

**ХИМИЧЕСКИЕ СМЕЩЕНИЯ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА
СИГНАЛОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА¹⁹. I. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА
И ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ HF—H₂O**

П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов

Описана методика измерения химических смещений и интервалов тонкой структуры сигналов магнитного резонанса ядер F¹⁹ в жидких фторсодержащих веществах. Приводятся результаты исследований концентрационной зависимости химического смещения для системы фтористый водород—вода при содержании HF от 1% до 99% (по весу). Зависимость носит приблизительно линейный характер (для основной компоненты спектра $\xi \cdot 10^4 \approx 5,98 + 2,7 \cdot 10^{-3} C$, где ξ —химическое смещение по отношению к F₂ и C—весовая концентрация фтористого водорода в процентах). При C=2% и 4% обнаружена вторая слабая линия, имеющая $\xi \approx 5,62 \cdot 10^{-4}$. Полученные результаты, по-видимому, не могут быть удовлетворительно объяснены на основе одной лишь электролитической диссоциации (равновесия HF ⇌ H⁺ + F⁻ и HF₂ ⇌ HF + F⁻). В статье приводятся также предварительные данные о сужении линии резонанса в твердой фазе за счет молекулярного движения в двух фторсодержащих веществах и описана методика полуколичественных анализов на водород с помощью ядерного магнитного резонанса.

Методика ядерного магнитного резонанса (в дальнейшем тексте — ЯМР), впервые предложенная немногим больше десяти лет тому назад для измерения магнитных моментов ядер, вскоре оказалась весьма ценным средством исследования в совсем другой области науки — в молекулярной физике и физической химии. В настоящее время она широко применяется для изучения молекулярных структур, свойств электронной оболочки молекулы, подвижных равновесий в растворах, молекулярной динамики в кристаллических и полимерных веществах и т. д. [1,2].

Как известно, ЯМР может наблюдаться по избирательному поглощению энергии в радиочастотном диапазоне. Любые ядра со спином I , не равным нулю, помещенные во внешнее магнитное поле H_0 , распределены между $2I+1$ квантовыми состояниями, обусловленными взаимодействием их магнитных моментов с внешним полем (пространственное квантование). В отсутствии квадрупольных взаимодействий уровни энергии являются равноотстоящими и правила отбора разрешают переходы лишь между соседними уровнями. Если исследование производится в жидкости и все магнитные ядра структурно эквивалентны, наблюдается единственная линия поглощения с резонансной (ларморовой) частотой

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H = \frac{\gamma}{2\pi} (1-\sigma) H_0. \quad (1)$$

Здесь γ — гиромагнитное отношение ядра и H — действующее на ядро магнитное поле. Коэффициент σ учитывает различие H_0 и H за счет экранировки ядра электронной оболочкой ($|\sigma| \ll 1$). Он оказывается различным для одного и того же ядра в разных химических соединениях, что вызывает небольшие изменения резонансной частоты при переходе от одной молекулы к другой.

Если же, как это обычно делается, фиксировать значение ν и осуществлять прохождение по спектру изменением H , эти различия можно характеризовать сдвигом резонансного значения поля $H_0 - H_{09}$ по отношению к некоторому веществу, условно принятому за эталон. Поскольку этот сдвиг, как следует из (1), пропорционален напряженности магнитного поля, удобнее использовать относительную величину смещения

$$\xi = \frac{H_0 - H_{09}}{H_{09}} = \frac{\sigma - \sigma_9}{1 - \sigma} \approx \sigma - \sigma_9, \quad (2)$$

не зависящую от H (эту характеристику положения резонансного сигнала обычно называют химическим смещением). Если в одной и той же молекуле имеют место структурно неэквивалентные положения исследуемых ядер, то величины σ для них будут, вообще говоря, неодинаковыми. Возникает тонкая структура линии ЯМР, число компонент которой в общем случае равно количеству неэквивалентных положений, а интенсивности определяются числами ядер в каждом из них. Расстояние между компонентами растет линейно с увеличением постоянного магнитного поля: $\Delta H_{ij} = (\xi_i - \xi_j) H_{09}$ (i, j — номера компонент). Величины ξ_i , а значит и их разности, обычно малы и для легких ядер не превышают нескольких сотых процента. Поэтому для наблюдения описанной мультиплетной структуры необходима достаточно высокая разрешающая сила прибора*.

Исследования химических смещений и связанный с ними тонкой структуры линий ЯМР являются, пожалуй, самой важной областью применений этого явления к химии и, в частности, позволяют создать ценные методы химического и структурного анализа для отдельных классов веществ. Наибольшее количество относящихся сюда работ посвящено исследованиям протонных резонансов. Удобным объектом является также фтор, обладающий довольно широким интервалом химических смещений ($\sim 7 \cdot 10^{-4}$).

В 1951 году Гутовский и Хоффман [3] опубликовали результаты систематического исследования химических смещений ЯМР F^{19} в бинарных ковалентных соединениях фтора. Было обнаружено, что величина ξ (F^{19}) уменьшается с ростом электроотрицательности x соседнего атома; грубо приближенно $\xi = (9,1 - 2,0x) \cdot 10^{-4}$ для большого числа соединений (x в интервале $1,5 \div 3,0$). В этой формуле, как и везде ниже, шкала химических смещений строится по отношению к элементарному фтору. Указанная выше зависимость ξ (F^{19}) от x качественно может быть объяснена индукционными влияниями: по мере возрастания электроотрицательности соседнего атома уменьшается электронная плотность вблизи ядра F^{19} и, вместе с тем, константа экранировки σ ; последняя же в силу соотношения (2) определяет величину химического смещения. Не нужно, однако, забывать, что магнитная экранировка ядер в молекулах представляет собой сложное явление и, кроме пространственного распределения электронной плотности, определяется также влиянием индуцированного парамагнетизма молекуллярных электронов [4]. Поэтому, строго говоря, из упомянутых результатов работы [3] следует лишь то, что в бинарных соединениях фтора индукционные воздействия, по-видимому, являются преобладающими.

