытом следует брать формулу не для полного второго момента (совпадающего, как уже указывалось, с моментом жесткой решетки), а для $\overline{\Delta H^2}$ за вычетом вклада боковых полос. Именно эту величину и дает формула Гутковского и Пейка (28), рассмотренная нами выше.

е) Двойные резонансы в кристаллах. В опытах по двойным резонансам в твердом теле объект подвергается одновременному воздействию двух радиочастотных полей. При этом обычно в кристалле содержится два типа магнитных ядер (A и B) с резонансными частотами $\nu_0^{(A)} = \frac{\gamma_A}{2\pi} H_0$ и $\nu_0^{(B)} = \frac{\gamma_B}{2\pi} H_0$. Производится наблюдение ЯМР ядер A при одновременном воздействии сильного переменного поля *) на частоте ν_1 , близкой к $\nu_0^{(B)}$ или равной ей. Форма контура ЯМР ядер A и его второй момент изучаются при различной амплитуде упомянутого выше сильного поля и величине расстройки $\nu_1 - \nu_0^{(B)}$. Теоретическое рассмотрение характеристик контура ЯМР при таких экспериментальных условиях проводилось в^{32, 137}. Наложение сильного радиочастотного поля вызывает соответствующие переходы ядер B . При этом происходит усреднение локального поля в точке нахождения ядер A (локальное поле изменяется с частотой $\frac{\gamma_B H_2}{2\pi}$, где H_2 — амплитуда переменного поля).

*) Обычно в экспериментах по ЯМР в твердой фазе амплитуда радиочастотного поля составляет сотые доли гаусса. Упомянутое сильное переменное поле во многих экспериментах по двойным резонансам в кристаллах имеет амплитуду, достигающую 10 гс.

Блох³² показал, что второй момент ядер A не зависит от мощности воздействия на ядра B и величины расстройки генератора $\nu_1 - \nu_0^{(B)}$. Однако при этом происходит изменение формы спектра: контур ЯМР ядер A состоит из центральной суженной компоненты (наблюдаемой на опыте) и слабых боковых полос (обычно ненаблюдаемых), возникающих под влиянием воздействия на частоте ν_1 . Таким образом, картина весьма близка к случаю возникновения интенсивного молекулярного движения, рассмотренному в работе²².

В работе¹¹⁹ были опубликованы результаты экспериментальной проверки расчетов Блоха. В порошкообразном NaF наблюдался резонанс

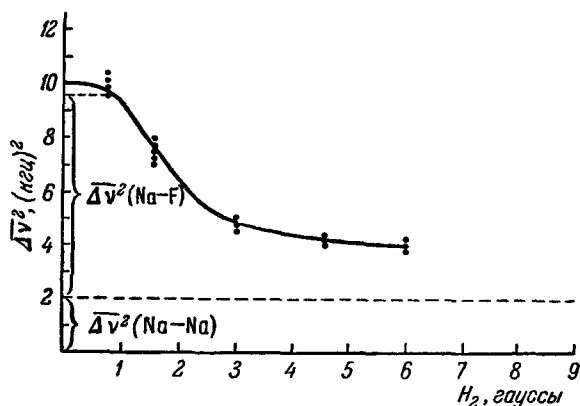


Рис. 3. Зависимость второго момента ЯМР Na^{23} в порошкообразном NaF от амплитуды переменного поля, действующего на ядра фтора на их резонансной частоте¹¹⁹.

$\Delta\nu^2(\text{Na-Na})$ и $\Delta\nu^2(\text{Na-F})$ — теоретические значения слагающих второго момента, обусловленных воздействиями ядер Na и F соответственно.

Na^{23} . Таким образом, метод двойного резонанса в кристаллах дает принципиальную возможность измерять по отдельности слагаемые второго момента, обусловленные различными типами взаимодействующих ядер *). Такая возможность безусловно представляет интерес для структурного анализа.

§ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

а) Радиочастотный спектрограф для количественного изучения ядерного магнитного резонанса в твердых телах. Количественное экспериментальное исследование контуров линий ЯМР в кристаллах затруднено их значительной шириной и нередко крайне малой интенсивностью. Наблюдение сигналов ЯМР визуально на экране осциллографа (как это часто делается при исследовании жидкости) для кристаллических образцов применимо не всегда и, во всяком случае, не обеспечивает достаточной воспроизводимости формы контура. В связи с этим для повышения отноше-

*) Как указывалось выше, наиболее распространен метод двух радиочастотных полей при наличии нескольких типов ядер в образце. Следует упомянуть интересные опыты по двойным резонансам на ядрах одного типа⁷⁴, а именно в двухпротонной системе (монокристалл $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); при наблюдении одной из компонент дублета производилось одновременное воздействие сильного переменного поля на частоте второй компоненты. Теория этого вопроса рассмотрена в работе³⁴. Наблюдаемая компонента расщепляется на две линии, расстояние между которыми совпадает с теоретическим расчетом лишь качественно.

ядер Na^{23} (второй момент в этом случае обусловлен взаимодействием как Na^{23} — Na^{23} , так и преимущественно Na^{23} — F^{19}). Одновременно прикладывалось радиочастотное поле, соответствующее резонансу F^{19} . По мере возрастания мощности этого поля убывает доля второго момента, обусловленная влиянием ядер фтора (рис. 3). Из-за некоторых аппаратурных причин авторам не удалось добиться полного усреднения локальных полей ядер F^{19} , что позволило бы определить величину второго момента, происходящего от взаимодействия Na^{23} —

ния сигнал/шум необходимо применять фазовый детектор с узкополосным усилителем. Радиочастотный спектрограф, позволяющий определять вторые моменты линий ЯМР, должен отвечать следующим наиболее важным требованиям:

1) Высокая чувствительность радиосхемы, ибо только при хорошем отношении сигнал/шум возможно вычисление $\overline{\Delta H^2}_{\text{эксп}}$ с незначительным статистическим разбросом.

2) Воспроизводимость контура линий ЯМР в одном и том же объекте при многократных измерениях, определяемая, в частности, амплитудной стабильностью чувствительности.

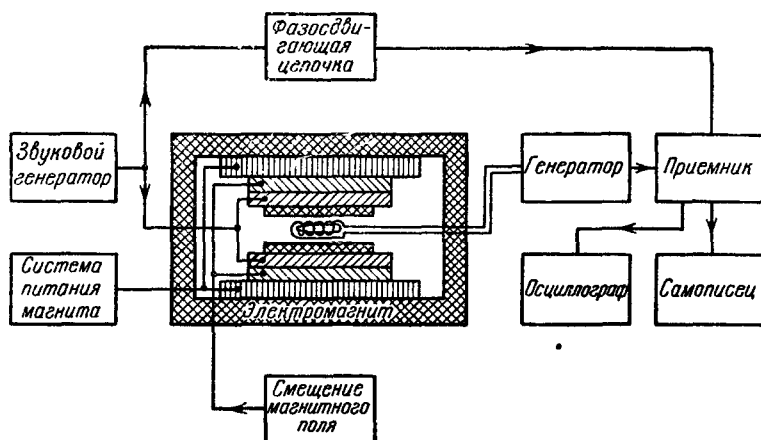


Рис. 4. Блок-схема радиочастотного спектрографа.

3) Высокая стабильность магнитного поля за время измерения*), так как при определении $\overline{\Delta H^2}$ необходима градуировка спектра ЯМР в единицах шкалы частот или магнитных полей (см. формулу (20)).

В настоящее время в литературе описаны радиочастотные спектрографы, пригодные для изучения широких и слабых линий ЯМР^{11, 12, 42, 80}. Принципы конструирования этих спектрографов и их блок-схемы в общих чертах повторяются; отличия касаются качества выполнения отдельных радиотехнических узлов и различных вспомогательных устройств (например, для измерения амплитуды переменного поля генератора). В связи с этим мы ограничимся кратким описанием спектрографа, используемого нами, отмечая при этом его характерные особенности⁴.

Блок-схема спектрографа представлена на рис. 4. Магнитное поле получается с помощью электромагнита с диаметром полюсных наконечников 200 мм и воздушным зазором 40 мм. Генератор (автодин), в контур которого помещается исследуемое вещество, конструктивно оформлен в виде отдельного двухлампового блока, содержащего генераторный и разделительный каскады. Приемная схема имеет амплитудный и частотный каналы**). Частотный канал представляет собой супергетеродинный приемник с частотным детектором и имеет рабочие частоты вблизи 12, 14 и 16 МГц (что соответствует гармоникам кварца, стабилизирующего гетеродин).

*) Наличие в фазовом детекторе больших постоянных времени (10 ÷ 50 сек) удлиняет время снятия контура ЯМР до 30 и более минут, что, естественно, повышает требования к стабильности магнитного поля.

**) Амплитудный канал регистрирует изменение амплитуды колебаний генератора в момент резонанса и дает компоненту поглощения; частотный канал реагирует на уход частоты генератора и дает компоненту дисперсии.

Амплитудный канал имеет те же рабочие частоты, но является приемником прямого усиления. При исследовании жидкостей сигнал после усилителя низкой частоты поступает на осциллограф (см. рис. 4). В этом случае модулирующий сигнал (19,5 гц), подаваемый на специальные обмотки магнита (рис. 5) от звукового генератора ЗГ-10, одновременно используется для развертки на осциллографе.

Как уже упоминалось, при исследовании кристаллов для повышения отношения сигнал/шум применяется методика фазового детектора при

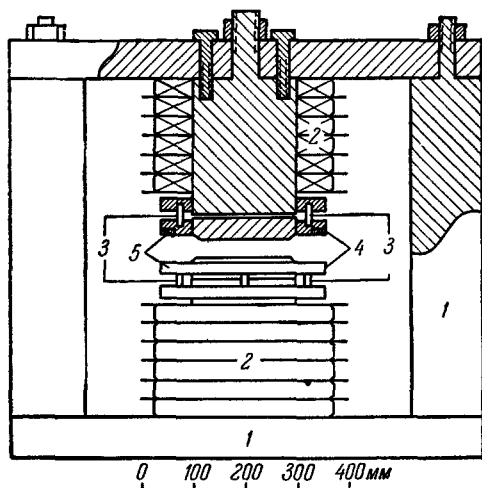


Рис. 5. Электромагнит радиочастотного спектрографа.

1 — ярмо; 2 — обмотки питания; 3 — регулирующие болты; 4 — модуляционные катушки; 5 — катушки малых смещений поля.

непрерывном медленном прохождении по спектру. В этом случае сигнал после усилителя низкой частоты подается на узкополосный усилитель и фазовый детектор. Амплитуда модуляции должна быть в несколько раз меньше ширины линии в исследуемом объекте. В этих условиях сигнал ЯМР представляет собой синусоиду, амплитуда которой пропорциональна наклону контура линии в данной точке (одновременно напряжение этой же частоты $\nu_{\text{мод}}$ подается в качестве опорного на фазовый детектор). Весьма употребительной является схема Шустера¹²⁰, в которой детектируемый сигнал поступает на сетку пентода, анодной нагрузкой которого является двойной триод. Обе половины этого двойного триода попеременно забираются и отпираются опорным напряжением. На выходе фазового детектора (в схеме Шустера — между анодами обеих половин двойного триода) получается напряжение, пропорциональное косинусу сдвига фаз между детектируемым и опорным сигналами. При этом полезный сигнал, по частоте совпадающий с $\nu_{\text{мод}}$, дает постоянную составляющую напряжения, а спектральные компоненты шумов при $\nu \neq \nu_{\text{мод}}$ — переменные составляющие. Постоянная составляющая выделяется с помощью интегрирующей цепи. Регистрация первой производной контура линии ЯМР, получающейся при этом методе наблюдения, производится на самописце (в нашей установке ЭПП-09).

Непрерывное прохождение по спектру кристалла осуществляется либо медленным изменением магнитного поля в соответствующих пределах, либо изменением частоты генератора. Изменение магнитного поля производится с помощью специального устройства, использующего заряд конденсатора большой емкости (порядка 1200 мкф). С конденсатора напряжение подается на ламповый каскад достаточной мощности, нагрузкой которого являются катушки малых смещений поля электромагнита (см. рис. 5). Изменение частоты генератора для прохождения по спектру используется только на амплитудном канале*) и осуществляется с по-

*) Детектор, примененный в частотном канале, обладает высокой чувствительностью в довольно узком интервале частот (порядка 10 кгц), тогда как ширина спектра ЯМР в твердой фазе нередко достигает 100 кгц и более.

мощью мотора Уоррена, медленно изменяющего емкость контура генератора.

