

УДК 541.67+546.161

Ю. Н. МОСКВИЧ, Н. А. СЕРГЕЕВ, Г. И. ДОЦЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ
В ДИГИДРАТЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПМР

Проведено исследование температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации в лабораторной (T_1) и вращающейся ($T_{2\text{эфф}}$) системах координат и спектров ПМР в поли- и монокристаллах дигидрата щавелевой кислоты. Анализ изменений T_1 , $T_{2\text{эфф}}$ и второго момента спектров ПМР с температурой проводится в предположении 180° -реориентационных движений молекул воды. Из измерений T_1 и $T_{2\text{эфф}}$ получена энергия активации реориентационного движения H_2O , равная $6,7 \pm 0,3$ ккал/моль. При высоких ($>60^\circ\text{C}$) температурах обнаружено дальнейшее уменьшение времени $T_{2\text{эфф}}$ и ширины спектра ПМР поликристаллического образца $\alpha - (\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обусловленное медленным диффузионным движением молекул воды с энергией активации $12,3 \pm 1,2$ ккал/моль.

ВВЕДЕНИЕ

Дигидрат щавелевой кислоты $\alpha - (\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ исследован ранее методом ПМР в [1, 2]. Экспериментальные данные [1, 2] свидетельствуют о быстром ($\nu_{\text{реор}} \gg 10^4 \text{ с}^{-1}$) реориентационном движении молекул воды при температурах выше -40° . Энергия активации V_0 этого движения, определенная в [2] из температурной зависимости второго момента S_2 спектра ПМР по методу [3], составляет 10 ± 1 ккал/моль. Аналогичная реориентационная подвижность молекул D_2O наблюдалось также и в $\alpha - (\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$, изоструктурном $\alpha - (\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, методом дейтеронного магнитного резонанса (ДМР) [4, 5]. Энергия активации реориентационного движения D_2O в $\alpha - (\text{COOD})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ равна $9,7$ ккал/моль. Найденное в [2, 4, 5] значение V_0 значительно больше энергий активаций реориентационной подвижности H_2O в других кристаллогидратах, имеющих сходные длины водородных связей [6—10], и не согласуется с имеющимися оценками высоты потенциального барьера реориентации молекулы воды [11]. В связи с этим нами проведено повторное исследование подвижности молекул воды в этом соединении как импульсными, так и непрерывными методами ПМР.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА

Хорошо известно, что исследование температурной зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 позволяет получить информацию о молекулярных движениях, характеристическая частота которых порядка ларморовой частоты ω_0 [12]. Исследование более медленных движений обычно производится по температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации во вращающейся системе координат ($T_{1\rho}$) [7, 13]. Недавно предложен ряд новых многоимпульсных методов [14—16], которые также позволяют исследовать медленные молекулярные движения.

По сравнению с методом измерения $T_{1\rho}$ эти методы имеют ряд экспериментальных преимуществ: они не требуют мощного длительного радиочастотного (РЧ) импульса и значительно сокращают время проведения эксперимента.

Наиболее удобной с экспериментальной точки зрения является многоимпульсная последовательность MW-4: $(90^\circ - \tau - (90_{90^\circ}^\circ - 2\tau - 90_{90^\circ}^\circ - 2\tau - 90_{90^\circ}^\circ) - \dots)$ [17]. Экспериментально измеряемым параметром в MW-4 является эффективное время ($T_{2\text{эфф}}$) затухания экспоненциального спада последовательности солид-эха. В соответствии с [15, 16] между временами T_1 и $T_{2\text{эфф}}$ существует простая связь. Если определить эквивалентное РЧ-поле $H_{1\text{экв}}$ многоимпульсной последовательности как среднее значение РЧ-мощности за время одного цикла $t_c = 4\tau$ [15]

$$H_{1\text{экв}} = \frac{2t_{\omega}^{90^\circ}}{t_c} H_1 = \frac{\pi}{\gamma} \cdot \frac{1}{4\tau}, \quad (1)$$

то значение $T_{1\rho}$ при $H_1 = H_{1\text{экв}}$ связано со значением $T_{2\text{эфф}}$ соотношением [16, 18]

$$T_{2\text{эфф}}^{-1} \simeq \frac{8}{\pi^2} T_{1\rho}^{-1}. \quad (2)$$

Отметим, что выражение (2) получено в предположении, что значения РЧ-полей H_1 , $H_{1\text{экв}}$ как в случае измерения $T_{1\rho}$, так и в случае измерения $T_{2\text{эфф}}$ намного превышают величину среднего локального магнитного поля $H_{\text{лок}}^2 = S_2/3$ [11].

