

УДК 548.0:539.27

О. В. ФАЛАЛЕЕВ, Н. А. СЕРГЕЕВ и А. Г. ЛУНДИН

**СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ И ОРИЕНТАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ВТОРОГО МОМЕНТА СПЕКТРОВ ЯМР**

Рассмотрены общие свойства ориентационной зависимости второго момента спектров ЯМР. На основе теории оптимального планирования эксперимента предложена методика определения параметров ориентационной зависимости с учетом кристаллической симметрии.

Введение

Известно, что на основе экспериментального изучения анизотропии второго момента спектров ЯМР монокристаллов можно получить ценную информацию о кристаллической структуре [1]. Вопросам практической реализации этой возможности было посвящено несколько работ [2-6], однако многие важные аспекты метода вторых моментов все еще остаются невыясненными. Прежде всего это относится к проблеме экспериментального определения параметров ориентационной зависимости второго момента, которая в свою очередь требует рассмотрения общих свойств ориентационной зависимости, определяемых кристаллической симметрией и не зависящих от конкретного расположения магнитных ядер в кристалле.

По-видимому, наиболее простым и удобным, хотя, разумеется, не единственным (см., напр., [3]), подходом к рассмотрению ограничений, обусловленных симметрией, является использование свойств тензора четвертого ранга, предложенного в [5] для описания ориентационной зависимости второго момента. Этот подход позволяет в значительной степени воспользоваться готовыми результатами, полученными, например, в теории упругости [7, 8]. Поэтому в первой части данной работы мы ограничимся лишь тем, что выпишем общую формулу ориентационной зависимости второго момента, а также ее отличные от нуля параметры и соотношения между ними для всех лауэвских групп. Отметим, что свойства симметрии поверхности второго момента, т. е. поверхности, у которой величина радиуса-вектора в данном направлении пропорциональна соответствующему значению второго момента, в принципе не позволяют различать кристаллографические классы в пределах одной группы Лауэ, поскольку метод ЯМР нечувствителен к обращению направления вектора магнитного поля \mathbf{H} .

Во второй части рассматривается методика экспериментального определения параметров ориентационной зависимости второго момента, позволяющая ограничиться измерениями при минимальном числе различных ориентаций вектора магнитного поля относительно кристалла. Эти ориентации выбираются как наиболее удобные для эксперимента. Рассмотрение проводится с помощью теории оптимального планирования эксперимента, на важность применения которой в рассматриваемой задаче впервые обратили внимание авторы [6]. Хорошим введением в используемую ниже область этой теории может служить обзорная статья [9]. Отметим, что методы планирования эксперимента представляются полезными не только для рассматриваемой здесь проблемы, но и для других областей физики твердого тела, занимающихся изучением анизотропных свойств кристаллов.

**Ориентационная зависимость второго момента
для различных кристаллографических систем**

Общую формулу ориентационной зависимости второго момента S можно записать в следующем виде [5]:

$$S(h_x, h_y, h_z) = S_{klmn}(9h_k h_l h_m h_n - 6h_k h_l \delta_{mn} + \delta_{kl} \delta_{mn}), \quad (1)$$

где h_x, h_y, h_z — направляющие косинусы вектора магнитного поля в прямоугольной системе координат, связанной с кристаллом; индексы k, l, m, n (знак суммирования по которым опущен) принимают независимо значения x, y, z ; $\delta_{m, n}$ — символ Кронекера. Компоненты тензора четвертого ранга

$$S_{klmn} = \frac{W}{N} \sum_{i>j}^N (R^{ij})^{-6} r_k^{ij} r_l^{ij} r_m^{ij} r_n^{ij}, \quad (2)$$

симметричного по отношению к перестановкам любых индексов, являются параметрами ориентационной зависимости (1), заключающими в себе