Для питания магнита служит специально изготовленный электронный стабилизатор большой мощности; блок-схема системы стабилизации приведена на рис. 6. Питание приемника производится от электронного стабилизатора с пульсациями не хуже 10^{-3} в, а питание генераторной головки — от батарей.

б) Измерение вторых моментов. Аппаратурные коррекции. Для вычисления второго момента линии ЯМР должны быть известны:

1) значения функции $g(H)$, описывающей контур линии (или значения ее производной $g' = \frac{dg}{dH}$) во всей области, в которой эта функция отлична от нуля;

2) соответствующие величины H (или $H - H_0$, где H_0 — резонансное значение поля*).

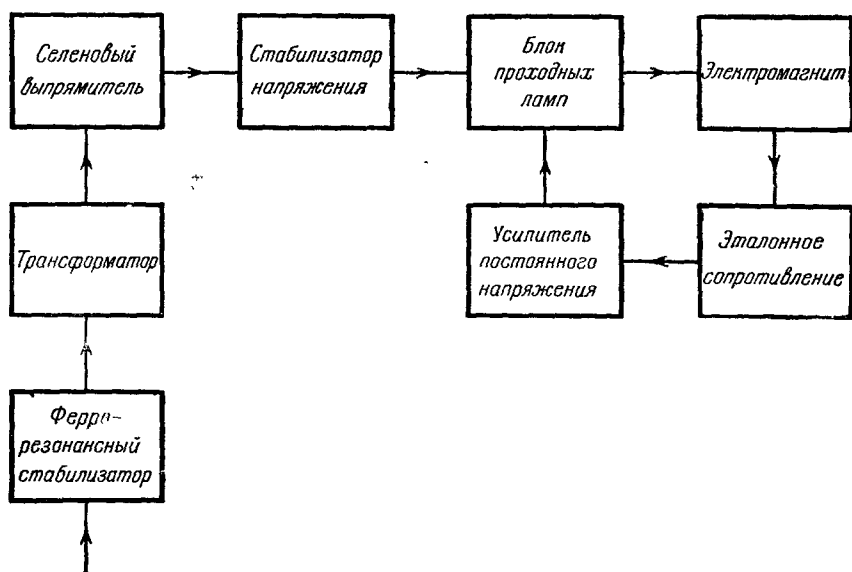


Рис. 6. Блок-схема электронного стабилизатора для питания электромагнита.

Таким образом, при регистрации на ленте самописца первой производной контура линии ЯМР необходимо иметь масштаб, выраженный в шкале магнитных полей и позволяющий вычислять отклонения $H - H_0$ для любого значения H в пределах контура линии ЯМР**).

При прохождении по спектру путем изменения поля необходимо проградировать зависимость между током i , протекающим в дополнительных

*) При обработке экспериментальной кривой положение каждой ее точки отсчитывается от экспериментально определяемого центра (точки максимума для контура линии поглощения, точки перехода через нуль для контура производной и т. д.). Этот центр вследствие тех или иных аппаратурных причин может быть несколько смещен по отношению к истинному значению H_0 . К вопросу о смещении центра мы вернемся ниже при рассмотрении влияния конечной скорости прохождения по спектру на экспериментально наблюдаемый второй момент.

**) При интерпретации спектров ЯМР чаще используется выражение $\overline{\Delta H^2}$ в шкале магнитных полей; если же спектр ЯМР проградирован в единицах частоты, то переход к шкале магнитных полей осуществляется на основании соотношения (2).

катушках (5 на рис. 5), и изменением H_0 . Предварительно нами была проверена линейность этой зависимости (по сигналу ЯМР в воде). Измерения показали, что в требуемых пределах (± 25 гс) отклонения от линейного закона не превышают 2%, а гистерезис не заметен. Наиболее удобным оказался метод градуировки, основанный на измерении промежуточной частоты (на частотном канале).

Как упоминалось ранее, этот канал обычно работает в сравнительно узком диапазоне промежуточных частот ($5 \div 15$ кГц); однако сигнал ЯМР различим на фоне шумов в значительно более широких пределах (до 60 кГц). Промежуточная частота измерялась по фигурам Лиссажу на экране осциллографа; градуировка звукового генератора ЗГ-11 предварительно была проверена с помощью пересчетной схемы ПС-10000; точность отсчета низкой частоты составляла примерно 0,5%. Процесс градуировки сводился к следующим операциям:

а) при $i=0$ устанавливалась промежуточная частота $f=f_0$, соответствующая середине допустимого диапазона. При этом сигнал находился в центре экрана осциллографа;

б) включался ток $i=i_1$, вызывавший значительное (порядка 6 гс) увеличение магнитного поля;

в) частота автодинного генератора изменялась таким образом, чтобы сигнал вновь оказался в центре экрана, и производилось измерение нового значения промежуточной частоты $f=f_1$;

г) смещение поля вычислялось по формуле $\Delta H = \frac{2\pi}{\gamma} (f_1 - f_0)$, непосредственно следующей из (2);

д) та же операция повторялась с током обратного направления $i = -i_1$.

Прохождение по спектру путем изменения частоты генератора, как уже упоминалось, используется только на амплитудном канале спектрографа. Для изменения частоты мотор Уоррена с редуктором (2 об/мин) изменяет емкость цилиндрического конденсатора, изготовленного из микрометренного винта. Этот дополнительный конденсатор (порядка 5 пкф) подключен параллельно к переменному конденсатору контура генератора. В отличие от предыдущего случая градуировку приходится делать каждый раз в процессе исследования контура линии, поскольку результат существенно зависит от параметров радиочастотной катушки, используемой в данном опыте. Обычно частота генератора измеряется гетеродинным волномером 5—6 раз за время прохождения линии; соответствующие «засечки» на ленте самописца дают масштаб спектра в шкале частот.

Вычисленный из данных опыта второй момент несколько превышает истинную величину $\overline{\Delta H^2}$ из-за уширения, вызванного конечной амплитудой модуляции. Формула, учитывающая этот эффект, была выведена Эндрю¹⁵: истинный второй момент меньше экспериментального на величину $\frac{1}{4} H_m^2$, где H_m — амплитуда модуляции в гауссах*). Необходимая для внесения поправки градуировка развертки может быть осуществлена, например, при использовании мультиплетного сигнала ЯМР F^{19} в жидкой перфтормасляной кислоте ($CF_3-CF_2-CF_2-COOH$), величина основного дублетного расщепления для которого хорошо известна ($4,47 \cdot 10^{-5} H_0$)⁸. Обычно поправка на конечность амплитуды модуляции не превышает 10% от экспериментального значения второго момента.

*) Более полная формула⁶² включает в себя еще член, зависящий от частоты модуляции, однако в обычных условиях опытов этот член пренебрежимо мал. Работа⁹² содержит также поправки к четвертому моменту.

Конечная скорость прохождения по спектру кристалла при использовании фазового детектора вызывает искажения формы контура ЯМР, зависящие от постоянной времени фазового детектора τ_0 . Методика внесения соответствующей поправки разработана В. В. Москалевым и одним из авторов настоящей статьи⁵ (см. также¹³). Если на вход фазового детектора поступает сигнал производной $g'(H) = g'(vt)^*$, то на выходе сигнал выражается формулой Дюамеля¹⁰:

$$B(t) = \frac{1}{\tau_0} \int_0^t g'(\tau) e^{-\frac{t-\tau}{\tau_0}} d\tau. \quad (29)$$

Отметим, что сигнал $B(t)$ (искаженный контур первой производной) запаздывает по отношению к $g'(t)$. В частности, наблюдаемый на опыте центр кривой (точка, соответствующая $B(t)=0$) смещен по отношению к истинному центру. В связи с возникающей неопределенностью напомним выражение для второго момента, вычисляемого из экспериментальной кривой $B(t)$ относительно произвольного центра $t_0 + \Delta t$:

$$\overline{\Delta H_{\text{экс}}^2} = \frac{1}{3} v^2 \frac{\int_0^\infty [(t-t_0)-\Delta t]^3 B(t) dt}{\int_0^\infty [(t-t_0)-\Delta t] B(t) dt}, \quad (30)$$

где t_0 — момент времени, при котором кривая $g'(t)$ пересекает ось абсцисс. Все интегралы, получающиеся при раскрытии квадратных скобок, можно преобразовать так, чтобы в подынтегральное выражение входила функция $g'(t)$, для которой

$$\int_0^\infty (t-t_0)^{2k} g'(t) dt = 0 \quad (k \text{ целое}). \quad (31)$$

Для этого следует подставить в указанные интегралы $B(t)$ из (29) и поменять порядок интегрирования, после чего интеграл по t легко берется по частям. В результате для истинного значения второго момента получается формула

$$\overline{\Delta H_{\text{ист}}^2} = \overline{\Delta H_{\text{экс}}^2} - 2(\tau_0 v)^2 + 2h(\tau_0 v) - h^2, \quad (32)$$

где $h = v \Delta t$.

Поскольку практически второй момент удобно вычислять относительно наблюдаемого на опыте центра, будем считать теперь, что h равно смещению экспериментального центра по отношению к истинному, и вычислим величину h аналитически. Это возможно сделать, если прохождение линии осуществляется не слишком быстро. В таком случае к моменту пересечения кривой с осью абсцисс интегрирующая цепь «забывает» начало спектра и реагирует лишь на его центральную часть, которая в основном и определяет величину h . Поэтому можно использовать аппроксимацию первой производной линии ЯМР вблизи центра отрезком прямой $g'(t) = -a(t-t_0)$. Подставляя это выражение в (29), из полученной формы напряжения на выходе нетрудно найти, что $h = \tau_0 v$. Таким

*) Для расчетов удобно положить $H = vt$, где v — скорость прохождения по спектру. Время отсчитывается от некоторого момента до прохождения контура линии (т. е. когда еще $g'(t)=0$). Соответственно отсчет H ведется от значения поля в указанный момент времени.

образом, для достаточно медленного прохождения формула (32) упрощается и приобретает следующий вид:

$$\overline{\Delta H}_{\text{ист}}^2 = \overline{\Delta H}_{\text{эсп}}^2 - (\tau_0 v)^2. \quad (33)$$

Формула (33) удобна для практического использования, так как она не содержит ненаблюдаемого непосредственно на опыте параметра h .

Критерий медленности прохождения в указанном выше смысле можно дать, применяя более точные аппроксимации центра кривой. Соответствующие расчеты показали, что погрешность при использовании простой формулы (33) не будет превышать 0,5 %, если выполнено неравенство

$$\tau_0 v < \frac{1}{6} \Delta H, \quad (34)$$

где ΔH — ширина линии поглощения, измеренная между точками ее максимального наклона. Практически целесообразно выбирать экспериментальные условия такими, чтобы поправка $\tau_0 v$ не превышала 5 % от измеренной величины второго момента.

§ 4. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ, ВЫПОЛНЕННЫЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

При рассмотрении основных теоретических вопросов, касающихся формы линии ЯМР в кристаллах и ее интегральных характеристик (моментов), в § 2 была выяснена возможность определения некоторых структурных параметров кристаллической решетки. Напомним, что хотя вообще метод ЯМР может рассматриваться лишь как дополнение к рентгенографическому анализу, он представляет существенный интерес при определении координат легких ядер (в особенности протонов)*).

Данный параграф будет посвящен обзору результатов экспериментальных работ, в которых методом ЯМР производились структурные исследования кристаллов. В настоящее время имеется более ста таких публикаций, в связи с чем, естественно, подробно могут быть рассмотрены лишь некоторые из них. Мы сделаем попытку выделить наиболее характерные направления исследований. В конце параграфа приводится по возможности полная таблица кристаллов, структура которых изучалась методом ЯМР. В таблице кроме ссылок на оригинальные работы даются краткие их аннотации. Исключение представляют кристаллы, рассмотренные более подробно в тексте настоящего параграфа; в этих случаях приводятся лишь ссылки на литературу.

а) Проверка теории и некоторые методические вопросы. Основные результаты теории Ван-Флека (формулы для моментов линий ЯМР) были подвергнуты детальной проверке на опыте. Вскоре после создания теории (в 1948 г.) Пейк и Перцелл¹⁰¹ использовали для этой цели спектр ЯМР F^{19} в монокристалле CaF_2 . Простое расположение ядер F^{19} в кубической решетке флюорита надежно определено рентгеноструктурными методами и представляется наиболее благоприятным случаем расчета второго момента по известной структуре. Значение $\overline{\Delta H}^2$ было измерено для трех ориентаций монокристалла по отношению

*) К изучаемому объекту предъявляются следующие основные требования, непосредственно вытекающие из специфики явления ЯМР и методов его наблюдения (см. § 2 и 3): а) число неизвестных параметров должно быть невелико (особенно, если исследуется порошок, а не монокристалл); б) при температуре, при которой производится исследование, в веществе должно отсутствовать интенсивное молекулярное движение. Обычно используются образцы объемом около 1 см³.