Времена спин-решеточной релаксации в лабораторной (T_1) и во вращающейся ($T_{1\rho}$) системах координат определяются выражениями [13, 19]:

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} C_1 \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2) + \frac{8}{3} C_2 \tau_c / (1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2), \quad (3)$$

$$T_{1\rho}^{-1} = C_0 \tau_c / (1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2) + \frac{5}{3} C_1 \tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2) + \frac{3}{2} C_2 \tau_c / (1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2), \quad (4)$$

где $\omega_1 = \gamma H_1$, τ_c — время корреляции случайного движения; C_0 , C_1 , C_2 — релаксационные постоянные, зависящие от конкретного вида движения. Недавно было показано [20, 21], что релаксационные постоянные относительно просто могут быть выражены через разность (ΔS_2) между вторым моментом «жесткой» решетки и вторым моментом, усредненным по конкретному виду движения. В частности, для поликристаллического образца выражение для T_1^{-1} имеет вид [20]

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \Delta S_2 [\tau_c / (1 + \omega_0^2 \tau_c^2) + 4\tau_c / (1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2)]. \quad (5)$$

Поскольку в экспериментах по измерению $T_{1\rho}$ всегда выполняется условие $\omega_0 \gg \omega_1$, то из (4) имеем

$$T_{1\rho}^{-1} \approx C_0 \frac{\tau_c}{1 + 4\omega_1^2 \tau_c^2}. \quad (6)$$

где, согласно [21], $C_0 = \Delta S_2$.

Использование выражений (1), (2), (6) позволяет получить выражение для $T_{2\text{эфф}}$:

$$T_{2\text{эфф}}^{-1} = \Delta S_2 \frac{8}{\pi^2} \frac{\tau_c}{1 + \left(\frac{\pi}{2\tau} \cdot \tau_c\right)^2}. \quad (7)$$

Как следует из (7), при выполнении условия $\tau = \frac{\pi}{2} \tau_c$, $T_{2\text{эфф}}$ имеет минимум равный $3,8/\Delta S_2 \tau$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы дигидрата щавелевой кислоты выращены по методике [22]. Ориентирование кристаллов производили рентгеновским методом. Точность установки ориентации кристалла относительно внешнего магнитного поля H_0 при измерениях составляла $\sim 1^\circ$. Поликристаллический образец приготавливали в виде таблетки диаметром 8 и длиной 10 мм. Размеры образцов при измерениях времен спин-решеточной релаксации в лабораторной (T_1) и вращающейся (ВСК) системе координат ($T_{2\text{эфф}}$) для уменьшения неоднородности РЧ поля H_1 не превышали 50–70% объема РЧ-катушки. Измерения T_1 и $T_{2\text{эфф}}$ проводили на импульсном когерентном спектрометре лабораторного изготовления на частоте 30 МГц. T_1 измеряли с помощью стандартной импульсной последовательности $180^\circ - t - 90^\circ$, $T_{2\text{эфф}}$ — многоимпульсной последовательностью $90^\circ - \tau - (90_{90^\circ} - 2\tau - 90_{90^\circ} - 2\tau - 90_{90^\circ}) - \dots$ [17] при фиксированном интервале между импульсами $\tau = 11$ мкс. Длительность 90° -импульсов $t_w^{90^\circ}$ во всех экспериментах составляла 2,5 мкс, время восстановления приемника — 7,5 мкс. Сигналы спада свободной индукции (ССИ) после 90° -импульса при измерениях T_1 и последовательности солид-эхо при измерениях $T_{2\text{эфф}}$ подавали на запоминающий осциллограф С1-8 и фотографировали. Максимальная ошибка измерения T_1 и $T_{2\text{эфф}}$ не превышает 10%. Запись непрерывных спектров ПМР производили на спектрометре JNM3H-60 с приставкой для широких линий VL-2 на частоте 46,6 МГц. Во избежание эффектов насыщения запись спектров ПМР вели при малых уровнях РЧ-поля. Точность поддержания и измерения температуры образца составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Результаты исследования медленных реориентационных движений молекул воды в монокристалле дигидрата щавелевой кислоты многоимпульсной последовательности MW-4 приведены на рис. 1.

