

50X1-HUM

Page Denied

Next 2 Page(s) In Document Denied



LATVIJAS PSR
ZINĀTŅU AKADEMIJAS
VĒSTIS
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
ЛАТВИЙСКОЙ ССР

ĶĪMIJAS SĒRIJA
★
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

1963

AS PSR ZINĀTŅU AKADEMIJAS IZDEVUMS, RĪGA

LATVIJAS PSR ZINATŅU AKADEMIJAS VESTIS
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР

Ķīmijas sērija

1963, № 6, 689—694

Серия химическая

И. П. Бирюков, М. Г. Воронков

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ
ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА В ХЛОРСИЛАНАХ

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) представляет собой мощный метод исследования уровней энергии в химических соединениях, находящихся в твердом состоянии. В ряде случаев информация, которую можно извлечь из спектров ЯКР, является уникальной и не достижимой никаким другим путем (например, о распределении зарядов в молекулах [1] и т. д.).

Природа химической связи, структура молекулы и влияние характера заместителей на ее свойства, зависимость реакционной способности от строения — вот далеко не полный перечень вопросов, которые могут решаться с помощью метода ЯКР.

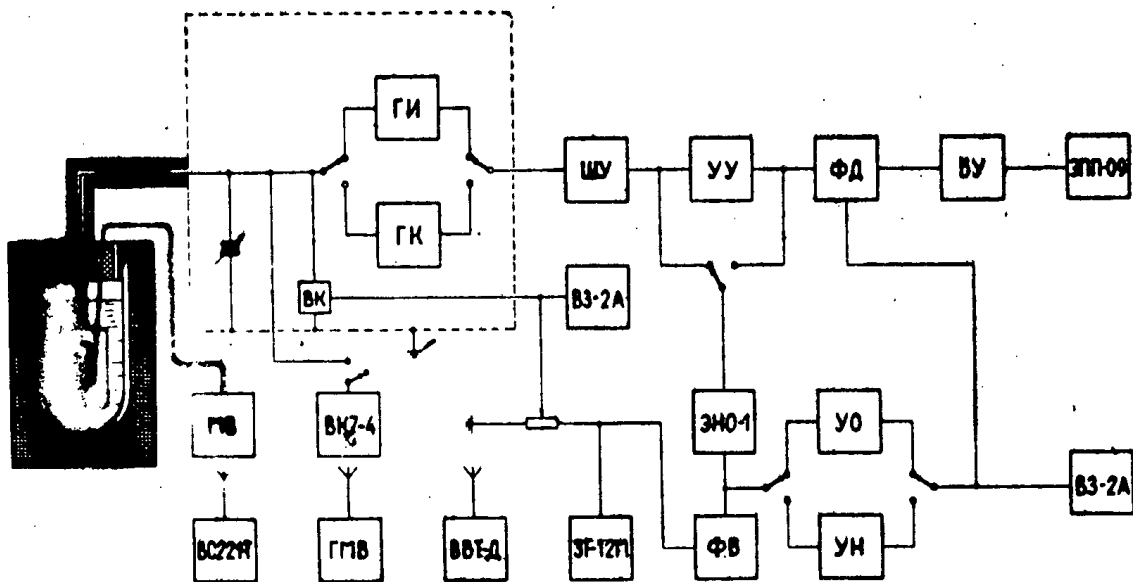


Рис. 1. Блок-схема установки ЯКР.

В настоящем сообщении кратко описывается аппаратура, сконструированная нами для наблюдения и записи спектров ЯКР в хлорсиланах. Блок-схема установки представлена на рис. 1.

Образец, запаянный в ампулу, помещается в катушку контура генераторов (рис. 2), разработанных на основе схемы Ванга [2], один из которых работает в импульсном режиме (ГИ), а другой — в колебательном режиме (ГК). Поиск неизвестных линий ЯКР выполняется с помощью ГИ и окончательно записывается для установления точной частоты и формы линии ЯКР при использовании ГК. Термостатирование образцов производится