Таблица 1

Компоненты тензора S_{klmn} с учетом кристаллической симметрии

Кристаллографические системы	Кристаллографические классы	Выбор осей прямоугольной системы координат	Отличные от нуля компоненты и соотношения между ними	Число линейно независимых компонент
Триклинная	1; $\bar{1}$	Произволен	$S_{xxxx}; S_{yyyy}; S_{zzzz}; S_{xxxy}; S_{yyyz}; S_{zzzx}; S_{xyyy}; S_{yzzz}; S_{zzxx}; S_{xxyz}; S_{yyzx}; S_{zzxy}; S_{xxyy}; S_{yyzz}; S_{zzxx}$	15
Моноклинные	2; $m; \frac{2}{m}$	$z \parallel 2$ (или $\perp m$) x, y — произволен	$S_{xxxx}; S_{yyyy}; S_{zzzz}; S_{xxyy}; S_{yyzz}; S_{zzxx}; S_{xxyy}; S_{xyyy}; S_{zzxy}$	9
Ромбическая	222; $2mm; mmm$	Однозначен	$S_{xxxx}; S_{yyyy}; S_{zzzz}; S_{xxyy}; S_{yyzz}; S_{zzxx}$	6
Тригональная	32; $3m; \bar{3}m$	$z \parallel 3$ $x \parallel 2$ (или $\perp m$)	$S_{xxxx} = S_{yyyy} = 3S_{xxyy}; S_{zzzz}; S_{zzxx} = -S_{yyzz}; S_{zzxx} = S_{yyzz}$	4
	3; $\bar{3}$	$z \parallel 3$ x, y — произволен	Кроме приведенных выше $S_{yyyz} = -S_{xxyy}$	5
Тетрагональная	422; $4mm; \bar{4}2m; \frac{4}{m}mm$	$z \parallel 4$ $x \parallel 2$ (или $\perp m$)	$S_{xxxx} = S_{yyyy}; S_{zzzz}; S_{xxyy}; S_{zzxx} = S_{yyzz}$	4
	4; $\bar{4}; \frac{4}{m}$	$z \parallel 4$ x, y — произволен	Кроме приведенных выше $S_{xxyy} = -S_{xyyy}$	5
Гексагональная	622; $6mm; \bar{6}2m; \frac{6}{m}mm$ 6; $\bar{6}; \frac{6}{m}$	$z \parallel 6$ $x \parallel 2$ (или $\perp m$) $z \parallel 6$ x, y — произволен	$S_{xxxx} = S_{yyyy} = 3S_{xxyy}; S_{zzzz}; S_{yyzz} = S_{zzxx}$	3
Кубическая	23; $43m; m\bar{3}; \bar{4}32; m\bar{3}m$	Однозначен	$S_{xxxx} = S_{yyyy} = S_{zzzz}; S_{xxyy} = S_{yyzz} = S_{zzxx}$	2

структурную информацию. В формуле (2): $W = \frac{3}{2}I(I+1)(\gamma\hbar)^2$, где I — спин рассматриваемого сорта ядер с гиромангнитным отношением γ ; N — число резонирующих ядер; r_x^{ij} , r_y^{ij} , r_z^{ij} — направляющие косинусы векторов F^{ij} , соединяющих ядра i и j .

Вывод ограничений, налагаемых на компоненты тензора S_{klmn} симметрией кристалла, легко проводится по аналогии, например, с [7]. Результаты рассмотрения представлены в табл. 1. Используя эти результаты, нетрудно записать формулу ориентационной зависимости второго момента (1) для любой из лауэвских групп. Для удобства в табл. 1 выписаны все кристаллографические классы, распределенные по лауэвским группам.

Числа, определяющие количество линейно независимых параметров, совпадают с полученными ранее в [3]. Однако использованный в [3] метод расчета наталкивается на заметные трудности при анализе конкретных выражений для $S(h_x, h_y, h_z)$. Эти трудности не позволили, в частности, авторам [3] однозначно ответить на вопрос, касающийся возможности использования симметрии поверхности второго момента для различения лауэв-

ских групп $\bar{3}$ и $\bar{3}m$ в случае тригональной сингонии, а также $\frac{4}{m}$ и $\frac{4}{m}mm$ —

в тетрагональной. (Отметим, кстати, что в [4] делается вообще неверный вывод о том, что симметрия поверхности второго момента позволяет различать 11 групп Лауэ.)