Измерения $T_{2\text{эфф}}$ производили в ориентации $H_0 \perp b$, $\varphi = 68^\circ$ от оси [100], в которой выполняется условие $H_{1\text{экв}} > H_{\text{лок}}$. Экспериментальный второй момент в этой ориентации, измеренный в [2], изменяется при понижении температуры от $3,5 \text{ Э}^2$ при комнатной температуре до $9,7 \text{ Э}^2$ при $t < -80^\circ\text{C}$ (см. рис. 1). В соответствии с этим $H_{\text{лок}}$ будет меньше $H_{1\text{экв}}$ на всем температурном интервале измерения $T_{2\text{эфф}}$ и, следовательно, для анализа полученной температурной зависимости $T_{2\text{эфф}}$ применимо выражение (7). Используя теоретическое значение уменьшения второго момента 180° -реориентационным движением ΔS [2] в исследуемой ориентации кристалла, найдем $T_{2\text{эфф, мин}}$, равное 82 мкс. Экспериментальное значение $T_{2\text{эфф, мин}} = 90 \pm 9$ мкс хорошо согласуется с расчетным; это свиде-

тельствует о том, что наблюдаемый при низких температурах минимум $T_{2эфф}$ обусловлен 180° -реориентационным движением молекул воды. Определенные из экспериментальных значений $T_{2эфф}$ с помощью (7) времена корреляции реориентационного движения в зависимости от температуры хорошо описываются аррениуссовской зависимостью $\tau_c = \tau_0 \exp(V_0/kT)$ с параметрами $V_0 = 6,6 \pm 0,3$ ккал/моль и $\tau_0 = 8,5 \cdot 10^{-13}$ с.

2. На рис. 2 приведены результаты измерений T_1 и $T_{2эфф}$ в поликристаллическом образце дигидрата щавелевой кислоты. В исследуемом

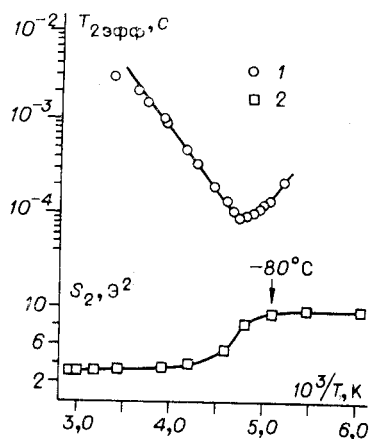


Рис. 1. Температурные зависимости времени затухания солид-эхо $T_{2эфф}$ (1) в многоимпульсной последовательности $90^\circ - \tau - (90_{90^\circ}^\circ - 2\tau - 90_{90^\circ}^\circ) - \dots$ и второго момента S_2 спектра ПМР [2] (2) в монокристалле дигидрата щавелевой кислоты. $H_0 \perp b$, $\varphi = 68^\circ$ от оси [100], $\tau = 11$ мкс, $t_w^{90^\circ} = 2,5$ мкс

температурном интервале релаксация одноэкспоненциальна. Анализ измерений T_1 проводили с помощью выражения (5).

Расчет S_2 спектра поглощения поликристаллического образца в случае «жесткой» решетки выполнялся по известной формуле Ван Флека [23]. Вычисление S_2 в предположении 180° -реориентационного движения молекул воды проводили по формуле работы [24]. При расчетах S_2 использованы координаты протонов, полученные в [2]. Рассчитанный второй момент «жесткой» решетки поликристаллического дигидрата щавелевой кислоты равен $24,38 \text{ Э}^2$, а в случае быстрого 180° -реориентационного движения молекул воды — $20,29 \text{ Э}^2$. Экспериментальный второй момент при комнатной температуре равен $21,6 \pm 1,0 \text{ Э}^2$, что хорошо согласуется с расчетным значением для случая реориентационного движения H_2O . S_2 «жесткой» решетки нам, к сожалению, не удалось измерить из-за сильных эффектов насыщения при низких температурах.