к H_0 (направление H_0 совпадало каждый раз с одной из осей кристалла; см. табл. I). Хорошее согласие с теоретически рассчитанным значением $\overline{\Delta H^2}$ имело место для первых двух ориентаций. Следует учитывать, что данная проверка осуществлялась почти на заре открытия ЯМР, в период довольно несовершенной техники его наблюдения.

В 1957 г. была вновь осуществлена аналогичная проверка на том же объекте³⁷. Ориентации, при которых измерялся второй момент, были прежними, однако их определение осуществлялось с большой точностью по сигналу ЯМР. Для этого исследовалась ширина линии (между точками максимальной крутизны первой производной) как функция ориентации кристалла. Оказалось, что небольшие отклонения оси [111] от H_0 вызывали резкое возрастание ширины линии (автор оценивает погрешность при определении ориентации в $\pm 2^\circ$). Результаты экспериментальных измерений второго момента для обеих работ и соответствующие теоретические значения приведены в табл. I *).

Таблица I

H_0 совпадает с осью	$\overline{\Delta H^2}_{\text{эксп}}^{1)}$		$\overline{\Delta H^2}_{\text{теор}}$
	по ¹⁰¹	по ³⁷	
[100]	$3,68 \pm 0,20 \text{ гс}^2$	$3,49 \pm 0,22 \text{ гс}^2$	$3,60 \text{ гс}^2$
[110]	$2,25 \pm 0,20 \text{ гс}^2$	$2,21 \pm 0,07 \text{ гс}^2$	$2,24 \text{ гс}^2$
[111]	$1,77 \pm 0,20 \text{ гс}^2$	$1,55 \pm 0,05 \text{ гс}^2$	$1,53 \text{ гс}^2$

¹⁾ Отметим, что в работах ¹⁰¹ и ³⁷ отсутствует поправка на постоянную времени фазового детектора. К сожалению, в тексте ³⁷ приведена лишь скорость изменения магнитного поля ($v = 0,02 \text{ гс/сек}$), но не указана величина постоянной времени интегрирующей цепи.

Проверкой формулы для $\overline{\Delta H^2}$ поликристаллического образца можно считать, например, измерения, выполненные в работе⁵⁷. Экспериментальное значение $\overline{\Delta H^2}$ ЯМР F^{19} в NaF, найденное с весьма высокой точностью ($6,21 \pm 0,05 \text{ гс}^2$), хорошо совпало с $\overline{\Delta H^2}_{\text{теор}} = 6,16 \text{ гс}^2$. Число подобных примеров можно было бы увеличить.

Метод анализа формы линии двухспиновой системы, предложенный Пейком⁹⁸, был экспериментально проверен автором в той же работе. В дальнейшем многие исследователи получили на основании этой теории интересную структурную информацию (см. ниже).

При исследовании структуры кристаллов методом ЯМР нередко бывает желательно определять из данных опыта внутримолекулярную и межмолекулярную доли второго момента по отдельности **). Эндрю

*) Как видно из данных табл. I, даже в тщательно выполненных работах погрешность экспериментального определения второго момента может составлять несколько процентов. Однако в благоприятных случаях структурные параметры кристалла могут быть определены с более высокой относительной точностью, поскольку $\overline{\Delta H^2}$ обратно пропорционально шестой степени межъядерных расстояний.

**) Наиболее типичным случаем является исследование кристалла, для которого рентгеноструктурные данные отсутствуют или ненадежны. При этом метод ЯМР в его обычном виде неприменим, так как число неизвестных структурных параметров слишком велико. Вместе с тем, если структура молекулы в основных чертах известна, отдельные внутримолекулярные структурные параметры могут быть определены из соответствующей доли $\overline{\Delta H^2}$.

и Идс^{17, 19} предложили для этой цели метод изотопического замещения, не являющийся универсальным, но удобный в случае достаточно простых и симметричных структур. Авторы применили этот метод к кристаллическому бензолу (а), наряду с которым был исследован 1,3,5-тридейтеробензол (b). Можно написать

$$\begin{aligned}\overline{\Delta H_a^2} &= S_1 + S_2, \\ \overline{\Delta H_b^2} &= \sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2,\end{aligned}\quad (35)$$

где S_1 — внутримолекулярная и S_2 — межмолекулярная доли второго момента для C_6H_6 ; σ_1 и σ_2 — коэффициенты, показывающие, во сколько раз убывает при дейтерировании та и другая доля. Из (35) имеем

$$\begin{aligned}S_1 &= \frac{\sigma_2 \overline{\Delta H_a^2} - \overline{\Delta H_b^2}}{\sigma_2 - \sigma_1}, \\ S_2 &= \frac{\overline{\Delta H_b^2} - \sigma_1 \overline{\Delta H_a^2}}{\sigma_2 - \sigma_1}.\end{aligned}\quad (36)$$

Величины σ_1 и σ_2 можно вычислить, не располагая сведениями о структуре кристаллической решетки. Для этого заметим, что замена какого-либо атома Н на D уменьшает соответствующее слагаемое в формуле (26) для второго момента протонного резонанса в

$$\frac{\frac{3}{5} I_H (I_H + 1) g_H^2}{\frac{4}{15} I_D (I_D + 1) g_D^2} = 35,82 \quad (37)$$

раза. Предполагая, что молекула является правильным шестиугольником, нетрудно подсчитать, что $\sigma_1 = 0,0636$. Столь значительное уменьшение внутримолекулярной доли обусловлено тем обстоятельством, что дейтерирование повлияло на основные слагаемые в формуле для $\overline{\Delta H^2}$, описывающие взаимодействия между ближайшими соседями.

Чтобы определить σ_2 , заметим, что поворот молекулы 1,3,5- $C_6H_3D_3$ на 60° вокруг оси C_3 меняет атомы Н и D местами, но переводит молекулу в эквивалентное с точки зрения упаковки в кристалле положение. Поэтому следует ожидать, что по отношению к таким поворотам структура будет хаотичной. Другими словами, при переходе от C_6H_6 к 1,3,5- $C_6H_3D_3$ для любого ядра Н, не принадлежащего к рассматриваемой молекуле, вероятность замены на ядро D будет равна $1/2$. При этом

$$\sigma_2 = 0,5 + \frac{0,5}{35,82} = 0,514.$$

Большое различие между σ_2 и σ_1 обеспечивает хорошую точность определения S_1 и S_2 по формулам (36). Из экспериментальных значений $\overline{\Delta H_a^2} = (9,72 \pm 0,06) \text{ гс}^2$ и $\overline{\Delta H_b^2} = (3,57 \pm 0,06) \text{ гс}^2$ (при 90°K), привлекая также данные по второму моменту монодейтеробензола, авторы получили $S_1 = (3,10 \pm 0,13) \text{ гс}^2$. Вычисленная отсюда сторона шестиугольника, образованного атомами Н молекулы, равна $2,495 \pm 0,018 \text{ \AA}$.

Как отмечено в¹⁹, описанный выше метод применим лишь в тех случаях, когда σ_2 может быть вычислено из статистических соображений (в частности, это имеет место, если все протоны недеийтерированной молекулы эквивалентны). Указанное ограничение не имеет места для другого метода, в котором недеийтерированные молекулы смешиваются с полностью дейтерированными.

б) Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах. При исследовании кристаллогидратов методом ЯМР информацию о структуре чаще всего получают путем анализа формы контура линии, а не ее второго момента. Как было указано в § 2, мультиплетные спектры ядерного резонанса характерны для таких кристаллов, которые содержат сравнительно изолированные группы магнитных ядер (двух-, трех- и четырехспиновые системы). При этом в принципе возможен теоретический расчет спектра, позволяющий при сравнении с экспериментальным контуром найти координаты ядер упомянутой изолированной конфигурации. Методом ЯМР в кристаллогидратах было доказано наличие не только молекул воды, но и ионов оксония H_3O^+ . Последние представляют собой трехспиновые системы. В двух веществах (см. ниже) анализировался также спектр четырехспиновой системы, образованной двумя близко расположенными молекулами воды.

Впервые экспериментальное изучение кристаллогидратов было осуществлено Пейком⁹⁸, подробно исследовавшим форму линии протонного резонанса в монокристалле гипса, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При этом подтвердилась разработанная этим автором теория формы линии для двухспиновой системы и были найдены расстояния между ядрами водорода молекул кристаллизационной воды. Ориентации межпротонных векторов оказались в соответствии с предполагавшимися на основании возможных направлений водородных связей. Впоследствии было выполнено значительное количество работ по изучению кристаллогидратов.

В качестве первого примера, позволяющего проиллюстрировать возможности метода ЯМР, рассмотрим кристаллический пентаборат калия, относящийся к орторомбической сингонии. Особенностью этого вещества, затрудняющей его исследование, является наличие водорода не только в молекуле кристаллизационной воды, но и в других структурных элементах кристалла.

Для пентабората калия в 1855 г. была предложена¹¹⁰ формула $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (отметим, что она использовалась еще в сравнительно недавней работе⁴⁰). Однако рентгенографическое исследование Захариасена¹⁴⁹ показало наличие в кристалле комплексов B_5O_{10} , в связи с чем автор предложил структурную формулу $\text{KN}_2(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_5\text{O}_{10}$. Последняя содержит ионы оксония.

Для уточнения структуры пентабората калия Смит и Ричардс¹²⁹ исследовали ЯМР протонов в поликристаллическом образце при температуре жидкого воздуха. Наличие ионов оксония не было подтверждено (контур линии не соответствовал ожидаемому для трехспиновой системы). Поскольку существование комплексов B_5O_{10} , отмеченное в работе¹⁴⁹, не вызывало сомнения, была принята структурная формула $\text{K}(\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую в настоящее время можно считать окончательно установленной (см. ниже).

Сильвиди и Мак-Грат¹²⁶ в процессе исследования серии кристаллогидратов^{92, 93, 125, 127, 128} сняли спектр ЯМР H^1 в монокристалле пентабората калия при комнатной температуре. Были изучены формы контуров для разных ориентаций кристалла (вращение вокруг оси a , направленной перпендикулярно к магнитному полю). Спектры оказались мультиплетными, однако в большинстве случаев отдельные компоненты плохо разрешались. Для анализа экспериментальных данных сначала на основе наиболее разрешенного спектра был получен стандартный контур отдельной компоненты. Оказалось, что наблюдавшиеся на опыте кривые во всех случаях допускают разложение на восемь стандартных контуров, расположенных симметрично относительно общего центра. При этом два дублета обнаружили зависимость от ориентации кристалла, характерную

для двухспиновых систем с $R(\text{H}\dots\text{H}) = 1,60 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Таким образом, подтверждено наличие двух молекул кристаллизационной воды; их межпротонные векторы оказались лежащими в плоскости bc под углом $93 \pm 4^\circ$ друг к другу (из симметрии кристалла следует, что биссектриса этого угла совпадает с осью c).

Определение положения остальных протонов представляет собой более трудную задачу. Из четырех стандартных контуров, приходящихся на их долю, два контура при всех ориентациях находятся в центре, совпадая между собой. Это значит, что два атома водорода в молекуле занимают изолированные одиночные положения. Два последних контура характерны для двухспиновой системы с $R(\text{H}\dots\text{H})$, значительно превышающим $1,60 \text{ \AA}$ *). Привлекая рентгеноструктурные данные и соображения о возможном расположении водородных связей, авторам удалось построить модель структуры, изображенную на рис. 7. Эта модель представляется достаточно обоснованной, хотя и не все ее детали установлены одинаково надежно**).

Анализ формы линии ЯМР монокристалла, содержащего попарно сближенные ядра, но имеющего значительное число (более четырех) различных ориентаций этих пар, обычно весьма затруднен в связи с плохой разрешенностью спектров. Однако Лешэ⁸⁷ удалось произвести расшифровку спектра протонного резонанса в сегнетовой соли ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), элементарная ячейка которой содержит 16 различных ориентаций молекул кристаллизационной воды (при этом лишь четыре ориентации являются независимыми, а остальные по-

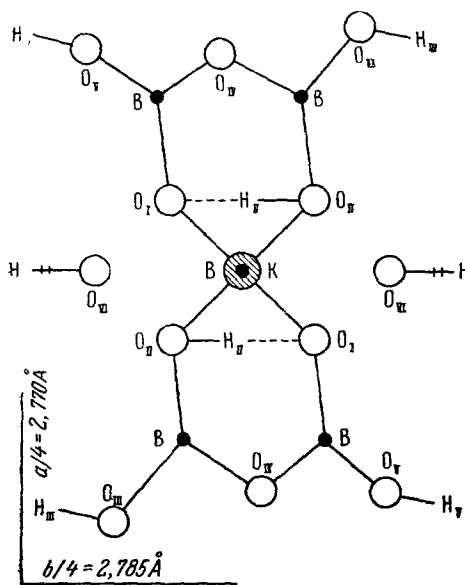


Рис. 7. Проекция структуры пентабората калия на плоскость ab по данным¹²⁶.