В рамках тензорного подхода подобных трудностей не возникает, поскольку легко показать аналогично, например [3], что дополнительные ненулевые компоненты в группах $\bar{3}$ и $\frac{4}{m}$ являются лишь следствием неоднозначности выбора координатных осей x , y и всегда могут быть обращены в нуль при соответствующем повороте вокруг оси z на угол α , определяемый выражениями

$$\operatorname{tg} 3\alpha = \frac{-S_{vvyz}}{S_{xxxx}}; \quad \operatorname{tg} 4\alpha = \frac{4S_{xxxy}}{S_{xxxx} - 3S_{xxyy}}$$

для тригональной и тетрагональной сингоний соответственно. Таким образом, на основе симметрии поверхности второго момента можно различать только кристаллографические системы. Разумеется, это обстоятельство не устраняет необходимости отдельного рассмотрения методики экспериментального определения параметров ориентационной зависимости для лауэвских групп $\bar{3}$ и $\frac{4}{m}$, поскольку величина угла α не может быть определена заранее.

Экспериментальное определение параметров ориентационной зависимости второго момента

Предварительно кратко поясним сущность критерия G -оптимальности, используемого в теории планирования эксперимента при решении задачи экспериментального определения параметров некоторой функции (называемой функцией регрессии), общий вид которой априорно известен [9-11]. Для конкретности с самого начала будем иметь в виду функции, описывающие ориентационную зависимость второго момента. (В дальнейшем ориентацию вектора магнитного поля в (1) будем задавать с помощью сферических углов θ и φ ; при этом $h_x = \sin \theta \cos \varphi$; $h_y = \sin \theta \sin \varphi$; $h_z = \cos \theta$ и $S(h_x, h_y, h_z)$ обращается в $S(\theta, \varphi)$.)

Пусть число параметров ориентационной зависимости равно k и измерение вторых моментов проведено при $n \geq k$ различных ориентациях вектора \mathbf{H} , причем дисперсии всех измерений, σ_i ($i=1, 2, \dots, n$), известны. Применяя метод наименьших квадратов [12], можно определить не только

искомые параметры, но и их дисперсии и корреляционные моменты (ковариации), зная которые, можно затем рассчитать для произвольной ориентации вектора магнитного поля как значение второго момента, так и его дисперсию (называемую дисперсией предсказанных значений второго момента). Набор ориентаций в совокупности с законом распределения дисперсии второго момента по этим ориентациям называют планом, и задачей планирования эксперимента является выбор «наилучшего» плана в соответствии с тем или иным критерием оптимальности. При этом имеется в виду, что законом распределения дисперсии измеренных значений S можно управлять, распределяя по ориентациям соответствующим образом общее число измерений.

Критерий G -оптимальности требует, чтобы максимальная величина дисперсии предсказанных значений второго момента, $DS(\theta, \varphi)$, была минимально возможной. Из теории оптимального планирования эксперимента известно [9-11], что максимум $DS(\theta, \varphi)$ в расчете на одно измерение не может быть меньше, чем

$$\begin{array}{ccc} \text{Min} & \text{Max} & DS(\theta, \varphi) = \frac{k}{n} \sigma^2, \\ \text{по всем} & \text{по всем} & \\ \text{планам} & \text{ориентациям} & \end{array} \quad (3)$$

где $\sigma^2 = 1 / \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}$ есть так называемая дисперсия измерения с единичным

весом. В принципе всегда существует G -оптимальный план, для которого выполняется условие (3), и такие планы для многих функций найдены [9, 11]. Необходимо, однако, отметить, что стандартных способов построения G -оптимальных планов пока не имеется. Кроме того, может случиться, что ориентации вектора \mathbf{H} , рекомендуемые G -оптимальным планом, оказываются неудобными с экспериментальной точки зрения. Поэтому практический интерес представляет поиск не столько G -оптимальных планов самих по себе, сколько планов, удобных для экспериментального осуществления и в то же время достаточно близких к G -оптимальным.