В появившихся позднее сообщениях [5, 6] приведены результаты

* Как известно, ЯМР в жидких образцах нередко обнаруживает также другой тип мультиплетной структуры, обусловленный косвенными (через посредство электронной оболочки) магнитными взаимодействиями неэквивалентных ядер в молекуле. В этом случае расстояние между компонентами мультиплета не зависит от уровня поля.

исследований химических смещений и мультиплетной структуры резонансных сигналов F^{19} приблизительно для ста ароматических фторсодержащих веществ. Авторов интересовали, главным образом, закономерности передачи взаимных влияний различных радикалов через бензольное кольцо, а также корреляция химических смещений с реакционной способностью (с параметром Гаметта „сигма“), которая оказалась весьма ярко выраженной. Алифатические соединения фтора изучены пока значительно слабее; данные для семи простых молекул (фтор-и фторхлорпроизводные метана) приведены в [6]. Отметим еще одну статью, содержащую теоретический анализ величин ξ (F^{19}) в простейших молекулах [7], и некоторые работы, посвященные исследованиям мультиплетов резонанса F^{19} , обусловленных косвенными магнитными взаимодействиями [8,9,10].

В настоящей работе измерены химические смещения и исследована тонкая структура сигналов ЯМР фтора в ряде его соединений *. Данная статья содержит описание экспериментальной методики, а также результаты исследования концентрационной зависимости химических смещений ЯМР F^{19} в водных растворах фтористого водорода. Приводятся также некоторые результаты для других фторсодержащих веществ. В настоящее время подготовлена к печати еще одна статья; посвященная основной группе исследованных объектов—алифатическим соединениям фтора (около 50 веществ, в том числе две серии полимерных образцов с различным средним молекулярным весом) [14].

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Общая схема созданной в настоящей работе экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Хорошо известно, что достижимая разрешающая сила радиоспектрографа для исследования ядерного магнитного резонанса определяется в первую очередь степенью однородности постоян-

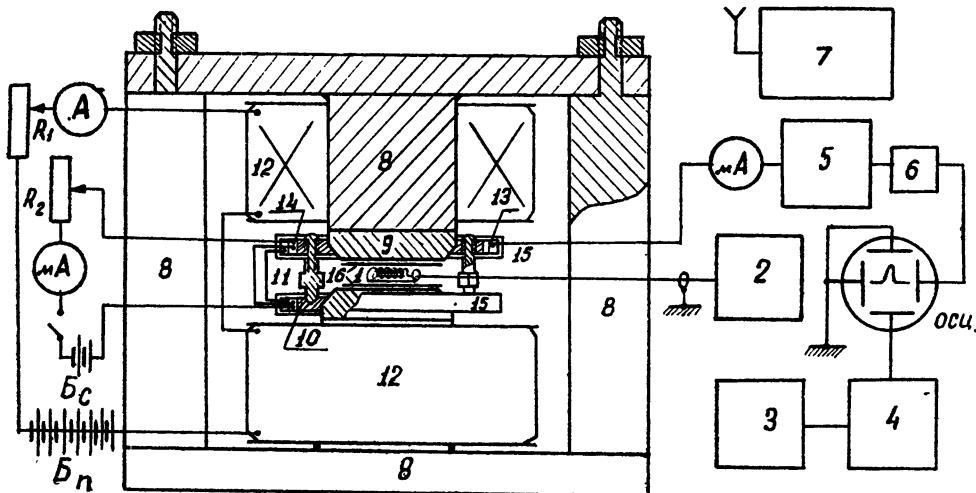


Рис. 1. Общая схема экспериментальной установки:

1—катушка контура регенератора с образцом; 2—регенератор; 3—усилитель низкой частоты; 4—добавочный усилитель; 5—звуковой генератор; 6—фазовращатель; 7—схема измерения частоты и калибровки малых свингов поля (гетеродинный волномер или генератор стандартных сигналов с внешней амплитудной модуляцией); 8—ядро и полюса магнита; 9—полюсные наконечники; 10—нажимные кольца для крепления полюсных наконечников; 11—распорные винты; 12—секционированные обмотки питания магнита; 13—модуляционные обмотки; 14—обмотки для малых свингов поля; 15—подвижные пермаллоевые обручи; 16—параллельные компенсаторы.

* Частично полученные результаты были уже опубликованы в предварительных сообщениях [11,12] (см. также [13]).

ного магнитного поля H_0 , в связи с чем этому вопросу было уделено особое внимание. Электромагнит, конструкция которого схематически изображена на рис. 1, обладает следующими основными характеристиками: ярмо замкнутого типа из мягкой стали СТ-3; полюсные наконечники из железа „Армко“ диаметром 160 мм с сужением к зазору до 140 мм; величина зазора 30 мм (благодаря верхней съемной части магнита и специальным прокладкам она может быть увеличена до 50 мм); электрическая обмотка секционированная; состоит из 6900 витков провода ПБД диаметром 1,56 мм; максимально достижимая величина магнитной индукции в зазоре превышает 9000 гс. Обмотки магнита обычно питаются от стационарной аккумуляторной батареи емкостью 288 ампер-часов при напряжении 72 вольта, которое обеспечивает рабочий уровень поля $H_0 \sim 6450$ гс.