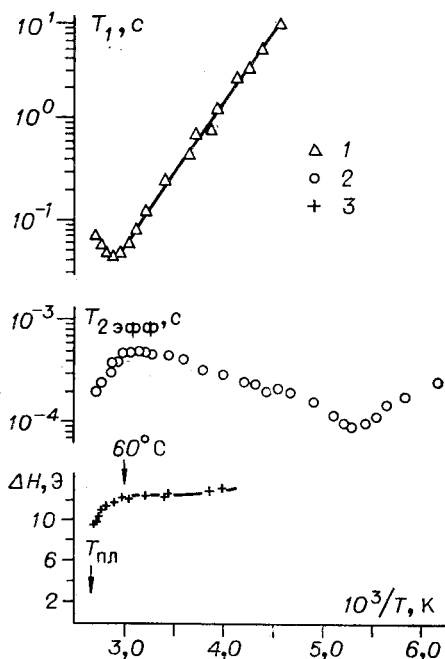
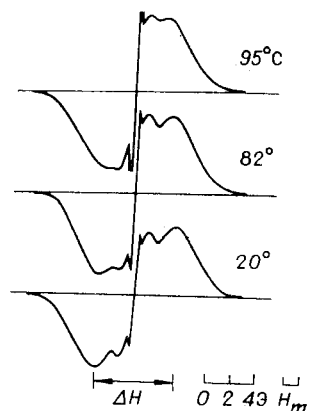


Рис. 2. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации T_1 (1), времени затухания солид-эхо $T_{2эфф}$ (2) в многоимпульсной последовательности $90^\circ - \tau - (90_{90^\circ}^\circ - 2\tau - 90_{90^\circ}^\circ) - \dots$ и ширины спектра ПМР ΔH (3) поликристаллического дигидрата щавелевой кислоты

Рис. 3. Спектры ПМР поликристаллического дигидрата щавелевой кислоты при высоких температурах. ΔH — ширина спектра, H_m — амплитуда модуляции, $\omega_0 = 46,6$ МГц



Используя полученное выше теоретическое значение ΔS_2 из (2), находим значение минимума T_1 , равное 68 мс, что довольно хорошо согласуется с экспериментальным значением $T_{1\text{мин}} = 50 \pm 5$ мс. Энергия активации реориентационного движения молекул воды, определенная из температурной зависимости T_1 в предположении аррениусовской зависимости τ_c от температуры, равна $6,7 \pm 0,3$ ккал/моль и $\tau_0 = 2,5 \cdot 10^{-13}$ с.

Измерение $T_{2\text{эфф}}$ в поликристаллическом образце, как видно из значения второго момента при этих температурах, проводили при $H_{1\text{экв}} \sim H_{\text{лок}}$. В этом случае формула (7) неприменима. При таких значениях РЧ-полей необходим учет спин-решеточной релаксации в локальных полях, и в общем случае расчет времени релаксации представляет значительные трудности [25]. Тем не менее из рис. 2 видно, что при низких температурах, как и в монокристалле, в поликристаллическом дигидрате щавелевой кислоты наблюдается отчетливый минимум $T_{2\text{эфф}}$, соответствующий медленным реориентационным движениям H_2O .

3. При исследовании температурной зависимости T_1 в поликристаллическом $\alpha - (\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нами было обнаружено изменение формы ССИ после 90° -импульса при температурах выше $+60^\circ\text{C}$. Анализ непрерывных спектров ПМР поликристалла, записанных в температурном интервале $-20 \div +98^\circ$, показывает, что вблизи плавления ($T_{\text{пл}} = +101,5^\circ$) характерный спектр ПМР, соответствующий трехспиновой системе в $\alpha - (\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2], начинает сужаться (см. рис. 2) и одновременно происходит заметное изменение его формы (рис. 3). При этих же температурах наблюдается также уменьшение времени $T_{2\text{эфф}}$ (см. рис. 2). Все эти факты убедительно свидетельствуют, что вблизи температуры плавления в дигидрате щавелевой кислоты появляется новый, отличный от реориентационного, вид подвижности с частотами ν_c , сравнимыми с шириной линии ПМР. Определить конкретный вид данного движения на основании имеющихся данных ПМР не представляется возможным, поскольку до температуры плавления не происходит полного сужения линии ПМР новым видом движения и не наблюдается высокотемпературный минимум $T_{2\text{эфф}}$. Однако наиболее вероятным видом движения при высоких температурах в дигидрате щавелевой кислоты, по-видимому, является диффузия молекул воды, наблюдаемая также и в ряде других кристаллогидратов [26, 27].