Более подробный рисунок, показывающий расположение атомов калия, бора, кислорода в элементарной ячейке см. в работе¹⁴⁹.

лучаются из них применением операций симметрии кристалла). Был исследован контур линии ЯМР трех монокристаллов, вырезанных вдоль различных, взаимно-перпендикулярных осей (a , b , c). Для каждого среза контур линии ЯМР снимался при изменении ориентации монокристалла от 0 до 180° через 20° , т. е. всего было снято 30 различных ориентаций.

*) Подобный анализ экспериментальных данных вообще может оказаться неоднозначным. Однако в данном случае рассмотрение лишь одиночных атомов и двухспиновых систем представляется оправданным, так как средняя плотность расположения магнитных ядер в структуре невысока, а наличие трехспиновых или еще более сложных систем исключено в работе¹²⁹.

**) Следуя статье¹²⁶, выше мы не касались того существенного обстоятельства, что для минимальной элементарной ячейки кристалла нужна не одна, а две формулы $\text{K}(\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (т. е. не две, а четыре молекулы кристаллизационной воды и т. д.). Однако рассмотрение симметрии кристалла показывает, что при расположении межпротонных векторов молекул H_2O в плоскости bc их ориентации должны быть попарно одинаковы. Для двух других двухспиновых систем (H_{II} на рис. 7) модель¹²⁶ дает несколько различные ориентации, однако это различие принципиально не может быть обнаружено при вращении кристалла только вокруг оси a . Что касается одиночных протонов, то на их спектре удвоение формулы, конечно, никак не сказывается.

В большинстве случаев контур линии получился не разрешенным; однако на отдельных спектрах наряду с центральной широкой линией на краях наблюдались компоненты дублета, позволившие определить ориентацию одной молекулы воды. Ориентации еще трех молекул сразу же были найдены из соображений симметрии. Далее из всех экспериментальных кривых были вычтены расчетным путем четыре дублета, обусловленные упомянутыми выше молекулами. При этом расщепление дублета подсчитывалось по формуле (8), а контуры отдельных компонент предполагались одинаковыми и не зависящими от ориентации кристалла.

Кривые, полученные после вычитания, снова обнаружили структуру, которая позволила сделать дальнейшие выводы относительно ориентаций линий Н...Н в элементарной ячейке. После двукратного применения описанной процедуры Лешё определил направления всех 16 межпротонных векторов. Автором было указано, что если вырезы монокристалла сделать иным способом, то можно получить сначала другой дублет, т. е. осуществить частичную проверку результатов без применения вычитания контуров.

В недавно опубликованной работе³¹ выполнено измерение вторых моментов протонного резонанса в кристаллах сегнетовой соли при различных ориентациях. Результаты Лешё в основных чертах подтверждены (однако уточненные положения протонов авторами пока не опубликованы). Вместе с тем структуры, предложенные на основании исследования поляризации в инфракрасных спектрах²⁵ и нейтронной дифракции¹²², оказались недостоверными.

Еще один интересный пример анализа сложного спектра ЯМР представляет исследование монокристалла $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ⁶³. Авторы детально изучили анизотропию мультиплетного спектра и определили ориентации восьми различных по направлению межпротонных векторов, попарно связанных плоскостью симметрии кристалла.

Изучение формы линии ЯМР в кристаллогидратах некоторых кислот (резонанс на ядрах Н¹) показало, что в этих соединениях возможно наличие либо молекул воды, либо ионов оксония*). Отличие формы линии для двухспиновой системы от случая системы из трех ядер позволяет сделать выбор между двумя упомянутыми конфигурациями**).

При исследовании спектра ЯМР Н¹ в монокристаллах $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) и $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II)^{69,70,71} была обнаружена форма контура, не соответствующая двухспиновой системе. В связи с этим авторы предприняли расчет спектра четырехспиновой системы, которую образуют две молекулы воды с параллельными направлениями Н...Н (параллельность следует из симметрии решетки). Построенные в результате расчета контуры линий для различных ориентаций монокристалла хорошо совпали с экспериментальными кривыми. Внутримолекулярные расстояния Н...Н получились равными 1,607 Å в (I) и 1,620 Å в (II). Расстояния между Н...Н-линиями соседних молекул воды составляют 3,60 и 3,90 Å соответственно. Интерпретация спектров ЯМР позволила причислить оба кристалла к одной пространственной группе (V_h^n), тогда как более ранние рентгеноструктурные исследования относили (II) к группе V_h^{16} .

*) Ионы оксония обнаружены в $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁹, $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹²⁹, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{76,77,78,112}, $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹¹², $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹¹². С другой стороны, в $\text{K}(\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{126,129}, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{112,72}, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁸, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁷⁵ структура кристалла содержит молекулы кристаллизационной воды.

**) Возможность образования ионов оксония в твердых гидратах сильных кислот отмечалась многими авторами (см., например, ^{140,54,66}), однако метод ЯМР дает наиболее надежную информацию об этих ионах.

в) Изучение водородной связи в кристаллах. При изучении природы и свойств водородной связи значительный интерес представляет определение положения водорода между атомами, охваченными связью. Для этой цели наряду с методом нейтронной дифракции нередко используются спектры ЯМР в кристаллах.

К сожалению, применение метода ЯМР к наиболее распространенному и важному случаю связей $O-H\cdots O$ наталкивается на некоторые трудности. Поскольку основной изотоп кислорода O^{16} не имеет ядерного магнитного момента, расстояние $R(O-H)$ не может быть определено непосредственно. Обычно измеряются те или иные межпротонные расстояния,

после чего $R(O-H)$ вычисляется с использованием имеющихся сведений о структуре кристалла; однако подобные расчеты часто не дают однозначных результатов, что заставляет вводить дополнительные предположения. Например, в кристаллогидратах непосредственно определяется длина и направление вектора $R(H\cdots H)$ для молекулы H_2O . Чтобы вычислить из этих данных $R(O-H)$, необходимо знать угол HOH . Его или постулируют (принимая стандартные значения $105-108^\circ$), или пытаются определить с помощью не всегда обоснованного предположения о локализации протонов на линиях $O\cdots O$.

Интересным примером определения положений протонов на водородных связях $O-H\cdots O$ является исследование ЯМР H^1 в монокристалле дигидрата щавелевой кислоты⁷². Наблюдалась тонкая структура спектра ЯМР, характерная для трехспиновой системы со следующими межпротонными расстояниями: $R(H_1\cdots H_2)=1,65 \text{ \AA}$, $R(H_1\cdots H_3)=1,92 \text{ \AA}$, $R(H_2\cdots H_3)=2,30 \text{ \AA}$; была определена также ориентация треугольника относительно кристаллографических осей. Сопоставление с рентгено-

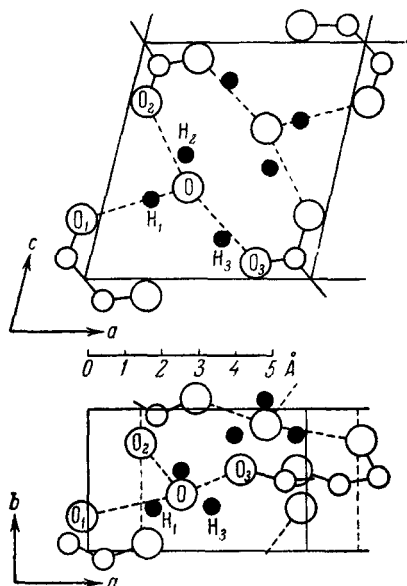


Рис. 8. Половина элементарной ячейки дигидрата щавелевой кислоты (вторая половина ячейки достраивается в направлении оси a).

Положение протонов — по данным работы⁷².

ноструктурными данными позволяет сделать вывод, что H_1 и H_2 являются протонами молекулы кристаллизационной воды, а H_3 — кислотным протоном. В положениях атомов водорода остается некоторая неопределенность, связанная с тем обстоятельством, что небольшие смещения треугольников $H_1H_2H_3$ (без изменения их ориентаций) практически не влияют на спектр. Если, однако, предположить для молекулы H_2O обычную конфигурацию, то получится структура, изображенная на рис. 8.

Интересным результатом этой работы является то обстоятельство, что две из трех водородных связей характеризуются углами $O-H\cdots O$, сильно отличающимися от 180° . Отметим, что изогнутая водородная связь обнаружена также в H_3BO_3 ⁸⁵. В этом случае $\angle BOH$ был определен из второго момента в порошкообразном образце и оказался равным $96 \pm 2^\circ$. $\angle O-H\cdots O$ не приводится, но измерение по имеющемуся в статье чертежу дает величину около 150° .

В той же работе⁸⁵ исследован ЯМР протонов в $KHCO_3$. Ионы HCO_3^- в этом веществе образуют димеры за счет прочных водородных связей

с $R(\text{O}—\text{H} \dots \text{O}) = 2,61 \text{ \AA}$. Измерение второго момента в порошке позволило определить $R(\text{H} \dots \text{H})$ для димера ($2,27 \pm 0,03 \text{ \AA}$). Довольно грубое определение ориентации межпротонного вектора по спектру монокристалла привело к значению $R(\text{O}—\text{H}) \approx 1,2 \text{ \AA}$, хотя даже значение $1,3 \text{ \AA}$, соответствующее симметричной связи, осталось не полностью исключенным.

В работе² нами была предпринята попытка выяснить положение водорода на связи $\text{O}—\text{H} \dots \text{O}$ в диаспоре (HAlO_2)*. Для этого по формуле (26) была рассчитана величина $\overline{\Delta H^2}$ резонанса H^1 для двух случаев: а) водород расположен точно посередине между упомянутыми атомами кислорода и б) расстояние $\text{O}—\text{H}$ равно $1,00 \text{ \AA}$. Было получено $7,35$ и $9,85 \text{ гс}^2$ соответственно. Приведенные теоретические цифры, а также лежащее между ними экспериментальное значение $\overline{\Delta H^2} = 9,11 \pm 0,7 \text{ гс}^2$ позволяют оценить расстояние $R(\text{O}—\text{H})$ из данных по ЯМР. Из соображений симметрии нетрудно видеть, что случай а) соответствует экстремуму (минимуму) функции $\overline{\Delta H^2} = f[R(\text{O}—\text{H})]$. Поэтому при интерполяции была использована аппроксимация этой функции параболой $\overline{\Delta H^2} = A[1,34 - R(\text{O}—\text{H})]^2 + B$ с соответствующими значениями констант A и B . Было получено $R(\text{O}—\text{H}) = 1,05 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Сравнительно большая погрешность связана с равномерностью расположения магнитных ядер в решетке кристалла, что приводит к ослаблению зависимости $\overline{\Delta H^2}$ от $R(\text{O}—\text{H})$ в результате компенсации изменений отдельных слагаемых второго момента. Отметим, что эмпирическая зависимость между $R(\text{O}—\text{H})$ и $R(\text{O}—\text{H} \dots \text{O})$ ^{24, 27} при $R(\text{O}—\text{H} \dots \text{O}) = 2,68 \text{ \AA}$ дает $R(\text{O}—\text{H}) = 1,00 \div 1,05 \text{ \AA}$.

В работе¹⁴¹ исследовались соединения KHF_2 , NaHF_2 , содержащие трехспиновую систему (ион HF_2^-) и интересные тем, что водородная связь $\text{F}—\text{H} \dots \text{F}$ имеет «аномальную» длину $2,26 \text{ \AA}$. Относительно положения водорода в ионе HF_2^- ранее существовали различные мнения; некоторые авторы^{53, 79} по аналогии с другими веществами предполагали несимметричную структуру, в которой протон расположен ближе к одному ядру F^{19} , чем к другому. Однако эта модель приводит к очень большим теоретическим значениям второго момента ($\geq 200 \text{ гс}^2$), тогда как полученная на опыте величина $\overline{\Delta H^2} = 93 \pm 4 \text{ гс}^2$ убедительно свидетельствует в пользу симметричного расположения (отклонения атома H от центра не превышают $0,06 \text{ \AA}$). В работе¹²³ авторы осуществили аналогичные измерения вторых моментов в NH_4HF_2 ; в этом соединении связь $\text{F}—\text{H} \dots \text{F}$ несколько длиннее ($2,36 \text{ \AA}$), однако данные ЯМР, и здесь свидетельствуют в пользу симметричной конфигурации.