Для компенсации радиальной неоднородности магнитного поля применено шиммирование полюсных наконечников^[16] *. После токарной обработки наконечники были тщательно отожжены в атмосфере водорода (наивысшая температура 950°C, скорость охлаждения не больше 45° в час), а затем их лицевые поверхности отполированы таким образом, что отклонения от плоскости не превышают 0,5 μ. Крепление наконечников на магните осуществляется с помощью массивных латунных нажимных колец, снабженных расположенными по окружности четырьмя распорными винтами (см. рис. 1). Меняя нажим винтов, можно в небольших пределах регулировать параллельность лицевых поверхностей; для облегчения этой регулировки между каждым полюсом и соответствующим полюсным наконечником помещена круглая прокладка из бронзовой фольги, имеющая диаметр около 80 мм. Коаксиальность наконечников была установлена вручную с точностью до нескольких десятых миллиметра и контролировалась по шиммирующим бортикам при помощи специального угольника.

Правильность установки полюсных наконечников проверялась снятием топографии магнитного поля в зазоре. Для этого наблюдались сигналы ЯМР одновременно от двух образцов, один из которых оставался неподвижным, а другой мог перемещаться в зазоре с помощью специально изготовленного координатника. Расстояние между двумя линиями на экране осциллографа являлось мерой разности полей для соответствующих точек, причем одновременное их наблюдение исключало возможные ошибки, связанные с дрейфом поля.

Описанным путем удалось добиться вполне удовлетворительной однородности поля в плоскости зазора. Однако, как показали дальнейшие измерения, оставалась значительная продольная неоднородность, обусловленная, по-видимому, неодинаковостью шиммирующих бортиков, а также тем, что один из полюсных наконечников был выпуклым, а другой вогнутым в пределах 0,5 μ. Чтобы не предпринимать очень трудоемкой переполировки поверхностей, указанный недостаток был исправлен (без снятия наконечников с магнита) по методу парамагнитного компенсатора. На лицевые поверхности полюсных наконечников были наложены тонкие дюралевые пластинки с нанесенным на них слоем порошка Fe(OH)₃, вплавленного в небольшое количество воска (магнитная проница-

* Краевые бортики шириной 5 мм и высотой 1 мм составляют одно целое с полюсными наконечниками. Подобное устройство позволяет проще всего обеспечить строгую осевую симметрию их расположения, но затрудняет последующую оптическую обработку лицевой поверхности наконечника. В настоящее время успешно испытана конструкция с отдельными и подвижными шиммирующими кольцами.

мость $\mu = 1,00116$). С точки зрения сопротивления магнитному потоку замена миллиметрового слоя воздуха таким веществом равносильна уменьшению межполюсного расстояния на 1,16 μ . Поэтому довольно грубая обработка парамагнитного слоя, легко достижимая с помощью простых средств, эквивалентна весьма тонкой обработке поверхности полюсных наконечников; контролируемая периодическим снятием топографии поля в зазоре, она позволяет с большой точностью производить обработку однородности магнитного поля. Кроме парамагнитных компенсаторов, тонкая регулировка конфигурации поля производилась с помощью двух подвижных пермаллоевых обручей диаметром 210 $мм$, надетых коаксиально на полюсные наконечники. Перемещение этих обручей, изменяя распределение полей рассеяния на границе зазора, позволяет тем самым менять в небольших пределах характер поля в средней его части.

Применение всех описанных выше мер дало возможность уменьшить неоднородность поля δH в центральной части зазора приблизительно до 0,007 $гс$ в 1 $см^3$; величина δH оценивалась по огибающей нестационарного колебательного процесса, возникающего при быстром прохождении области резонанса [16]. Учитывая сравнительно небольшие размеры магнита (его вес не превышает 400 $кг$), полученный результат можно считать вполне удовлетворительным. Достигнутая однородность поля не только позволяет реализовать разрешающую силу $1,5 \cdot 10^5$, использованную в настоящей работе, но и создает возможность дальнейшего значительного повышения разрешающей силы на том же магните (см. ниже).

Для осуществления модуляции поля H_0 , необходимой при непрерывном наблюдении резонансного сигнала, магнит снабжен парой дополнительных высокоомных обмоток, питаемых от звукового генератора ЗГ-10. Частота модуляции обычно равнялась 15 $гц$, а амплитуда составляла десятые доли гаусса. Вторая пара дополнительных обмоток использовалась для создания малых калибронных сдвигов поля, необходимых при измерениях химических смещений (см. ниже).

Радиочастотная схема для наблюдения ядерного магнитно-резонансного поглощения относится к регенеративному (автодинному) типу и не приводится подробно, поскольку она близка к описанному в литературе автодинному детектору Хопкинса [17, 18]. Образец (обычно объемом около 1 $см^3$) помещается в катушку индуктивности колебательного контура радиочастотного генератора; дополнительное затухание, вносимое образцом в моменты прохождения области резонанса, приводит к периодическому уменьшению амплитуды генерируемых колебаний, и возникающий в результате сигнал низкой частоты детектируется и несколько усиливается в том же каскаде. Достоинствами схемы Хопкинса являются простота устройства и высокая чувствительность. Отметим, что использованное экспериментальное устройство имеет также второй радиочастотный канал, выполненный по несколько иной схеме [19] и характеризующийся большим удобством перестройки по широкому частотному диапазону. Поскольку, однако, этот канал почти не использовался в настоящей работе, он не показан на рис. 1.

С регенератора сигнал ядерного магнитно-резонансного поглощения поступает на двухкаскадный реостатный усилитель с коэффициентом усиления около 580, обладающий улучшенной амплитудно-частотной характеристикой на низких частотах за счет установки больших переходных емкостей (1 $мкФ$). После усиления сигнал обычно непосредственно наблюдается на экране осциллографа ЭО-7 с использованием внешней развертки от того же

генератора звуковых частот, который осуществляет модуляцию магнитного поля. Для компенсации фазовых сдвигов, возникающих в системе, в цепь развертки включен фазовращатель.