Учитывая это обстоятельство, мы решили изучить возможности планов, на которые кроме ограничений, указанных во введении, наложено условие одинаковой дисперсии измеренных значений второго момента (такие планы называются равноточными), равной σ^2 . Нетрудно видеть, что для рассматриваемых планов критерий G -оптимальности принимает вид

$$\text{Max} DS(\theta, \varphi) = \sigma^2,$$

поскольку $n=k$.

Расчеты проводились с помощью ЭЦВМ в следующем порядке. Для каждого из типов ориентационной зависимости второго момента (см. табл. 1) на основе интуитивных соображений выбиралось несколько планов, удовлетворяющих отмеченным выше условиям. Для этих планов решались системы уравнений, определяющих компоненты S_{klmn} через значения вторых моментов, соответствующих выбранным ориентациям, после чего вычислялись дисперсии и корреляционные моменты найденных компонент тензора и рассчитывалась ориентационная зависимость $DS(\theta, \varphi)$. План, для которого максимальная величина дисперсии предсказанных значений второго момента оказывалась наименьшей, в случае необходимости несколько уточнялся с целью дальнейшей минимизации величины $\text{Max} DS(\theta, \varphi)$, при этом изменения углов θ и φ осуществлялись с шагом в 1° .

Окончательные результаты расчетов приведены в табл. 2, в которой выбор координатных осей совпадает с указанным в табл. 1. Как видно, все найденные планы являются либо G -оптимальными, либо достаточно близкими к ним. В последней графе указано число установок кристалла, позволяющих, поворачивая его вокруг оси, перпендикулярной вектору \mathbf{H} , полу-

чить все необходимые ориентации. Во всех случаях количество таких установок, преимущества которых подробно обсуждались в [5], является минимально возможным. Исключение составляет лишь лауэвская группа $\bar{3}$, для которой линейно независимый набор ориентаций может быть получен и на основе двух установок кристалла, однако при этом не удается найти плана с $\text{Max}DS(\theta, \varphi) < 3,8\sigma^2$.

На рисунке для иллюстрации приведены ориентационные зависимости дисперсии предсказанных значений второго момента для моноклинной и ромбической систем. Они представлены с помощью изолиний равных значений дисперсии S на стереографических проекциях. Ориентационная за-

Т а б л и ц а 2

Равноточные планы для определения параметров ориентационной зависимости $S(\theta, \varphi)$

Кристаллографические системы	Группы Лауэ	Ориентации вектора магнитного поля (θ, φ) (в град)	Max $DS(\theta, \varphi)$ (в единицах σ^2)	Число установок кристалла
Триклинная	$\bar{1}$	(29,0); (79,0); (126,0); (54,36); (101,36); (151,36); (29,72); (79,72); (126,72); (54,108); (101,108); (151,108); (29,144); (79,144); (126,144)	1,56	5
Моноклинная	$\frac{2}{m}$	(0,0); (45,0); (45,60); (45,120); (90,0); (90,36); (90,72); (90,108); (90,144)	1,10	4
Ромбическая	mmm	(0,0); (45,0); (45,90); (90,0); (90,45); (90,90)	1,00	3
Тригональная	$\bar{3}m$ $\bar{3}$	(0,0); (55,0); (90,0); (125,0); (0,0); (52,0); (52,40); (52,80); (90,0)	1,0 1,00	1 3*
Тетрагональная	$\frac{4}{m}mm$	(0,0); (45,0); (90,0); (90,45)	1,12	2
	$\frac{4}{m}$	(0,0); (45,0); (90,0); (90,30); (90,60)	1,18	2
Гексагональная	$\frac{6}{m}mm; \frac{6}{m}$	(0,0); (45,0); (90,0)	1,00	1
Кубическая	$m\bar{3}; m\bar{3}m$	(0,0); (55, 45)	1,00	1