Дили и Ричардс⁴¹ произвели измерение $\overline{\Delta H^2}$ ЯМР H^1 и F^{19} в поликристаллическом гидрозинфториде ($\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$) при температурах 20 и 90°K (координаты атомов азота и фтора были определены ранее в работе⁸²; структура содержит водородные связи $\text{N}—\text{H} \dots \text{F}$ длиной $2,62 \pm 0,02 \text{ \AA}$). Авторы произвели расчет второго момента резонанса H^1 как функции положения водорода. При этом водородные связи предполагались прямолинейными; межмолекулярная доля $\overline{\Delta H^2}$ вычислялась на основании данных⁸².

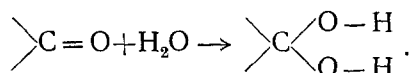
*) В рентгеноструктурной работе⁴⁷ была определена пространственная группа кристалла (V_h^{16}) и координаты атомов Al^{27} и O^{16} . На основании этих данных в работе¹⁴² предложена структурная модель, включающая расположение водородных связей. Расстояние между соответствующими атомами кислорода согласно¹⁴² равно $2,71 \text{ \AA}$, однако расчет с использованием координат атомов, приведенных в работе⁴⁷ дает $R(\text{O}—\text{H} \dots \text{O}) = 2,68 \text{ \AA}$.

Аналогичные вычисления производились для $\overline{\Delta H^2}$ F¹⁹ при различных Н...F-расстояниях. Экспериментальные результаты наилучшим образом объясняются при Н—Н-расстоянии $1,07_5 \pm 0,02$ Å и Н...F— $1,54_2 \pm 0,01$ Å. Сумма этих значений $2,61_7 \pm 0,03$ Å хорошо согласуется с расстоянием Н...F, полученным в работе ⁸² *).

В работе ^{81, 96} производилось измерение ширины линии и второго момента резонанса Н¹ в ряде кристаллов, содержащих группы NH₂. Основной задачей этих исследований было установить корреляцию между Н—Н- и Н...О-расстояниями для водородной связи Н—Н...О. Вариации этого расстояния сравнимы с ошибками измерения методом ЯМР, но тем не менее удается вывести полуэмпирическую зависимость Н—Н-расстояния от длины связи Н—Н...О ⁹⁶.

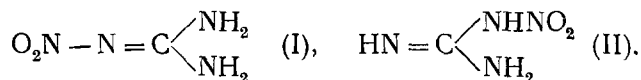
г) Выбор между различными моделями. В ряде случаев метод ЯМР был применен не для определения тех или иных структурных параметров, а для выбора между различными моделями структуры, качественно отличающимися друг от друга (по существу к этому типу исследований относится рассмотренное выше определение наличия молекул Н₂О или ионов Н₃О⁺ в решетках кристаллогидратов).

Измерение второго момента ЯМР протонов нередко позволяет ответить на вопрос, является данное вещество кристаллогидратом или нет; при этом во многих случаях даже не требуется каких-либо сведений о структуре кристалла. Минимальный второй момент молекулы воды (при расстоянии Н...Н порядка 1,65 Å) превышает 15 гс². Естественно, что $\overline{\Delta H^2}$ протонного резонанса в веществе, содержащем водород только в молекулах Н₂О, должен быть несколько больше приведенной цифры. Как уже упоминалось, при измерении второго момента в диаспоре нами было получено 9,11 гс². Последнее обстоятельство позволяет лишний раз подтвердить высказанную в работе ³⁶ точку зрения, согласно которой диаспора не является кристаллогидратом. ЯМР в Na₂CO(COO)₂·Н₂О и хлоралгидрате ²⁹ также был использован для уточнения структурных формул. В обоих случаях показано отсутствие кристаллизационной воды в результате перехода к структуре, содержащей гидроксилы:



Другие примеры наличия или отсутствия молекул воды содержатся в табл. III (см. далее).

Исследование $\overline{\Delta H^2}$ и тонкой структуры линии ЯМР Н¹ в порошкообразном нитрогуанидине ¹¹³ позволило выбрать между двумя возможными структурными формулами молекулы:



Была подтверждена симметричная структура (I). $R(\text{H...H})$ в группе NH₂ равно $1,77_1 \pm 0,01_1$ Å.

Эндрю и Хиндмен ^{20, 21} исследовали анизотропию второго момента резонанса Н¹ в монокристалле мочевины, ОС(NH₂)₂. Из рентгеноструктурных данных было известно, что четыре атома (О, С, N) молекулы лежат

*) Следует отметить, что после уточнения поправок на тепловые колебания, выполненного в работе ⁶⁸, было получено $R(\text{N—H})=1,050 \pm 0,028$ Å. Поскольку в ⁶⁸ не приводится уточненного значения $R(\text{H...F})$, проверить согласие новых значений с рентгеноструктурными данными не представляется возможным.

в одной плоскости ¹⁴³, ¹³⁹. Положение протонов оставалось невыясненным, причем симметрия кристалла допускала две возможные конфигурации (линии Н...Н групп NH₂ лежат в той же плоскости или к ней перпендикулярны). Авторы произвели теоретический расчет величины второго момента в зависимости от ориентации монокристалла для двух упомянутых конфигураций. На рис. 9 представлены экспериментальные результаты и их сравнение с теорией; данные ЯМР позволяют с достоверностью утверждать, что молекула мочевины плоская (включая атомы водорода).

Такеда и Гутовский ¹³⁴ показали, что метод ЯМР в благоприятных случаях позволяет также исследовать явление поворотной изомерии в твердой фазе. Производилось измерение вторых моментов протонного

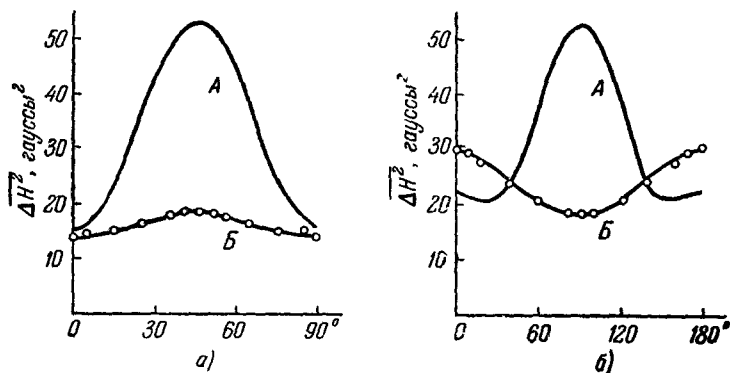


Рис. 9. Зависимость второго момента ЯМР протонов в монокристалле мочевины от ориентации ²¹.

а) Вращение кристалла вокруг [001]; б) — вокруг [110]. Кружки — экспериментальные значения, кривые А для неплоской модели, кривые Б — для плоской.

резонанса в CHCl₂CHCl₂ и CHBr₂CHBr₂ при температуре жидкого азота (поликристаллические образцы). Теоретический расчет был выполнен для *транс*- и *гаш*-форм. Межмолекулярная доля $\overline{\Delta H^2}$ в этих объектах велика (30 ÷ 60%), а структура кристаллов неизвестна. В связи с этим оценка межмолекулярной доли $\overline{\Delta H^2}$ производилась авторами приближенно, исходя из возможной упаковки молекул в решетке кристалла. Хотя вносимая такой оценкой погрешность значительна, она все же в несколько раз меньше ожидаемого различия вторых моментов для двух изомеров. В результате сравнения теоретических и экспериментальных значений $\overline{\Delta H^2}$ оказалось, что молекулы 1,1,2,2-тетрахлорэтана в твердом состоянии находятся в *гаш*-форме. Попытки приготовить *транс*-(CHCl₂)₂ остались безуспешными. Ширина сигнала ЯМР в этом соединении не меняется от -190°С до точки плавления.

Результаты для твердого тетрабромэтана зависят от способа кристаллизации образца: при монотонном охлаждении до -90°С из переохлажденной жидкости возникает *гаш*-форма. Если же кристаллизацию проводить при -45 ÷ -25°С из жидкости, предварительно переохлажденной до -65°С, то образуется *транс*-форма. При нагревании *транс*-формы CHBr₂CHBr₂ линия ЯМР до -20°С не меняется; при -20°С ширина линии возрастает в связи с частичным переходом образца в *гаш*-форму.

д) Исследование не вполне упорядоченных (статистических) структур. При изучении ЯМР в твердом

теле с не вполне упорядоченной структурой получение подробных сведений о расположении ядер весьма затруднительно. Однако могут быть определены те или иные усредненные величины, зависящие от характера неупорядоченности.

В работах ⁶ и ² (см. также ³) нами были опубликованы результаты исследования пяти различных образцов монофторида углерода (продукт фторизации графита). Впервые это вещество было синтезировано Руффом и Бретшнейдером в 1934 г. ¹¹⁸. Процесс фторизации графита протекает по-разному в зависимости от температуры и давления и в пределе дает соединение $(CF)_n$. Практически получались образцы до $(CF_{0,988})_n$ ¹¹⁷. В работе ¹¹⁸ на основании не вполне достаточных рентгенографических данных была предложена возможная структурная модель монофторида углерода, впоследствии, однако, отвергнутая. В 1947 г. было выполнено новое рентгенографическое исследование ¹¹⁷ и построена модель, не противоречащая экспериментальным фактам. Согласно работе ¹¹⁷, фтор присоединяется к углероду ковалентными химическими связями. Слоистое расположение атомов углерода сохраняется, но связи в пределах слоя становятся одиночными, вследствие чего углы между ними приближаются к тетраэдрическим («гофрированные» слои атомов С). Для связи С—F принято расстояние 1,4 Å, а для С—С—1,54 Å. Отметим, что в более поздней работе ¹⁰² авторы пришли в общем к аналогичным выводам о кристаллической структуре $(CF)_n$.

Нами был подсчитан второй момент линии ЯМР F^{19} для модели ¹¹⁷ в предположении полной фторизации, т. е. химической формулы $(CF)_n$. Расчет проводился с точностью порядка 0,5 %, а поэтому конкретное расположение атомов вокруг данного ядра учитывалось в сфере радиуса 7,5 Å; за пределами указанной сферы сумма в формуле Ван-Флека заменялась интегралом. Было получено $\overline{\Delta H^2} = 9,25 \text{ гс}^2$. При неполной фторизации, т. е. при составе $(CF_x)_n (x < 1)$, как нетрудно видеть, величина второго момента может лежать в следующих пределах:

$$9,25x \leq \overline{\Delta H^2} \leq 9,25. \quad (38)$$

Нижний предел имеет место в случае вполне хаотического расположения вакантных (не занятых атомами F) мест; верхний — при чередовании сравнительно больших (десятки Å) полностью фторированных областей с нефторированными (т. е. сохранившими графитную структуру) областями.

Полученные нами экспериментальные результаты и их сравнение с теорией приведены в табл. II.

Таблица II

№ образца	Степень фторизации x	$\overline{\Delta H^2}_{\text{эксп}}$ в гс^2	$\overline{\Delta H^2}$ -теоретические пределы в гс^2
1	0,966	$9,08 \pm 0,35$	$8,94 \div 9,25$
2	0,874	$8,37 \pm 0,40$	$8,08 \div 9,25$
3	0,779	$7,76 \pm 0,35$	$7,20 \div 9,25$
4	1,0	$8,37 \pm 0,40$	9,25
5	1,0	$6,34 \pm 0,50$	9,25

Второй момент вычислялся после усреднения не менее трех экспериментальных кривых; вводилась поправка на конечность амплитуды модуляции и учитывалось влияние постоянной времени фазового детектора.

Как видно из данных для образца № 1, расхождение между $\overline{\Delta H}_{\text{эксп}}^2$ и возможными теоретическими значениями лежит в пределах ошибок. Таким образом, модель¹¹⁷ не противоречит данным, полученным из спектра ЯМР*). Теоретические пределы для $\overline{\Delta H}^2$ в этом случае очень узки, и сделать какие-либо заключения относительно характера распределения немногочисленных вакантных мест не представляется возможным.

Для образцов № 2 и 3, обладающих неполной фторизацией, наблюдаемая величина второго момента лежит между теоретическими пределами (несколько ближе к нижнему пределу). Поэтому можно сделать вывод, что распределение атомов по своему характеру является промежуточным между двумя крайними случаями, указанными выше. При этом, по-видимому, представление о хаотическом распределении вакантных мест ближе соответствует действительности, чем предположение о наличии фторированных и нефторированных областей большого размера.