Эксперименталь-

ная установка включает в себя также дополнительный усилитель, частотная характеристика которого при соответствующем переключении становится узкополосной с максимумом вблизи 220 гц. Поэтому усилитель может быть применен не только для дополнительного усиления резонансного сигнала, но и как предварительная узкополосная система при использовании синхронного детектора или приема слабых сигналов на слух*.

В настоящее время достигнуто дальнейшее повышение разрешающей силы (примерно до $5 \cdot 10^6$), позволившее, в частности, наблюдать тонкую структуру сиг-

однако, работа в этом

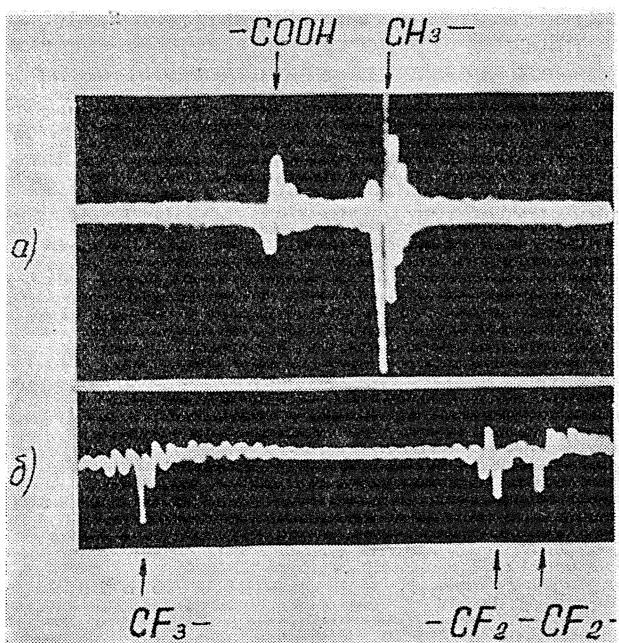


Рис. 2.

а) Протонный резонанс в уксусной кислоте. Ширина развертки 0,27 гц, расстояние между компонентами $\Delta\delta = 0,86 \cdot 10^{-5}$; б) Резонанс F¹⁹ в перфтормасляной кислоте CF₃-CF₂-CF₂-COOH. Ширина развертки 0,41 гц, расстояние между близкими компонентами в правой части снимка $\Delta\delta = 0,5 \cdot 10^{-5}$. Скорость прохождения в обоих случаях $\sim 0,5$ гц/сек.

налов ЯМР протонов (рис. 2). Поскольку, направлении еще не закончена, и повышенная разрешающая сила почти не использовалась для исследования веществ, рассматриваемых в настоящей статье и в [14], описание усовершенствованной установки будет дано в одном из следующих сообщений.

2. ИЗМЕРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ И ИНТЕРВАЛОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ

В качестве эталона во всех измерениях служил фреон 11 (CFCl₃), обладающий одиночным резонансным сигналом F¹⁹, расположенным достаточно далеко от всех других линий в исследованном классе веществ. Полученные результаты затем переводились в шкалу, отнесенную к элементарному фтору (химическое смещение резонанса F¹⁹ во фреоне 11 по отношению к F₂ равно $4,184 \cdot 10^{-4}$ [6]).

* В этом случае частота модуляции бралась равной 220 гц, ее амплитуда уменьшалась примерно до половины ширины линии и на выход усилителя подключался телефон. При медленном прохождении области резонанса последовательно возникают два звуковых максимума, соответствующие склонам контура линии поглощения (так что центр линии лежит посередине между ними). В силу способности уха анализировать звуковой спектр, сигнал определенной частоты может быть зафиксирован даже на фоне превосходящих его шумов. Поэтому прием на слух может быть рекомендован как простой способ регистрации слабых сигналов в тех случаях, когда точная форма контура линии не представляет интереса (например, при ядерно-резонансных измерениях напряженности магнитного поля).

Ампулы с исследуемым веществом и с эталоном помещались вплотную друг к другу внутри одной и той же катушки индуктивности. При этом на экране осциллографа наблюдались одновременно резонансные сигналы обоих веществ, и расстояние между ними являлось мерой химического смещения. Чтобы избежать небольшой ошибки, связанной с неоднородностью поля магнита, образец и эталон затем менялись местами, и при вычислении ξ использовалось среднее значение измеренного расстояния. Как правило, для каждого исследованного вещества было сделано несколько пар подобных измерений с дальнейшим усреднением полученных результатов.

Определение расстояния между линиями непосредственно на экране осциллографа представляет некоторые трудности, связанные с дрейфом магнитного поля. Поэтому производилось фотографирование сигналов (при экспозициях, примерно соответствующих одному периоду развертки) с последующим промером снимков под фотоувеличителем. Использование такого метода позволило на данном этапе работы обойтись без какой-либо специальной стабилизации поля. Для достаточно интенсивных линий результаты измерений, как правило, оказывались воспроизводимыми в пределах 0,5%. Разброс такой величины вносит в определение химического смещения ошибку порядка $0,5 \pm 1,0 \cdot 10^{-6}$; другие источники погрешностей будут рассмотрены ниже.

Чтобы перейти от расстояния на снимке к величине ξ для соответствующей пары линий, необходимо точно знать амплитуду модуляции поля в каждом случае. Измерение этой величины производилось с помощью упоминавшегося выше устройства для малых калиброванных сдвигов поля (см. рис. 1). Если увеличить силу тока в дополнительной обмотке на ΔI , то уровень поля возрастет на $\Delta H = k\Delta I$, и резонансный сигнал на экране осциллографа сместится на соответствующую величину; в частности, амплитуда модуляции $H_m = \frac{k}{2}\Delta I'$, где $\Delta I'$ — изменение силы тока, необходимое для смещения сигнала с одного края развертки на другой.