Энергия активации этого нового вида движения, определенная по [28], равна $13,0 \pm 1,3$ ккал/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные температурные зависимости $T_{2\text{эфф}}$ (при низких температурах) и T_1 (при высоких температурах) в моно- и поликристалле дигидрата щавелевой кислоты хорошо интерпретируются 180° -реориентационной подвижностью молекул воды. Энергия активации этого движения, полу-

ченая из температурных зависимостей T_1 и $T_{2\text{эфф}}$, согласуется с оценкой V_0 реориентации молекулы воды, связанной двумя атомами кислорода ($V_0 = 6,5$ ккал/моль) [41] и с энергиями активации реориентационного движения H_2O в кристаллогидратах, имеющих сходные длины водородных связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ (см. таблицу), но меньше энергий активации в этом же веществе по данным ПМР [2] и ДМР [4, 5].

Холани и Педерсен [2] энергию активации реориентационного движения H_2O в монокристалле $\alpha\text{-(COOH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ определяли из температурной зависимости S_2 . Однако, как показано в [28, 29], измерение V_0 таким образом, как правило, приводит к неточным результатам, как вследствие использования приближенной теории Бломбергера, Перселла и Паунда [19], так и вследствие того, что измерение второго момента в области сужения движением линии ЯМР зависит от большого числа экспериментальных параметров (регистрации крыльев линии ЯМР, насыщения, чувствительности аппаратуры и др.) и, следовательно, довольно произвольно.

Приближенной проверкой правильности полученного из S_2 значения V_0 может служить формула Уо—Федина [28]: $V_0 = 37 \cdot T_c(\text{K})$ ккал/моль, где T_c — температура начала сужения спектра ЯМР движением. Эта формула хорошо зарекомендовала себя при исследовании молекулярной подвижности в твердых телах [28].

Уменьшение S_2 в монокристалле $\alpha\text{-(COOH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ реориентационным движением H_2O начинается (см. рис. 1) вблизи -80° . В соответствии с формулой Уо—Федина в этом случае $V_0 = 7,5 \pm 0,7$ ккал/моль, что хорошо согласуется с полученными нами значениями потенциального барьера реориентации молекул воды из измерений T_1 и $T_{2\text{эфф}}$.

Анализ расхождения энергий активации реориентационного движения молекул тяжелой воды в $\alpha\text{-(COOD)}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ и H_2O в $\alpha\text{-(COOH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ более сложен, поскольку разница в V_0 реориентаций D_2O и H_2O наблюдалась и в других кристаллогидратах с водородной связью $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ (см. таблицу) и $\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$ [37]. В [30] была предпринята специальная попытка проверки импульсным методом ДМР правильности прежнего определения V_0 реориентационного движения D_2O в $\text{Ba(ClO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$ из температурной зависимости ширины линии [41]. Полученное значение V_0 совпадает с прежним и не уменьшает разницы энергий активации D_2O и H_2O . На основании разницы в энергиях активации молекул воды в этих кристалло-

Энергии активаций реориентационного движения и длины водородных (дейтеронных) связей в некоторых кристаллогидратах *

Соединение	Длины связей $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ или $\text{O}-\text{D}\dots\text{O}$ (Å)	Литература	Энергия активации, ккал/моль	Литература
$\text{Ba(ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,892, 2,892 (2,892)	32	5,0	8
$\text{Ba(ClO}_3)_2 \cdot \text{D}_2\text{O}$	2,892, 2,892 (2,892)	32	7,0	30
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,85, 2,98 (2,92)	31	$6,0 \pm 1,0$	10
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	2,85, 2,98 (2,92)	31	$9,2 \pm 1,5$	31
$\alpha\text{-(COOH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,865, 2,881 (2,723)	33	$6,7 \pm 0,3$	
$\alpha\text{-(COOD)}_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	2,856, 2,834 (2,845)	34	9,7	5,4
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,817, 2,824 (2,82)	35	$6,2 \pm 0,5$	6,7
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,871, 2,947 (2,909)	36	$7,3 \pm 0,8$	6

* В скобках приведены средние значения длин водородных связей $r_{\text{O}-\text{H}\dots\text{O}}$ ($r_{\text{O}-\text{D}\dots\text{O}}$)

гидратах и дейтератах в [10, 31] было высказано предположение о том, что увеличение потенциального барьера в дейтерированных соединениях связано с тем, что дейтеронная связь сильнее водородной. Полученные нами значения энергий активации 180° -реориентационных движений H_2O в дигидрате щавелевой кислоты, по-видимому, также подтверждают это предположение. Однако для полного подтверждения этой гипотезы, несомненно, нужны дополнительные систематические исследования и сравнения энергий активации реориентационного движения молекул тяжелой и обычной воды различными методами как в этих, так в других кристаллогидратах.