Полностью фторированные образцы № 4 и 5 обнаруживают аномалию, особенно резко выраженную в последнем случае. Подобное отклонение экспериментального второго момента от теоретических пределов указывает, по-видимому, на отличие кристаллической структуры образца № 5 от модели¹¹⁷, использованной нами при объяснении результатов для первых трех образцов.

Другим примером кристалла, в котором возможно исследование подобного рода, является топаз. Как известно, в структуре присутствуют атомы фтора и гидроксильные группы, изоморфно замещающие друг друга. Исследование сигналов ЯМР H^1 и F^{19} позволяет определить соотношение между ними, не разрушая кристалла³. Измерения вторых моментов обоих резонансов должно в благоприятных случаях дать сведения о характере распределения атомов F и групп OH (хаотичное расположение или наличие областей с преимущественным содержанием заместителей одного типа). Поскольку магнитные моменты ядер H^1 и F^{19} близки между собой, исследование должно базироваться в основном на том обстоятельстве, что диполь-дипольные взаимодействия для ядер разных типов менее эффективны, чем для ядер одного типа (коэффициенты 3/5 и 4/15 в формуле Ван-Флека).

В связи с исследованием не вполне упорядоченных кристаллических структур заслуживает краткого упоминания работа Ричардса и Иорка¹¹⁵, определивших отношение числа протонов в ароматических и алифатических группах для ряда образцов углей (подробное изложение этой интересной работы здесь вряд ли уместно, поскольку угли относятся к объектам, вообще не имеющим кристаллической структуры). Разрабатывая методику подобных исследований, авторы измерили вторые моменты протонного резонанса для 17 индивидуальных углеводородов и двух смесей известного состава. Анализ полученных данных показал, что для этого класса веществ значения $\overline{\Delta H}^2$ могут быть предсказаны с хорошей точностью на основании несложной аддитивной схемы. Решение обратной задачи (нахождение распределения протонов между различными группами на основании измеренного второго момента) не является однозначным. Однако, привлекая некоторые дополнительные соображения, авторам удалось получить оценки отношения числа протонов в ароматических и алифатических группах, находящиеся в хорошем согласии с данными других методов.

*) Для сравнения можно указать, что модель¹¹⁸ приводит к $\overline{\Delta H}^2 \sim 2 \text{ гс}^2$, что находится в несприимом противоречии с приведенными выше экспериментальными данными.

Т а б л и ц а III

В настоящей таблице приведены вещества, для которых с помощью метода ядерного магнитного резонанса были определены те или иные структурные параметры. Написание формул и расположение веществ соответствует принятому в Chemical Abstracts. Во многих случаях приводится также второе, более привычное написание химической формулы. В таблицу не включены кристаллы, информация о которых ограничена обнаружением и исследованием молекулярной подвижности или измерением величины второго момента (без дальнейшей интерпретации). Используются следующие сокращения: ТС — тонкая структура линий ЯМР, М — молекулярная подвижность, Т — текст. Последнее означает, что данный объект с той или иной степенью подробности был рассмотрен в тексте обзора (в основном это относится к § 4).

Вещество	Литература	Аннотация
1. $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$	30	Подтверждение, что данное вещество не является кристаллогидратом.
2. $\text{AlHO}_2(\gamma)$, AlOOH	83	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. Подтверждена структура ⁹⁵ . Уточнить положение протонов не удалось.
3. AlHO_2 , HAlO_2	2	Т
4. $\text{AlH}_3\text{O}_3(\alpha \text{ и } \gamma)$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\alpha \text{ и } \gamma)$	83	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке для двух модификаций: байерита (α) и гидраргиллита (γ). Структура, предложенная ранее для (γ) ⁹⁴ , подтверждена, а предложенная для (α) ¹⁴⁸ отвергнута.
5. $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50	$\overline{\Delta H^2}$ и ТС в поликристалле. При медленном охлаждении получается неионизованная форма $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $R(\text{H} \dots \text{H}) = 1,62 \text{ \AA}$ и $R(\text{B} - \text{F}) \approx 1,39 \text{ \AA}$. При быстром замораживании, по-видимому, в структуре частично присутствуют ионы $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}]^-$ и $[\text{H}_3\text{O}]^+$.
6. $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	$\overline{\Delta H^2}$ и ТС в поликристалле. При медленном охлаждении получается неионизованная форма $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $R(\text{H} \dots \text{H}) = 1,54 \text{ \AA}$ (среднее для двух, по-видимому, неэквивалентных молекул воды). С привлечением данных по $\text{BF}_3 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ получено $R(\text{B} - \text{F}) = 1,38 \text{ \AA}$. При быстром замораживании в структуре, по-видимому, остаются ионы $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}]^-$ и $[\text{H}_3\text{O}]^+$.
7. BF_4Rb , RbBF_4	103	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. $R(\text{B} - \text{F})$ в тетраэдрическом ионе BF_4^- равно $1,43 \pm 0,03 \text{ \AA}$.
8. BH_3O_3 , H_3BO_3	85	Т
9. BH_4K , KBH_4	49	М. $\overline{\Delta H^2}$ в порошке. Определено $R(\text{B} - \text{H})$ в ионе BH_4^- ($1,255 \pm 0,02 \text{ \AA}$).
10. BH_4Na , NaBH_4	49	М. $\overline{\Delta H^2}$ в порошке. Определено $R(\text{B} - \text{H})$ в ионе BH_4^- ($1,255 \pm 0,02 \text{ \AA}$).

Продолжение

Вещество	Литература	Аннотация
11. BH_4Rb , RbBH_4	49	М. $\overline{\Delta H^2}$ в порошке. Определено $R(\text{B}-\text{H})$ в ионе BH_4^- ($1,255 \pm 0,02 \text{ \AA}$).
12. $\text{B}_5\text{H}_4\text{K O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}(\text{H}_4\text{B}_5\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126, 129	Т
13. $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	92	ТС в монокристалле. Определены ориентации межпротонных векторов (все они одинаковы) и $R(\text{H} \dots \text{H}) = 1,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$. В структуре имеет место водородная связь $\text{O}-\text{H} \dots \text{Br}$.
14. $\text{BaBr}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	128	ТС в монокристалле. $R(\text{H} \dots \text{H})$ в воде равно $1,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Определена ориентация единственного в элементарной ячейке межпротонного вектора.
15. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	127	ТС в монокристалле (вращение вокруг осей a и c). $R(\text{H} \dots \text{H}) = 1,57 \div 1,59 \text{ \AA}$; определены ориентации четырех межпротонных векторов. Указаны вероятные положения атомов H (в структуре имеют место водородные связи $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ и $\text{O}-\text{H} \dots \text{Cl}$).
16. $\text{BaCl}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	132, 128	ТС в монокристалле. Определена ориентация межпротонных векторов и $R(\text{H} \dots \text{H}) = 1,56 \text{ \AA}$. В работе ¹²⁸ результаты ¹³² подверглись проверке. В пределах ошибок опыта получено согласие.
17. BrH_4N , NH_4Br	56, 60	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. $R(\text{N}-\text{H})$ в ионе NH_4^+ равно $1,025 \pm 0,005 \text{ \AA}$. В работе ⁶⁰ $\overline{\Delta H^2}$ в порошке. После внесения поправки на вращательные качания $R(\text{N}-\text{H}) = 1,031 \pm 0,004 \text{ \AA}$.
18. BrH_4P , PH_4Br	108	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. Экспериментальные данные не противоречат значению $R(\text{P}-\text{H}) = 1,42 \text{ \AA}$, полученному для PH_4J .
19. $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$, $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{Br}$	61	М. $\overline{\Delta H^2}$ в поликристалле. Молекулы исключительно или преимущественно в <i>транс</i> -форме.
20. $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{Cl}$	61	М. $\overline{\Delta H^2}$ в поликристалле. Молекулы исключительно или преимущественно в <i>транс</i> -форме.
21. $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$	61	М. $\overline{\Delta H^2}$ в поликристалле. Молекулы исключительно или преимущественно в <i>гош</i> -форме.

Продолжение

Вещество	Литература	Аннотация
22. CF_x , $x \leq 1$	2, 3, 6	T
23. KHCO_3 , KHC_2O_4	85	T
24. CH_3NO , HCONH_2	81, 96	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. N—H-расстояние $1,036 \pm 0,025 \text{ \AA}$ (в предположении, что $\angle \text{HNH} = 120^\circ$). См. § 4.
25. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$	20, 21, 84, 144	20, 21: T 81: $R(\text{N}—\text{H}) = 1,077 \pm 0,007 \text{ \AA}$. M. 144: $\overline{\Delta H^2}$ в монокристалле. $R(\text{N}—\text{H}) = 1,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$ при допущении $\angle \text{HNH} = 120^\circ$.
26. $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	45, 46	M. Температурная зависимость ширины линии ЯМР объясняется, если допустить вращение молекул с плоской или почти плоской конфигурацией вокруг связи C—S.
27. $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_2$, $\text{CN}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$	113	T
28. $\text{CH}_6\text{AlN}_3\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	89, 1	89: M. TC в монокристалле при различных ориентациях (вращение вокруг осей a и c). $R(\text{H} \dots \text{H}) = 1,63 \text{ \AA}$. Определена ориентация межпротонных векторов. Сделан вывод, что ионы Al^{3+} , по-видимому, лежат на осях C_3 . Указаны два возможных варианта расположения линий $\text{H} \dots \text{H}$ иона гуанидиния. 1: TC при вращении кристалла вокруг трех взаимно перпендикулярных осей. На основе сделанной ранее принципиальной расшифровки структуры кристалла ⁹ предложена модель расположения молекул воды вокруг ионов Al^{3+} . Сделан выбор между двумя вариантами расположения линий $\text{H} \dots \text{H}$ иона гуанидиния, предложенными в работе ⁸⁹ .
29. $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$, CCl_3COOH	55, 146, 147	В работе ⁵⁵ производилось исследование спектра ЯМР в порошке и монокристалле. Доказано существование димера $R(\text{H} \dots \text{H}) = 2,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Имеются две ориентации межпротонных векторов под углом $31^\circ 30'$ друг к другу. В работах ^{146, 147} при исследовании поликристалла получено $R(\text{H} \dots \text{H}) = 2,48 \pm 0,04 \text{ \AA}$.
30. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, $(\text{CHBr}_2)_2$	134	T

Продолжение

Вещество	Литература	Аннотация
31. $C_2H_2Cl_4$, $(CHCl_2)_2$	134	T
32. $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	72, 112	T
33. $C_2H_3Cl_3O_2$, $CH_2ClCOOH$	146	$\overline{\Delta H^2}$ в поликристалле. Методом ЯМР не удалось надежно показать образование димера.
34. $C_2H_3Cl_3O_2$, $CCl_3CH(OH)_2$	29	T
35. $C_2H_4Cl_2$, $(CH_2Cl)_2$	56	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. $R(H \dots H)$ в группе CH_2Cl равно $1,71 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Из этой цифры следует, что угол $H-C-H$ несколько меньше тетраэдрического.
36. $C_2H_4N_2O_2$, $NH_2 \cdot COCONH_2$	96	T. $\overline{\Delta H^2}$ в порошке. $N-H$ -расстояние равно $1,039 \pm 0,013 \text{ \AA}$ (в предположении, что $\angle HNH = 120^\circ$).
37. $C_2H_5NO_2$, NH_2CH_2COOH	81, 121	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. Показано, что структура ионная: $NH_3^+CH_2COO^- \cdot R(N-H) = 1,074 \pm 0,014 \text{ \AA}$ ⁸¹ .
38. $C_2H_6N_2O_4$, $N_2H_6C_2O_4$	107	$\overline{\Delta H^2}$ и анализ контура линии в порошке. Структура, по-видимому, состоит из ионов $N_2H_5^+$ и $HC_2O_4^-$.
39. $C_2H_{10}N_3O_4$, $(N_2H_5)_2C_2O_4$	107	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. Кристалл состоит из ионов $C_2O_4^{2-}$ и $N_2H_5^+$.
40. $C_4H_2FeO_4$, $H_2Fe(CO)_4$	28	Исследование $\overline{\Delta H^2}$ поликристалла при 20° K . Постулировано существование протонных пар, хотя тонкая структура и не была обнаружена; $R(H \dots H) = 1,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Сделан вывод, что протоны присоединены непосредственно к атому железа, причем $R(Fe-H)$ очень мало (порядка $1,1 \text{ \AA}$).
41. $C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	31, 67	T
42. $C_4H_4O_2$	48	Данные по ЯМР подтверждают структурную формулу $\begin{array}{c} CH_2 = C - CH_2 \\ \quad \\ O - C = O \end{array}$