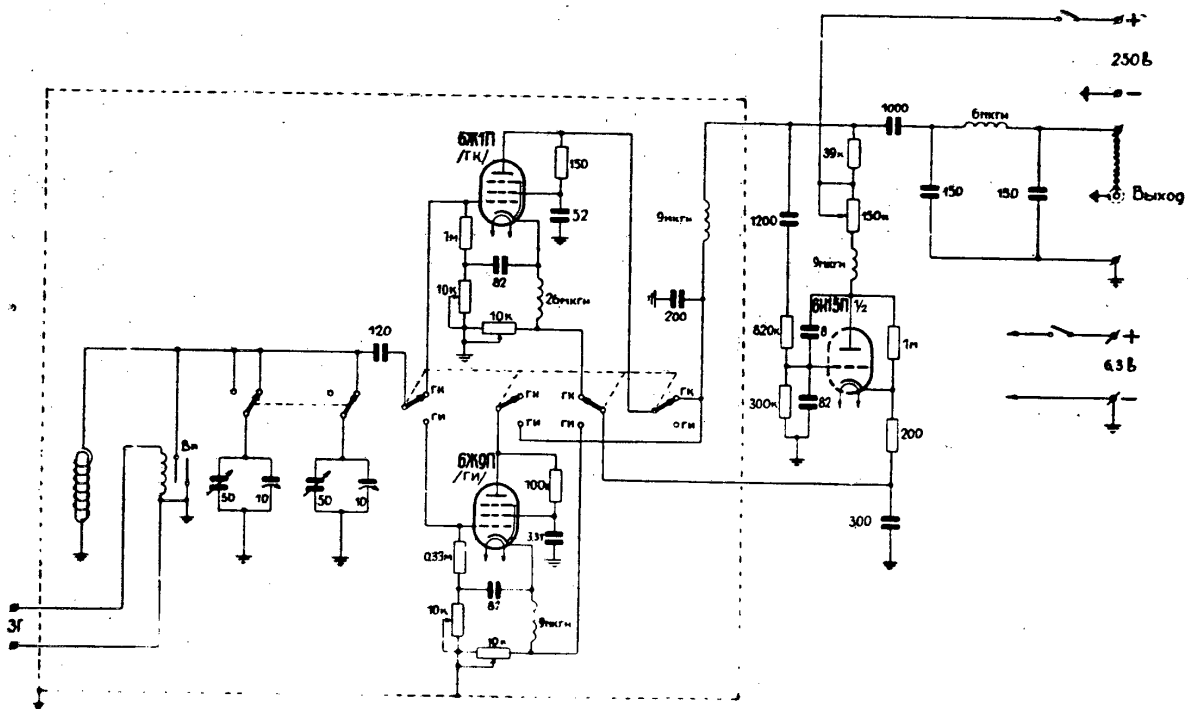


Рис. 2. Генераторы-детекторы для ЯКР

стрируют возможности установки. На рис. 5 представлена запись первой производной одного из двух сигналов ЯКР Cl^{35} в диэтилдихлорсилане (частота — 15,718 мгц, ширина линии на половине высоты — 13–14 кгц). На рис. 6 представлена запись дублета сигнала ЯКР Cl^{35} в диметилдихлор-

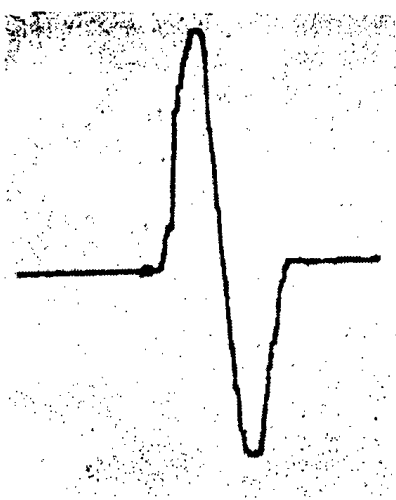


Рис. 5. ЯКР Cl^{35} в диэтилдихлорсилане.

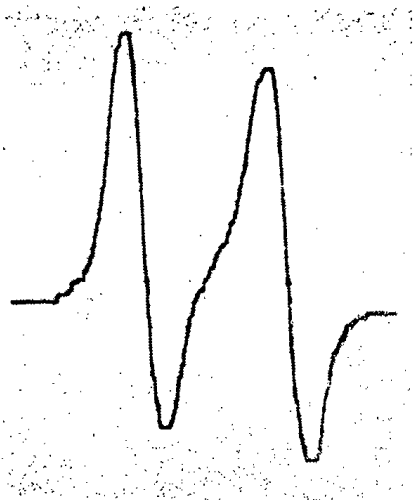


Рис. 6. ЯКР Cl^{35} в диметилдихлорсилане.

силане (частоты соответственно составляют — 17,800 и 17,718 мгц; ширины линий — 10–12 кгц). Записи производились при температуре жидкого азота и постоянной времени фазового детектора — 10 сек. Изучение спектров ЯКР в метилхлорсиланах $(CH_3)_{n-4}SiCl_n$ ($n = 1-4$) на данной установке приведено в [7].

ВЫВОДЫ

Описана установка, сконструированная для исследования спектров ядерного квадрупольного резонанса в хлорсиланах. Аппаратура позволяет производить автоматическую запись первой и второй производных резонансных линий. В качестве примера приведены записи сигналов ЯКР Cl^{35} в диметилдихлорсилане и диэтилдихлорсилане.