Чтобы осуществить калибровку сдвигов поля (т. е. определить коэффициент пропорциональности k), необходимо хотя бы один раз измерить ΔH независимо от ΔI^* . Для этого смещение сигнала, вызванное увеличением тока ΔI , компенсируется соответствующим изменением частоты регенератора $\Delta\nu$, и сдвиг поля вычисляется по формуле

$$\Delta H = \frac{2\pi}{\gamma(1-\sigma)} \Delta\nu, \quad (3)$$

непосредственно следующей из (1). Что же касается $\Delta\nu$, то эта величина может быть определена, например, непосредственным промером исходной и окончательной частот с помощью гетеродинного волномера. Второй удобный способ измерения $\Delta\nu$ основывается на применении генератора (ГСС-7), колебания которого модулированы по амплитуде внешним сигналом низкой частоты $\Delta\nu'$ (так что основные спектральные компоненты соответствуют частотам ν' , $\nu' \pm \Delta\nu'$). Небольшая антенна обеспечивает необходимую

* Поскольку ярмо магнита сделано из достаточно мягкого магнитного материала и калиброванный сдвиг поля не превышает нескольких гаусс, наличием гистерезиса можно пренебречь. Этот вывод подтверждается вполне уловимостью воспроизводимостью полученных результатов. Однако нелинейный характер кривой намагничивания приводит к необходимости выполнять калибровку для каждого уровня поля в отдельности.

связь с основной регенеративной схемой, и совпадение рабочей частоты регенератора (ν или $\nu + \Delta\nu$) с частотой одной из компонент сигнала ГСС может быть зафиксировано по характерной картине „нулевых биений“ на экране осциллографа (связь, конечно, должна быть достаточно слабой, чтобы не имела места затягивание частоты). Если сначала установить $\nu' = \nu$, а после изменения частоты регенератора, варьируя только $\Delta\nu'$, добиться равенства $\nu' + \Delta\nu' = \nu + \Delta\nu$, то, очевидно, $\Delta\nu$ совпадет с частотой модуляции $\Delta\nu'$. Таким образом, малая величина $\Delta\nu$ измеряется здесь непосредственно, а не как разность двух больших чисел; поэтому достаточно определить $\Delta\nu'$ с небольшой точностью, обеспечиваемой градировкой шкалы обычного генератора звуковых частот.

Следует отметить, что при производстве подобных измерений значительная ошибка может возникнуть в результате дрейфа поля. Поэтому калибровка производилась лишь после длительного прогрева магнита, сами измерения осуществлялись с максимальной быстротой и вносились расчетная поправка на дрейф.

Для контроля за точностью калибровки оба описанных метода были использованы при $\nu = 20$ мгц и дали совпадающие результаты, а также примерно одинаковую погрешность измерения, не превышающую 1% (такая погрешность вносит в определение ξ систематическую ошибку порядка $1,0 \cdot 10^{-6} \div 1,5 \cdot 10^{-6}$). При более высоких частотах в силу недостаточности диапазона гетеродинного волнометра мог быть применен лишь второй метод.

Наконец, для дополнительной проверки было измерено химическое смещение резонансного сигнала F^{19} в насыщенном водном растворе kF , и полученный результат оказался в очень хорошем согласии с данными уже цитированной работы [3]. Эти измерения повторялись при исследовании каждой новой серии веществ, и расхождения ни в одном случае не превысили указанную выше вероятную погрешность; кроме того, в каждую серию обязательно включались вещества из числа исследованных ранее. Таким образом, можно думать, что погрешность выполненных в настоящей работе измерений $\xi (F^{19})$, как правило, не превышает $(2 \div 3) \cdot 10^{-6}$ (этот вывод не относится, однако, к линиям малой интенсивности, а также к близко расположенным и плохо разрешенным компонентам линий в сложных спектрах, где можно ожидать погрешностей до $5 \cdot 10^{-6}$).

3. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СМЕЩЕНИЙ РЕЗОНАНСА В СИСТЕМЕ $HF - H_2O$

Как известно, обычно химические смещения линий ЯМР не меняются сколько-нибудь заметным образом при переходе от чистой жидкости к раствору и не зависят от концентрации последнего, а также от температуры. Аномальные случаи наличия концентрационной (и одновременно температурной) зависимости химических смещений лучше всего изучены для протонных резонансов и объясняются наличием подвижных равновесий между несколькими молекулярными (ионными) состояниями, включающими исследуемые ядра*. Рассмотрим сначала два состояния, характеризующиеся химическими смещениями ξ_A и ξ_B . Соответствующие компоненты линии поглощения будут наблюдаться по отдельности лишь в том случае, если время жизни ядра в каждом состоянии τ_A , τ_B значите-

* В качестве примеров можно привести частичную ассоциацию за счет водородной связи [20,21], равновесия в растворах сильных электролитов [22], а также интересный случай зависимости магнитной экранировки ядер таллия от состава и концентрации раствора [23].