Продолжение

Вещество	Литература	Аннотация
43. $C_4H_8Cl_4Pt_2$, ($C_2H_4PtCl_2$) ₂	111	$\overline{\Delta H^2}$ и ТС в порошке. Получены некоторые сведения о деформации молекулы C_2H_4 в кристалле.
44. $C_6H_3D_3$	19	Т
45. C_6H_5D	19	Т
46. C_6H_6	17, 19	Т
47. $C_6H_{12}N_4$, $N_4(CH_2)_6$	7, 144	144: $\overline{\Delta H^2}$ в порошке. При допущении $R(C-H) = 1,09 \div 1,10 \text{ \AA}$ угол HCH ожидается меньшим тетраэдрического. 7: $\overline{\Delta H^2}$ в порошке. Наилучшее совпадение экспериментального и теоретического значений второго момента при $R(C-H) = 1,10 \div 1,11 \text{ \AA}$ (угол HCH тетраэдрический).
48. $C_3Na_2O_5 \cdot H_2O$, $Na_2CO(COO)_2 \cdot H_2O$	29	Т
49. CaF_2	37, 101	Т
50. $CaHO_4P \cdot 2H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	75	$\overline{\Delta H^2}$ и ТС на монокристалле и с менее надежными результатами на порошке. Для кристаллизационной воды $R(H \dots H) = 1,59 \pm 0,03 \text{ \AA}$; определены ориентации межпротонных векторов по отношению к осям кристалла. Показано, что предлагавшиеся ранее положения кислотного протона ошибочны (даны более вероятные варианты).
51. $CaO_4S \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	98	Т
52. $Cd_3O_{12}S_3 \cdot 8H_2O$, $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	63	Т
53. $ClHO_4 \cdot H_2O$, $HClO_4 \cdot H_2O$	76, 77, 78 112	Т
54. ClH_4N , NH_4Cl	56, 60, 27	56: $\overline{\Delta H^2}$ в порошке. $R(N-H)$ в ионе NH_4^+ равно $1,025 \pm 0,005 \text{ \AA}$. 60: $\overline{\Delta H^2}$ в порошке. После внесения поправки на вращательные качания $R(N-H) = 1,038 \pm 0,004 \text{ \AA}$. 27: $\overline{\Delta H^2}$ в монокристалле. $R(N-H) = 1,032 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Продолжение

Вещество	Литература	Аннотация
55. $\text{Cl}_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73	ТС в монокристалле (вращение вокруг оси b) при комнатной температуре. Межпротонные векторы молекул H_2O лежат в плоскости ac и образуют углы $\pm (37,5 \pm 1,5^\circ)$ с осью a . $R(\text{H} \dots \text{H}) = 1,60 \text{ \AA}$. Отмечено расхождение с результатами работы ¹⁰⁴ , выполненной несколько иным методом при низких температурах.
56. $\text{Cl}_4\text{CuH}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73	ТС в монокристалле при вращении вокруг оси c . Межпротонные векторы молекул воды параллельны диагоналям основания тетрагональной ячейки. $R(\text{H} \dots \text{H}) = 1,59 \text{ \AA}$.
57. $\text{Cl}_4\text{CuK}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73	ТС в монокристалле при вращении вокруг оси c . Межпротонные векторы молекул воды параллельны диагоналям основания тетрагональной ячейки. $R(\text{H} \dots \text{H}) = 1,62 \text{ \AA}$.
58. $\text{Cl}_4\text{HgK}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	69, 70, 71, 125	Т
59. $\text{Cl}_4\text{K}_2\text{Sn} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	69, 70, 71, 125	Т
60. $\text{Cl}_6\text{H}_2\text{Pt} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	129	Т
61. $\text{Cu}_4\text{O}_{18}\text{Si}_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$, $(\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})_6$	133	ТС в монокристалле. Определены ориентации молекул кристаллизационной воды и межпротонное расстояние ($1,59 \text{ \AA}$).
62. FH_4N , NH_4F	43, 56	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. $R(\text{N} - \text{H})$ в ионе NH_4^+ равно $1,025 \pm 0,005 \text{ \AA}$. ⁴³ : $R(\text{N} - \text{H}) = 1,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$. ⁵⁶ : $R(\text{H} - \text{F}) = 1,64 \pm 0,02 \text{ \AA}$.
63. F_2HK , KHF_2	141	Т
64. F_2HNa , NaHF_2	141	Т
65. $\text{F}_2\text{H}_5\text{N}$, NH_4HF_2	123	Т
66. $\text{F}_2\text{H}_6\text{N}_2$, $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$	41	Т
67. F_6GeNa_2 , Na_2GeF_6	3, 7	М. $\overline{\Delta H^2}$ в порошке при комнатной температуре и при 160° K . Данные по ЯМР F^{19} не соответствуют структуре, предложенной в рентгенографических работах ³⁸ , ³⁹ .

Вещество	Литература	Аннотация
68. F_6K_2Ti , K_2TiF_6	67	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. $R(Ti-F)$ в ионе TiF_6^{--} равно $(1,916 \pm 0,02) \text{ \AA}$. Данные ЯМР не дают основания предполагать асимметрию иона, которая допускалась в рентгеноструктурной работе ¹²⁴ .
69. F_6Na_2Si , Na_2SiF_6	3, 7	М. $\overline{\Delta H^2}$ в порошке при комнатной температуре и при 160° K . Данные ЯМР F^{19} не соответствуют структуре, предложенной в рентгенографических работах ^{38, 39} .
70. F_6Na_2Ti , Na_2TiF_6	3, 7	М. $\overline{\Delta H^2}$ в порошке при комнатной температуре и при 160° K . Данные ЯМР F^{19} не соответствуют структуре, предложенной в рентгенографических работах ^{38, 39} .
71. $HNO_3 \cdot H_2O$	112	Т
72. H_2KN , KNH_2	51	$\overline{\Delta H^2}$ и ТС в порошке. $R(H...N)$ в ионе NH_2^- равно $1,63 \pm 0,03 \text{ \AA}$, откуда следует, что угол NNH , по-видимому, лежит в интервале $103 \div 109^\circ$.
73. H_2MgO_2 , $Mg(OH)_2$	44	$\overline{\Delta H^2}$ в монокристалле. Форма контура линии поглощения для различных ориентаций обнаруживает 60° -ю периодичность, что подтверждает ожидаемое гексагональное расположение протонов. Определен параметр $q = 0,69 \pm 0,02 \text{ \AA}$, характеризующий расстояние между плоскостями, содержащими атомы водорода.
74. H_2MoO_4 , $MoO_3 \cdot H_2O$	88	$\overline{\Delta H^2}$ и ТС в порошке. Установлено, что вещество является кристаллогидратом.
75. H_2O	84	М. $\overline{\Delta H^2}$ в поликристалле при 90° K . Сопоставление с данными нейтронной дифракции приводит к значениям $R(O-H) = 1,01 \text{ \AA}$ и $\angle NOH = 104,5^\circ$.
76. $H_2O_4S \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$		Т
77. $H_2O_4S \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	129	Анализ контура линии в порошке. Возможны структуры: $(H_3O)_2SO_4$ или $(H_3O)HSO_4 \cdot H_2O$. Первая более вероятна.
78. $H_2O_4Se \cdot H_2O$, $H_2SeO_4 \cdot H_2O$	129	Т

Продолжение

Вещество	Литература	Аннотация
79. $\text{H}_3\text{NO}_3\text{S}$	52	Методом ЯМР установлена структура $\text{NH}_3^+\text{SO}_3^-$.
80. $\text{H}_3\text{NO}_4\text{S}$, NH_3OSO_3	114	$\overline{\Delta H^2}$ и ТС в поликристалле при 20, 90 и 293° К. Подтверждена структура $\text{H}_3\text{NO}\cdot\text{SO}_3$; $R(\text{H}\dots\text{H})=1,72\pm0,03 \text{ \AA}$.
81. H_4JP , PH_4J	108	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. $R(\text{P}-\text{H})$ в ионе PH_4^+ равно $1,42\pm0,02 \text{ \AA}$.
82. H_4MoO_5 , $\text{MoO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	88	$\overline{\Delta H^2}$ и ТС в порошке. Установлено, что вещество является кристаллогидратом. $R(\text{H}\dots\text{H})$ после внесения поправок на нулевые колебания оказалось равным $1,56\pm0,03 \text{ \AA}$.
83. $\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$, $\text{N}_2\text{H}_6(\text{NO}_3)_2$	107	$\overline{\Delta H^2}$, а также анализ контура линии в поликристалле. Структура содержит ионы N_2H_6^+ с $R(\text{H}\dots\text{H})=1,71\pm0,015 \text{ \AA}$.
84. $\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	107	$\overline{\Delta H^2}$, а также анализ контура линии в поликристалле. Структура содержит ионы N_2H_6^+ с $R(\text{H}\dots\text{H})=1,71\pm0,015 \text{ \AA}$.
85. $\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$, $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{SO}_4$	107	$\overline{\Delta H^2}$ в порошке. Кристалл состоит из ионов SO_4^{2-} и N_2H_6^+ ; для последних приведена возможная структура.
86. $\text{H}_{11}\text{JN}_2\text{O}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$	30	Подтверждение, что данное вещество не является кристаллогидратом.
87. $\text{Li}_2\text{O}_4\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_4\text{O}$	99, 130, 131, 64, 93	99: ТС в монокристалле. Определены две ориентации межпротонных векторов, лежащие приблизительно в плоскости [100] и образующие углы около $\pm 45^\circ$ с осью c . Это указало на неточность сделанного ранее рентгеноструктурного определения ¹⁵⁰ , что затем было подтверждено повторным рентгеновским исследованием ⁸⁶ . 130, 131: $\overline{\Delta H^2}$ в монокристалле и порошке, ТС в монокристалле (вращение вокруг оси b). $R(\text{H}\dots\text{H})=1,57 \text{ \AA}$; межпротонные векторы составляют угол $46\pm 2^\circ$ с осью b . 64: То же. $R(\text{H}-\text{H})=1,59 \text{ \AA}$. Один межпротонный вектор образует с положительными направлениями осей a , b , c углы $\alpha_0=92,5^\circ$, $\beta_0=51^\circ$, $\gamma_0=52^\circ$; второй может быть получен из первого поворотом на 180° вокруг оси b . 93: ТС в монокристалле (вращение вокруг осей a , b , c , а также вокруг направления одного из межпротонных векторов). Отмечены трудно объясняемые аномалии в величинах дублетного расщепления (отклонения от теории Пейка ⁸⁸). Приведенные в статье данные об ориентациях межпротонных векторов не вполне согласуются с симметрией C_2^2 , определенной рентгенографическими методами ⁸⁶ .