Институт органического синтеза АН Латв. ССР

Поступило 19 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dewar, E. Lucken. J. Chem. Soc., 1953, 2653.
2. T. C. Wang. Phys. Rev., 1955, 99, 566.
3. Кучис. ПТЭ, 1960, № 2.
4. N. A. Schuster. Rev. Scient. Instr., 1951, 22, 254.
5. В. С. Гречишкин. ПТЭ, 1959, № 2, 31.
6. И. П. Бирюков. Изв. АН Латв. ССР, Сер. физ.-техн., 1964 (в печати).
7. И. П. Бирюков, М. Г. Воронков. Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим., 1963, 495.

LATVIJAS PSR
ZINĀTŅU AKADEMIJAS
VĒSTIS
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
ЛАТВИЙСКОЙ ССР

ĶĪMIJAS SĒRIJA
★
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

1963

LATVIJAS PSR ZINĀTŅU AKADEMIJAS IZDEVUMS, RĪGA

И. П. Бирюков, И. А. Сафин, М. Г. Воронков

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ТЕТРАХЛОРСИЛАНА И ДИМЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА

Ранее описанные [1] спектры ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) ^{35}Cl в диметилдихлорсилане и тетрахлорсилане определены посредством стационарного метода ЯКР [2]. В настоящем сообщении при использовании стационарного метода для наблюдения ЯКР [2] и импульсного метода для наблюдения свободной квадрупольной индукции и эха [3] проведено исследование SiCl_4^{35} , SiCl_4^{37} , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2^{35}$.

Стационарный метод основан на воздействии на исследуемый образец радиочастотного магнитного поля стационарного характера, причем при резонансе образец, находящийся в катушке колебательного контура генератора, поглощает энергию из колебательного контура, изменяя активную составляющую проводимости последнего. Это изменение путем дальнейшего преобразования регистрируется на экране осциллографа или записывается на ленте самописца. Нами использовалась автоматическая запись (со скоростью 100 $\mu\text{г}/\text{час}$) первой производной линии ЯКР. Постоянная времени фазового детектора составляла 10 сек . Для выделения сигнала резонанса применялась частотная модуляция высокой частоты генератора при помощи вибрационного конденсатора.

При детектировании и изучении ЯКР на основе импульсного метода на исследуемый образец воздействуют с интервалом τ два интенсивных коротких импульса радиочастотного магнитного поля с длительностями t_n и $2t_n$, а затем на экране осциллографа наблюдаются сигналы свободной квадрупольной индукции и эха.

В этом случае основными элементами аппаратуры являются: программирующее устройство, радиочастотный генератор, собранный по схеме с самовозбуждением, и диапазонный приемник. Все измерения проводились при температуре жидкого азота. Причем, для установления частоты ЯКР при использовании стационарного метода применялся гетеродинный волномер ВС 221-Т, с помощью которого устанавливались метки частоты на ленте самописца; при использовании импульсного метода применялся волномер типа ВВТ-Д и частота ЯКР устанавливалась по биениям на экране осциллографа. В $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2^{35}$ были обнаружены [1] две линии ЯКР. При использовании каждого из методов оба сигнала имели примерно гауссову форму линии, равную интенсивность (в пределах точности эксперимента) и совпадали по ширине. Соотношение сигнал/шум в случае импульсного метода было ниже, чем для стационарного метода. Следует совершенно отчетливо подчеркнуть, что этот факт не может являться причиной для суждения о принципиально более низкой чувствительности импульсного метода при его применении к данному соединению (по сравнению со стационарным), а объясняется сравнительной новизной разработки последнего, тем более что при его применении резонанс наблюдался на экране осциллографа, а

при использовании стационарного метода — записывался на ленте самописца.

Отметим, что при использовании стационарного метода для просмотра участка диапазона от 16 до 21 мкГц требуется (при скорости 100 кгц/час)

Таблица

Соединение	Стационарный метод			Импульсный метод			Отношение квадратурных моментов Q_{11}/Q_{22} для SiCl_4
	частота, мкГц	ширина резонансных линий, мкГц	соотношение интенсивностей	частота, мкГц	ширина резонансных линий, мкГц	соотношение интенсивностей	
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2^{35}$	17,800 17,762	10,2 11,3	1:1	17,83 17,77	10 10	1:1	
SiCl_4^{35}	20,464 20,415 20,408 20,273	19—21		20,463 20,410 20,272	25—27 22—23		1,26258 1,26644 1,26907 1,26897
SiCl_4^{37}	16,208 16,120 16,081 15,976	10—14	1:0,8: 0,8:1.				

около 50 часов, тогда как применение импульсного метода позволяет сократить это время до 10—20 минут. Применение интегрирующих устройств и сужение полосы пропускания приемного устройства (мы использовали приемник с полосой ~ 500 кгц) до величины порядка $\Delta\nu$ ($\Delta\nu$ — ширина резонансной линии) может улучшить отношение сигнал/шум примерно в 30—100 раз. Следует отметить наблюдавшееся нами несовпадение частот ЯКР для одной из линий при измерении обоими методами, в то время как для другой линии получено хорошее совпадение частот (в пределах ширины линии). Близкое расположение пиков, записанных на ленте самописца, заставляет отдать предпочтение в этом случае результатам записи.