льно превышает $1/\delta\omega \equiv (|\xi_A - \xi_B| \gamma H_0)^{-1}$, т. е. обратную меру расстояния между компонентами, при условии, что последнее выражено в шкале круговых частот ω . Если же имеет место обратное соотношение $\tau_A, \tau_B \ll 1/\delta\omega$, наблюдается одна линия с усредненной частотой. Ее химическое смещение

$$\xi = c_A \xi_A + c_B \xi_B = \frac{\tau_A \xi_A + \tau_B \xi_B}{\tau_A + \tau_B}, \quad (4)$$

где c_A, c_B — относительные концентрации исследуемых ядер в двух рассматриваемых состояниях. При изменении температуры образца (или концентрации раствора) c_A и c_B не остаются, вообще говоря, постоянными, что и обуславливает температурную (или концентрационную) зависимость величины наблюдавшегося химического смещения. Аналогичные соотношения имеют место и в более сложных случаях подвижных равновесий между несколькими различными состояниями.

В настоящей работе обнаружена и исследована концентрационная зависимость химического смещения сигнала ЯМР F^{19} в системе $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ при концентрациях фтористого водорода от 1% до 99% по весу (всего 11 образцов). Поскольку плавиковая кислота действует на стекло, использовались полистироловые цилиндрические ампулы (пробы), имеющие внутренний диаметр 8 мм и длину 12 мм. Для образца, содержащего 99% HF, была изготовлена специальная толстостенная ампула таких же размеров с герметически завинчивающейся пробкой, так как температура кипения этого образца ($\sim 20^\circ\text{C}$) ниже температуры в зазоре магнита. Полученные результаты представлены графически на рис. 3, причем величина ξ для каждой концентрации вычислялась путем усреднения данных четырех—пяти измерений.

Как видно из графика, наблюдается приблизительно линейная зависимость химического смещения от концентрации раствора. Диапазон изменений ξ составляет примерно $2,6 \cdot 10^{-5}$, т. е. в десять раз превышает погрешность измерения. При малых концентрациях (2 и 4%) наблюдалась вторая, более слабая

линия, имеющая $\xi \approx 5,62 \cdot 10^{-4}$. В однопроцентном растворе эту линию обнаружить не удалось, что, по-видимому, связано с недостаточной ее интенсивностью (в этом случае даже основная компонента спектра слабо выделяется над уровнем шумов). Максимальная величина химического смещения, полученная при $C=99\%$, хорошо совпадает с данными [3] для безводного HF ($\xi = 6,25 \cdot 10^{-4}$)*.

Наблюдаемую концентрационную зависимость F^{19} естественно

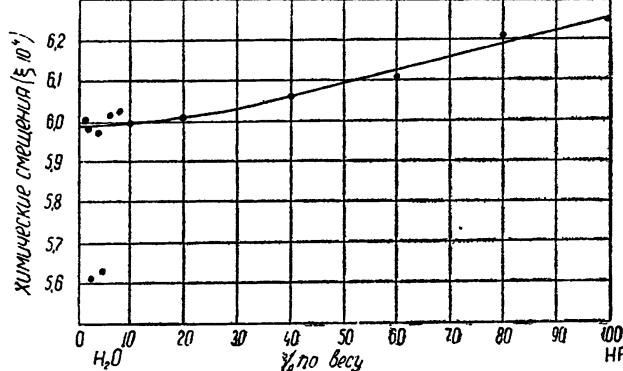


Рис. 3. Зависимость химического смещения резонансного сигнала F^{19} в системе $\text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ от концентрации фтористого водорода.

* В своей ранней работе [25] те же авторы измерили химическое смещение в водной плавиковой кислоте (концентрация в статье не указана). Полученный ими результат ($\xi = 5,87 \cdot 10^{-4}$) можно, хотя и с некоторым трудом, согласовать с данными настоящей работы. Для этого нужно предположить, что (а) раствор был весьма разбавленным; (б) приведенная цифра представляет среднее для двух компонент, причем в качестве весов при усреднении были взяты их интенсивности.

прежде всего пытаться связать с электролитической диссоциацией, наверняка присутствующей в рассматриваемой системе; однако, как мы увидим ниже, подобное объяснение наталкивается на трудности. Согласно [24], водный раствор фтористого водорода при небольших концентрациях* содержит в основном одиночные молекулы HF и ионы H⁺, F⁻ и HF₂⁻, причем равновесие между ними описывается следующими константами (для t°=20°C):

$$k' = \frac{[H^+] [F^-]}{[HF]} = 7,32 \cdot 10^{-4}, \quad (5)$$

$$k'' = \frac{[HF][F^-]}{[HF_2^-]} = 0,25,$$

где [H⁺], [F⁻] и т. д.—соответствующие молярные концентрации. Суммарная концентрация фтора C_m (в грамм-атомах на литр) равна, очевидно, [HF]+[F⁻]+2[HF₂⁻]. Величины [HF], [F⁻] и 2[HF₂⁻] были вычислены на основании (5) в диапазоне концентраций C_m=0,5–5,1 грамматом на литр⁻¹; выраженные в процентах к общей сумме, они приведены в таблице I. Наблюдаемое химическое смещение ξ, по аналогии с (4), записывается так:

$$\xi = \frac{[HF]}{C_m} \xi_{HF} + \frac{[F^-]}{C_m} \xi_{F^-} + \frac{2[HF_2^-]}{C_m} \xi_{HF_2^-}, \quad (6)$$

где ξ_{HF}, ξ_{F⁻} и ξ_{HF₂⁻} — химические смещения отдельных компонент, которые имели бы место, если бы соответствующие состояния характеризовались достаточно большими временами жизни.