Авторы благодарны О. В. Фалалееву, Е. М. Киперману и А. М. Вахрамееву за помощь в проведении экспериментов и расчетов S_2 и А. Г. Лундину за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Dereppe, R. Touillaux, M. Van Meerseche. *J. Chim. Phys.*, **63**, 1265 (1966).
2. K. Haland, B. Pedersen. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3194 (1968).
3. G. R. Murray, jr., J. S. Waugh. *J. Chem. Phys.*, **29**, 207 (1958).
4. T. Chiba, G. Soda. *Proc. 14th Colloq. AMPERE*, Ljublyana, 722 (1967).
5. G. Soda, T. Chiba. *J. Chem. Phys.*, **50**, 439 (1969).
6. D. F. Holcomb, B. Pedersen. *J. Chem. Phys.*, **36**, 3270 (1962).
7. D. C. Lock, I. J. Lowe. *J. Chem. Phys.*, **44**, 2995 (1966).
8. A. A. Silvidi, J. W. McGrath, D. F. Holcomb. *J. Chem. Phys.*, **41**, 105 (1964).
9. J. W. McGrath, A. A. Silvidi. *J. Chem. Phys.*, **39**, 3017 (1963).
10. I. Berthold, A. Weiss. *Z. Naturforsch.*, **22a**, 1433 (1967).
11. T. Chiba. *J. Chem. Phys.*, **39**, 947 (1963).
12. А. Абрагам. *Ядерный магнетизм*. М., ИЛ, 1963.
13. G. P. Jones. *Phys. Rev.*, **148**, 332 (1966).
14. H. Schmiedel, D. Freude, W. Grönder. *Phys. Lett.*, **34A**, 162 (1971).
15. W. Grönder. *Wiss. Z. Karl Marx Univ., Math. Naturwiss. R.*, **23**, 506 (1974).
16. R. Müller, R. Willsch. *J. Magn. Res.*, **21**, 135 (1976).
17. P. Mansfield, D. Ware. *Phys. Lett.*, **23**, 421 (1966).
18. P. Mansfield. *Progress in NMR Spectroscopy*, vol. 8. Pergamon Press, Oxford, 1971.
19. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound. *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).
20. G. Soda, H. Chihara. *J. Phys. Soc. Japan*. **36**, 954 (1974).
21. R. Sjöblom. *J. Magn. Res.*, **22**, 425 (1975).
22. J. L. Torgesen, J. Strassburger. *Science*, **146**, 54 (1964).
23. J. H. Van Vleck. *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).
24. Н. А. Сергеев, О. В. Фалалеев. В сб. «Физика твердого тела». Красноярск, 1974, с. 260.
25. D. C. Ailion. *Adv. in Magn. Res.*, vol. 5. Academic Press, London, 1971.
26. T. Tsang, D. E. O'Reilly. *J. Chem. Phys.*, **43**, 4234 (1965); A. Avogadro, E. Cavellius, D. Müller, J. Petersson. *Phys. stat. sol. (b)*, **48**, 247 (1971).
27. H. Kiriyaма, R. Kiriyaма. *J. Phys. Soc. Japan.*, **28** Suppl., 114 (1970); Z. Trontelj, J. Pirnat. *Proc. 18th Colloq. Ampere*, Nottingham, 243 (1974).
28. Дж. С. Уо, Э. И. Федин. *ФТТ*, **4**, 2233 (1966).
29. E. R. Andrew, J. Lipofsky. *J. Magn. Res.*, **8**, 217 (1972).
30. T. Chiba, Y. Kakiuchi. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 828 (1968).
31. S. Ketudat, I. Berthold, A. Weiss. *Z. Naturforsch.*, **22a**, 1452 (1967).
32. S. K. Sikka, S. N. Momin, H. Rajagopal, R. Chidambaram. *J. Chem. Phys.*, **48**, 1883 (1968).
33. T. M. Sabine, G. W. Cox, B. M. Graven. *Acta crystallogr.*, **B 25**, 2437 (1969).
34. P. Coppens, T. M. Sabine. *Acta crystallogr.*, **B 25**, 2442 (1969).
35. M. Atoji, R. E. Rundle. *J. Chem. Phys.*, **29**, 1306 (1958).
36. H. G. Smith, S. W. Peterson, H. A. Levy. *J. Chem. Phys.*, **48**, 5561 (1968).
37. A. Weiss, A. Wüst. *Z. Naturforsch.*, **28a**, 1919 (1973).

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР

Статья поступила
17 мая 1976 г.