В SiCl_4^{35} четыре резонанса примерно равной интенсивности имеют ширину 22—28 мкГц. Для двух крайних пиков оба метода дают хорошее совпадение частот резонансов. Что касается двух средних близко расположенных пиков, то из-за их интерференции в случае импульсного метода приводится одна (средняя) частота. Отметим, что расстояния между интерференционными пиками равны 140 мксек, что соответствует разделению по частоте между 2-м и 3-м пиками, равной 7 кгц (рис. 1). На рис. 2 и 3 представлены фотографии сигналов свободной квадрупольной индукции соответственно для первого и четвертого резонансов в SiCl_4^{35} . Для четвертого резонанса, близко расположенного к средним двум, заметны начинающиеся биения между сигналами эха (рис. 3, с левой стороны). На рис. 4 приводится огибающая сигналов ядерного квадрупольного эха для 1-го пика ($\nu_0 = 20,464$ мкГц). Интересно отметить, что спадание идет не по закону $\exp\left(-\frac{t^2}{T_2^2}\right)$.

Для SiCl_4^{37} впервые записан квадруплет ЯКР (рис. 5). Точность определения частоты, как обычно, находится в пределах ширины линии. Ширина

Исправление к стр. 897: правильное положение рисунков 1—4

Рис. 1. Сигнал свободной квадрупольной индукции в SiCl_4^{35} (2-й и 3-й пики, средняя частота — 20,410 мГц).

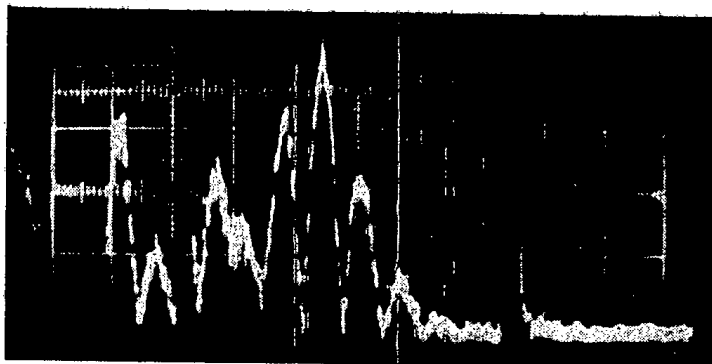


Рис. 2. Сигнал свободной квадрупольной индукции в SiCl_4^{35} (1-й пик, скорость развертки осциллографа — 250 мксек/см).

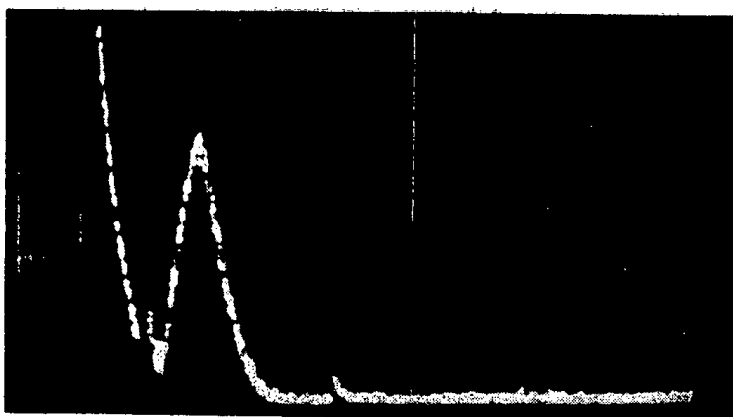


Рис. 3. Сигнал свободной квадрупольной индукции в SiCl_4^{35} (4-й пик, скорость развертки осциллографа — 250 мксек/см).

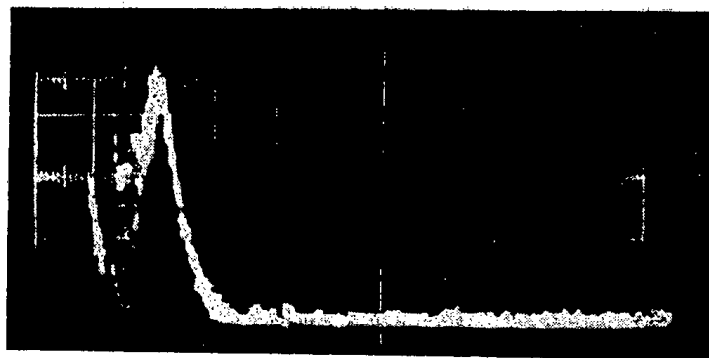


Рис. 4. Сигналы ядерного квадрупольного эха в SiCl_4^{35} (1-й пик).