Таблица I
Относительные количества ядер F¹⁹ в молекулах HF и ионах F⁻ и HF₂⁻
в зависимости от концентрации раствора

№ п/п.	Концентрация HF		$\frac{[HF]}{C_m} \cdot 10^2$	$\frac{[F^-]}{C_m} \cdot 10^2$	$\frac{2[HF_2^-]}{C_m} \cdot 10^2$
	Весовая (C, в %)	Молярная (C _m)			
1	1	0,5	90,2	2,2	7,6
2	2	1,0	90,2	1,2	8,6
3	4	2,0	90,2	0,7	9,1
4	6	3,1	90,2	0,4	9,4
5	8	4,1	90,2	0,3	9,5
6	10	5,1	90,2	0,3	9,5

Как видно из таблицы I, коэффициенты $\frac{2[HF_2^-]}{C_m}$ и $\frac{[F^-]}{C_m}$ много меньше, чем $\frac{[HF]}{C_m}$ во всем рассматриваемом диапазоне. Поэтому следует ожидать, что из (6) можно определить ξ_{HF} с хорошей степенью точности, если ξ_{F⁻} и ξ_{HF₂⁻} известны хотя бы грубо приближенно. Согласно данным наших измерений, величины ξ(F¹⁹) в водных растворах KF, NH₄F и NH₄HF₂, где ядра фтора присутствуют в основном в ионах F⁻ и HF₂⁻, равны $5,48 \cdot 10^{-4}$, $5,28 \cdot 10^{-4}$ и $5,55 \cdot 10^{-4}$, соответственно. Если для ξ_{F⁻} и ξ_{HF₂⁻} принять усредненную

* Имеющиеся данные относятся к диапазону концентраций примерно до 4 моляй на литр.

оценку $(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$, то из (6) после подстановки $\xi = (6,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ получается $\xi_{\text{HF}} = (6,06 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$.

Обратимся теперь к анализу экспериментальных данных при более высоких концентрациях раствора ($20 \div 99\%$). Для этого диапазона простые расчеты с использованием констант диссоциации (5), вообще говоря, неприменимы. Однако, на основании равенства (6) можно утверждать следующее: если в равновесии принимают участие лишь прежние молекулярные формы (HF , F^- и HF_2^-), то наблюдаемая величина химического смещения не может превосходить (наибольшую из величин ξ_{HF} , ξ_{F^-} , $\xi_{\text{HF}_2^-}$, т. е. $\xi_{\text{HF}} = (6,06 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$).

Между тем, в действительности ξ возрастает до $6,25 \cdot 10^{-4}$ *. Поэтому можно сделать вывод, что при больших концентрациях раствора, по-видимому, существенную роль играют какие-то другие молекулярные образования, характеризующиеся более высокой экранировкой ядра фтора. Другими словами, концентрационную зависимость химического смещения в рассматриваемой системе не удается объяснить на основании простой схемы электролитической диссоциации.

В настоящее время отсутствуют какие-либо данные, позволяющие с определенностью судить, какие именно молекулярные образования играют в этом случае основную роль. Поскольку, однако, их влияние растет с повышением концентрации раствора, естественно предположить, что они обусловлены ассоциацией, т. е. представляют собой хорошо известные для фтористого водорода комплексы, стабилизированные водородными связями. Если это действительно так, в системе $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$ мы имеем пример влияния водородной связи на экранировку ядра в атоме-доноре (F), тогда как обычно это влияние исследуется по резонансу атома-акцептора (H).

Что же касается второй, более слабой компоненты спектра, то о ее происхождении пока трудно делать какие-либо выводы. Поскольку по своему положению эта компонента близка к упомянутому выше резонансному сигналу в водном растворе NH_4HF_2 , нельзя считать полностью исключенным, что она обусловлена ионами HF_2^- (в предположении, что время их жизни достаточно велико см. стр. 44—45). Такая интерпретация потребовала бы, конечно, существенных изменений в приведенном выше анализе концентрационного сдвига основной компоненты сигнала; однако вывод о невозможности объяснения всей совокупности фактов одной лишь электролитической диссоциацией остается в силе и в этом случае. Не исключено также, что указанная линия связана с наличием примеси.

4. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При исследовании серии органических соединений фтора, данные о химических смещениях в которых включены в наше следующее сообщение [14], было обнаружено два случая ($\text{C Cl}_2\text{F}-\text{C Cl}_2\text{F}$ и $\text{C Cl}_2\text{F}-\text{C Cl}_2-\text{C F}_3$), когда линия ЯМР остается узкой в твердой фазе (в довольно широком интервале температур, примыкающем к точке плавления). Качественные представления о зависимости ширины линии от температуры для $\text{C Cl}_2\text{F}-\text{C Cl}_2-\text{C F}_3$ (температура плавления 41°C) можно составить по рис. 4. Следует иметь

* Это расхождение вряд ли можно объяснить неточностью определения ξ_{HF} в предыдущем расчете: чтобы получить $\xi_{\text{HF}} = 6,25 \cdot 10^{-4}$, для ξ_{F^-} и $\xi_{\text{HF}_2^-}$ нужно принять маловероятные оценки порядка $(3,6 \div 3,7) \cdot 10^{-4}$.

в виду, что приведенные на рисунке данные о температурах являются грубо приближенными, поскольку термостатирование отсутствовало.

Как известно, малая ширина линии в твердой фазе указывает на то, что в некотором температурном интервале сохраняется достаточно интенсивное молекулярное движение в кристаллической решетке.

Интересно отметить, что оба вещества обнаруживают характерную для квазижидких кристаллов способность порошкообразного образца самопроизвольно превращаться при хранении в прозрачный блок. Возможно, что в классе алифатических фторсодержащих соединений описанное явление окажется широко распространенным (исследованные до сих пор вещества в своем подавляющем большинстве являются при комнатной температуре жидкими, и для них резонанс в твердой фазе пока не изучался).