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Александров, А. Г. Лундин, Г. М. Михайлов, Кристаллография 5, 84 (1960).
2. Н. М. Александров, Вестник ЛГУ, № 22, 24 (1959).
3. Н. М. Александров, Диссертация (ЛГУ, 1960).
4. Н. М. Александров, В. В. Москалев, Вестник ЛГУ, № 16, 14 (1958).
5. Н. М. Александров, В. В. Москалев, Вестник ЛГУ, № 10, 55 (1960).
6. Н. М. Александров, Ф. И. Скрипов, Вестник ЛГУ, № 4, 59 (1959).
7. Н. М. Александров, Ф. И. Скрипов, Парамагнитный резонанс. Доклады на совещании по парамагнитному резонансу, Изд. Казанского ун-та, 1960, стр. 176—178.
8. И. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Изв. вузов (Радиофизика) 1, № 4, 69 (1958).
9. Л. А. Варфоломеева, Г. С. Жданов, М. М. Уманский, Кристаллография 3, 368 (1958).
10. М. И. Конторович, Операционное исчисление и нестационарные явления в электрических цепях, М., Физматгиз, 1959, стр. 110.
11. В. В. Леманов, ПТЭ, № 1, 126 (1961).
12. А. Г. Лундин, Г. М. Михайлов, ПТЭ, № 2, 90 (1960).
13. Ю. П. Петров, Вестник ЛГУ, № 22, 123 (1960).
14. E. R. Andrew, J. Chem. Phys. 18, 607 (1950).
15. E. R. Andrew, Phys. Rev. 91, 425 (1953).
16. E. R. Andrew, R. Bersohn, J. Chem. Phys. 18, 159 (1950); Erratum 20, 924 (1950).
17. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Phys. Soc. A66, 415 (1953).
18. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc. A216, 398 (1953).
19. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc. A218, 537 (1953).
20. E. R. Andrew, D. Hyndman, Proc. Phys. Soc. A66, 1187 (1953).
21. E. R. Andrew, D. Hyndman, Disc. Farad. Soc. 19, 195 (1955).
22. E. R. Andrew, R. A. Newing, Proc. Phys. Soc. 72, 959 (1958).
23. E. R. Andrew, F. A. Rushworth, Proc. Phys. Soc. B65, 801 (1952).
24. M. Atoji, R. E. Rundle, J. Chem. Phys. 29, 1306 (1958).
25. A. N. Baker, D. S. Webber, J. Chem. Phys. 27, 689 (1957).
26. R. Bersohn, Phys. Rev. 87, 226 (1952).
27. R. Bersohn, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 22, 651 (1954).
28. E. O. Bishop, J. L. Down, P. R. Emtage, R. E. Richards, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., № 7—8, 2484 (1959).
29. E. O. Bishop, R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. 55, 1070 (1959).
30. R. Blinc, J. Chem. Phys. 31, 849 (1959).
31. R. Blinc, A. Prelesnik, J. Chem. Phys. 32, 387 (1960).
32. F. Bloch, Phys. Rev. 111, 841 (1958).
33. F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard, Phys. Rev. 69, 127 (1946).
34. N. Bloembergen, Phys. Rev. 104, 1542 (1956).
35. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev. 73, 679 (1948).
36. W. L. Bragg, Atomic structure of minerals, N. Y.—Lnd., 1937, стр. 111.
37. C. R. Bruce, Phys. Rev. 107, 43 (1957).
38. C. Cipriani, Rend. soc. miner. ital. 11, 58 (1955).
39. C. Cipriani, Periodico mineral. 24, 361 (1955).
40. W. R. Cook, H. Jaffe, Acta Crystallogr. 10, 705 (1957).
41. C. M. Deeley, R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. 50, 560 (1954).
42. S. S. Dharmatti, K. J. Sundara Rao, R. Vijayaraghavan, Nuovo cimento 11, 656 (1959).
43. L. E. Drain, Disc. Farad. Soc. 19, 200 (1955).
44. D. D. Elleman, D. Williams, J. Chem. Phys. 25, 742 (1956).
45. J. W. Emsley, J. A. S. Smith, Proc. Chem. Soc., 53 (1958).
46. J. W. Emsley, J. A. S. Smith, Arch. Sci. 12, Fascicule spéciale, 122 (1959).
47. F. J. Ewing, J. Chem. Phys. 3, 203 (1935).
48. P. T. Ford, R. E. Richards, Disc. Farad. Soc. 19, 193 (1955).
49. P. T. Ford, R. E. Richards, Disc. Farad. Soc. 19, 230 (1955).
50. P. T. Ford, R. E. Richards, J. Chem. Soc. 3870 (1956).
51. R. Freeman, R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. 52, 802 (1956).
52. S. Fujiwara, I. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Japan 31, 786 (1958).
53. G. Glockler, G. E. Evans, J. Chem. Phys. 10, 607 (1942).
54. D. R. Goddard, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 2560 (1950).
55. M. Goldman, J. Phys. Chem. Solids 7, 165 (1958).

56. H. S. Gutowsky, G. B. Kistiakowsky, G. E. Pake, E. M. Purcell, J. Chem. Phys. **17**, 972 (1949).
57. H. S. Gutowsky, R. E. McClure, C. J. Hoffman, Phys. Rev. **81**, 635 (1951).
58. H. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys. **18**, 162 (1950).
59. H. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys. **16**, 1164 (1948).
60. H. S. Gutowsky, G. E. Pake, R. Bersohn, J. Chem. Phys. **22**, 643 (1954).
61. H. S. Gutowsky, M. Takeda, J. Phys. Chem. **61**, 95 (1957).
62. K. Halbach, Phys. Rev. **119**, 1230 (1960).
63. M. Hanabusa, Y. Imaeda, J. Sci. Hiroshima Univ. **A24**, 13 (1960).
64. E. Hirahara, M. J. Murakami, J. Phys. Soc. Japan. **11**, 239 (1956).
65. C. H. Holm, C. R. Adams, J. A. Ibers, J. Phys. Chem. **62**, 992 (1958).
66. W. Hückel, Anorganische Strukturchemie, Lpz., 1948.
67. J. A. Ibers, C. H. Holm, Acta Crystallogr. **10**, 139 (1957).
68. J. A. Ibers, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys. **28**, 929 (1958).
69. J. Itoh, R. Kusaka, Y. Yamagata, R. Kiriyaama, H. Ibamoto, T. Kanda, Y. Masuda, J. Phys. Soc. Japan. **8**, 287 (1953).
70. J. Itoh, R. Kusaka, Y. Yamagata, R. Kiriyaama, H. Ibamoto, J. Phys. Soc. Japan. **8**, 293 (1953).
71. J. Itoh, R. Kusaka, Y. Yamagata, R. Kiriyaama, H. Ibamoto, J. Chem. Phys. **20**, 1503 (1952); Erratum **21**, 190 (1953).
72. J. Itoh, R. Kusaka, R. Kiriyaama, S. Yabumoto, J. Chem. Phys. **21**, 1895 (1953).
73. J. Itoh, R. Kusaka, Y. Yamagata, R. Kiriyaama, H. Ibamoto, Physica **19**, 415 (1953).
74. J. Itoh, R. Kusaka, J. Phys. Soc. Japan **14**, 492 (1959).
75. D. W. Jones, J. A. S. Smith, Trans. Farad. Soc. **56**, 638 (1960).
76. Y. Kakiuchi, H. Komatsu, J. Phys. Soc. Japan. **7**, 380 (1952).
77. Y. Kakiuchi, H. Shono, H. Komatsu, K. Kigoshi, J. Phys. Soc. Japan **7**, 102 (1952); Errata, J. Phys. Soc. Japan **7**, 438 (1952).
78. Y. Kakiuchi, H. Shono, H. Komatsu, K. Kigoshi, J. Chem. Phys. **19**, 1069 (1951(L)).
79. J. A. A. Ketelaar, J. Chem. Phys. **9**, 775 (1941).
80. E. Kleimon, G. Klee, Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss., Berlin **1**, 463 (1959).
81. R. A. Kromhout, W. G. Moulton, J. Chem. Phys. **23**, 1673 (1955).
82. M. L. Kronberg, D. Harker, J. Chem. Phys. **10**, 309 (1942).
83. D. J. Kroon, C. Stolpe, Nature **183**, 944 (1959).
84. K. Kume, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1493 (1960).
85. K. Kume, Y. Kakiuchi, J. Phys. Soc. Japan **15**, 1277 (1960).
86. A. C. Larson, L. Helmholtz, J. Chem. Phys. **22**, 2049 (1954).
87. A. Lösche, Exp. Techn. Phys. **3**, 18 (1955) (Sonderheft).
88. S. Maricic, J. A. S. Smith, J. Chem. Soc. **886** (1958).
89. D. W. McCall, J. Chem. Phys. **26**, 706 (1957).
90. D. W. McCall, J. Appl. Phys. **29**, 739 (1958).
91. D. W. McCall, R. W. Hamming, Acta Crystallogr. **12**, 81 (1959).
92. J. W. McGrath, A. A. Silvidi, J. Chem. Phys. **33**, 644 (1960).
93. J. W. McGrath, A. A. Silvidi, J. C. Carroll, J. Chem. Phys. **31**, 1444 (1959).
94. H. D. Megaw, Z. Kristallogr. **87**, 185 (1934).
95. W. O. Millikan, J. L. McAtee, J. Phys. Chem. **60**, 273 (1956).
96. W. G. Moulton, R. A. Kromhout, J. Chem. Phys. **25**, 34 (1956).
97. K. Nakamoto, M. Margoshes, R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6480 (1955).
98. G. E. Pake, J. Chem. Phys. **16**, 327 (1948).
99. G. E. Pake, Диссертация (Гарвард, 1948) (цитировано автором в J. Chem. Phys. **50**, 104 (1953)).
100. G. E. Pake, Solid State Physics **2**, 1 (1956).
101. G. E. Pake, E. M. Purcell, Phys. Rev. **74**, 1184 (1948).
102. D. E. Palin, K. D. Wadsworth, Nature **162**, 925 (1948).
103. D. Pendred, R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. **51**, 468 (1955).
104. N. J. Poulis, G. E. G. Hardeman, Physica **18**, 201 (1952).
105. J. G. Powles, Proc. Phys. Soc. **B69**, 281 (1956).
106. J. G. Powles, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **21**, 1695 (1953).
107. L. Pratt, R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. **49**, 744 (1953).
108. L. Pratt, R. E. Richards, Trans. Farad. Soc. **50**, 670 (1954).
109. E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, Phys. Rev. **69**, 37 (1946).
110. K. F. Rammelsberg, Ann. Phys. **95**, 199 (1955).

111. L. W. Reeves, *Canad. J. Chem.* **38**, 736 (1960).
 112. R. E. Richards, J. A. S. Smith, *Trans. Farad. Soc.* **47**, 1261 (1951); *Erratum* **48**, 675 (1952).
 113. R. E. Richards, R. W. Yorke, *Trans. Farad. Soc.* **54**, 321 (1958).
 114. R. E. Richards, R. W. Yorke, *J. Chem. Soc.*, № 9—10, 2821 (1959).
 115. R. E. Richards, R. W. Yorke, *J. Chem. Soc.*, 2489 (1960).
 116. M. E. Rose, *Phys. Rev.* **53**, 715 (1938).
 117. W. Rüdorff, G. Rüdorff, *Z. anorg. Chem.* **253**, 281 (1947).
 118. O. Ruff, O. Bretschneider, *Z. anorg. und allg. Chem.* **217**, 1 (1934).
 119. L. R. Sarles, R. M. Cotts, *Phys. Rev.* **111**, 853 (1958).
 120. N. A. Schuster, *Rev. Sci. Instr.* **22**, 254 (1951).
 121. T. M. Shaw, R. H. Elskens, K. J. Palmer, *Phys. Rev.* **85**, 762 (1952).
 122. G. Shirane, F. Jona, R. Pepinsky, *Proc. Inst. Radio Engrs.* **43**, 4738 (1955).
 123. T. Sidel, S. Yano, *J. Chem. Phys.* **30**, 1109 (1959).
 124. S. Siegel, *Acta Crystallogr.* **5**, 683 (1952).
 125. A. A. Silvidi, J. W. McGrath, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, Ser. II, **4**, 474 (1959).
 126. A. A. Silvidi, J. W. McGrath, *J. Chem. Phys.* **30**, 1028 (1959).
 127. A. A. Silvidi, J. W. McGrath, *J. Chem. Phys.* **32**, 924 (1960).
 128. A. A. Silvidi, J. W. McGrath, *J. Chem. Phys.* **33**, 1789 (1960).
 129. J. A. S. Smith, R. E. Richards, *Trans. Farad. Soc.* **48**, 307 (1952).
 130. M. Soutig, Y. Ayant, *J. Chim. Phys.* **50**, 107 (1953).
 131. M. Soutig, B. Dreyfuss, Y. Ayant, *Compt. rend.* **233**, 395 (1951).
 132. R. D. Spence, *J. Chem. Phys.* **23**, 1166 (1955).
 133. R. D. Spence, J. H. Muller, *J. Chem. Phys.* **29**, 961 (1958).
 134. M. Takeda, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **26**, 577 (1957).
 135. K. Tomita, *Progr. Theor. Phys.* **8**, 138 (1952).
 136. K. Tomita, *Phys. Rev.* **89**, 429 (1953).
 137. K. Tomita, *Progr. Theor. Phys.* **20**, 743 (1958).
 138. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948).
 139. P. Vaughan, J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **5**, 530 (1952).
 140. Volmer, *Liebigs Ann. Chemie* **440**, 200 (1924).
 141. J. S. Waugh, F. B. Humphrey, D. M. Yost, *J. Phys. Chem.* **57**, 486 (1953).
 142. A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 1945, стр. 356.
 143. R. W. G. Wyckoff, R. B. Corey, *Z. Kristallogr.* **89**, 462 (1934).
 144. M. Yagi, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **42**, 182 (1958).
 145. M. Yagi, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **43**, 74 (1959).
 146. M. Yagi, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **43**, 131 (1959).
 147. M. Yagi, N. Ueta, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 377 (1959); *Errata*, *J. Phys. Soc. Japan* **14**, 848 (1959).
 148. G. Yamaguchi, K. Sakamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 140 (1958).
 149. W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* **98**, 266 (1937).
 150. G. E. Ziegler, *Z. Kristallogr.* **89**, 456 (1934).
-