Описанная в настоящей работе экспериментальная установка неоднократно использовалась для полуколичественных анализов различных жидких образцов на содержание в них водорода (обычно — в каких-либо примесях, при отсутствии водорода в основном веществе). Методика этих анализов разрабатывалась при участии студента — дипломанта Л. И. Горбунова. Было изготовлено несколько эталонных образцов состава $C_2F_3Cl_3 + C_6H_6$ с различным количеством бензола в смеси. Кюветы одинакового объема и формы, содержащие исследуемый образец и один из эталонов, вставлялись в радиочастотную катушку поочередно, а амплитуда сигнала изменялась на экране осциллографа. Для контроля за постоянством режима регенеративной схемы использовался сигнал во вспомогательном образце, который располагался в другой точке зазора магнита и присутствовал во все время измерения*. Оказалось возможным обнаруживать примесный водород, если он составляет 0,02% или более (по весу) от всего образца, что превышает чувствительность обычных химических методов (при использовании в установке синхронного детектора, конечно, могут быть зафиксированы и значительно меньшие количества водорода). Для весовых концентраций порядка 0,1% разброс результатов

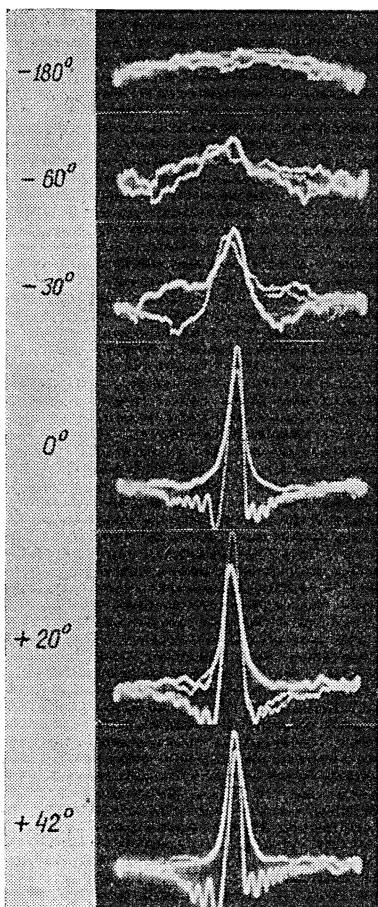


Рис. 4. Зависимость ширины линии ЯМР F^{19} в $CCl_2F-CCl_2-CF_3$ от температуры. Уровень поля 6000 Гц, ширина развертки 2 Гц при частоте 15 Гц. Первые пять снимков относятся к твердой фазе и лишь последний — к жидкости при температуре чуть выше точки плавления. Узкие линии в действительности являются тесными дублетами (см. [14]), но при столь значительной амплитуде развертки отдельные компоненты не разрешаются.

нии в установке синхронного детектора, конечно, могут быть зафиксированы и значительно меньшие количества водорода). Для весовых концентраций порядка 0,1% разброс результатов

* Две радиочастотные катушки, одна из которых содержала исследуемый образец или эталон, а вторая — вспомогательный образец, были включены в один и тот же колебательный контур регенератора. Вспомогательный образец давал отдельно наблюдаемый сигнал в силу различия уровней поля H_0 в тех точках, в которых расположены катушки.

отдельных измерений обычно не превышал $\pm 5\%$ от измеряемой величины; кроме того, могут иметь место некоторые систематические погрешности, на анализе которых мы не имеем возможности здесь останавливаться. При специальной тщательной разработке метода количественная точность определения, конечно, может быть повышена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Померанцев, УФН, 55, 3 (1955).
2. J. E. Wertz, Chem. Rev., 55, 829 (1955).
3. H. S. Gutowsky, C. J. Hoffman, J. Phys. Chem., 19, 1259 (1951).
4. N. F. Ramsey, Phys. Rev., 78, 339 (1950).
5. H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call, B. R. McGarvey, L. H. Meyer, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4809 (1952).
6. L. H. Meyer, H. S. Gutowsky, J. Phys. Chem., 57, 481 (1953).
7. A. Saika, C. P. Slichter, J. Phys. Chem., 22, 26 (1954).
8. H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call, C. P. Slichter, J. Phys. Chem., 21, 279 (1953).
9. H. M. McConnell, A. D. McLean, C. A. Reilly, J. Phys. Chem., 23, 1152 (1955).
10. H. S. Gutowsky, L. H. Meyer, D. W. Mc Call, J. Phys. Chem., 23, 982 (1955).
11. П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Радиотехника и электроника, 1 (1956).
12. П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, Львов, 1956.
13. П. М. Бородин, Диссертация, Ленинград, 1955.
14. П. М. Бородин, Ф. И. Скрипов, Изв. высш. уч. зав.—Радиофизика, 1, 4 (1958).
15. M. E. Rose, Phys. Rev., 53, 715 (1938).
16. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679 (1948).
17. N. I. Hopkins, Rev. Sci. Instr., 20, 401 (1949).
18. H. S. Gutowsky, L. H. Meyer, P. E. McClure, Rev. Sci. Instr., 24, 644 (1953).
19. R. V. Pound, W. D. Knight, Rev. Sci. Instr., 21, 219 (1950).
20. U. Liddel, N. F. Ramsey, J. Phys. Chem., 19, 1608 (1951).
21. J. T. Arnold, M. E. Packard, J. Phys. Chem., 19, 1608 (1951).
22. H. S. Gutowsky, A. Saika, J. Phys. Chem., 21, 1688 (1953).
23. H. S. Gutowsky, B. R. McGarvey, Phys. Rev., 91, 81 (1953).
24. Фтор и его соединения (под редакцией Д. Саймонса), 1, 1953.
25. H. S. Gutowsky, C. J. Hoffman, Phys. Rev., 80, 110 (1950).

Исследовательский физический институт
при Ленинградском университете

Поступила в редакцию
26 ноября 1957 г.