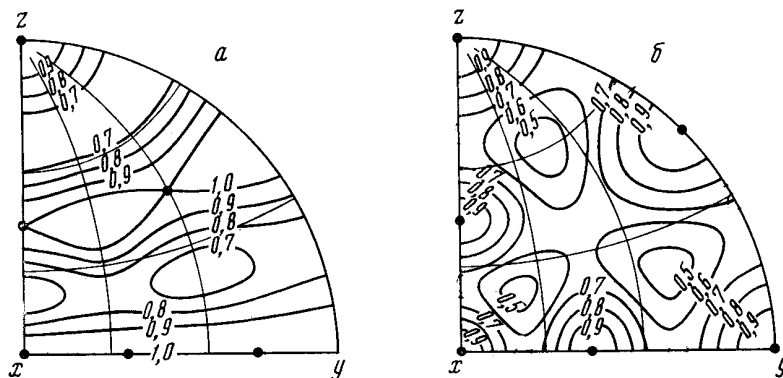
* См. текст.

висимость $DS(\theta, \varphi)$, как правило, обладает более высокой симметрией по сравнению с ориентационной зависимостью $S(\theta, \varphi)$, по этой причине для моноклинной системы приведена только половина рисунка, симметричного относительно прямой, отображающей плоскость zx . Следует отметить, что, строго говоря, у нас нет оснований утверждать, что рекомендуемые планы являются единственно приемлемыми, поскольку их поиск основывался на интуитивных предположениях. Однако, как показывает опыт, к использованию других планов нужно относиться осторожно, и проверка новых планов на близость к G -оптимальным действительно необходима. Вполне вероятно, что план, не уступающий на первый взгляд предлагаемому в табл. 2, может дать недопустимо большие ошибки вторых моментов.

В качестве примера рассмотрим два плана для кубической сингонии, которые наряду с G -оптимальным планом, приведенным в табл. 2, также являются удобными для экспериментального осуществления. Оба плана используют ориентации, соответствующие осям симметрии кубического кристалла: $(0^\circ, 0^\circ)$, $(45^\circ, 0^\circ)$ и $(54^\circ 48', 45^\circ)$, $(90^\circ, 45^\circ)$. Можно думать, что эти планы не должны были бы привести к существенно худшим результатам, однако расчеты показывают, что величины $\text{Max}DS(\theta, \varphi)$ принимают для них следующие значения: 1,9 и $25,0\sigma^2$. Если первый из этих планов

еще обеспечивает приемлемую точность, то второй оказывается практически непригодным*.

В заключение отметим, что рассмотренный выше вопрос об определении параметров ориентационной зависимости второго момента представляет собой лишь часть общей задачи использования метода вторых моментов для структурных исследований кристаллов. Завершающим этапом является нахождение относительных координат магнитных ядер и их среднеквадратических ошибок, которые обеспечивали бы совпадение соответствующих им «теоретических» компонент тензора S_{hlmn} , вычисленных по (2),



Ориентационная зависимость дисперсии предсказанных значений второго момента (в единицах σ^2) для моноклинной (а) и ромбической (б) синглов. Градусная сетка проведена через 30°

с экспериментально найденным. Как следует из предыдущего рассмотрения, если параметры ориентационной зависимости второго момента найдены с учетом критерия G-оптимальности, то, добиваясь совпадения теоретических и экспериментальных параметров, мы гарантируем совпадение теоретических и экспериментальных вторых моментов при любой ориентации вектора магнитного поля с точностью, не худшей, чем в тех ориентациях, при которых производились измерения.

Авторы выражают признательность К. С. Александрову за полезное обсуждение свойств тензора S_{hlmn} и Л. Г. Фалалеевой за расчеты на ЭЦВМ.

Литература

1. E. R. Andrew, D. Hyndman, Disc. Faraday Soc., **19**, 195, 1955.
2. D. V. McCall, R. W. Hamming. Acta crystallogr., **12**, 84, 1959; Ibid, **16**, 1071, 1963.
3. D. E. O'Reilly, T. Tsang. Phys. Rev., **128**, 2639, 1962.
4. J. M. Dereppe, R. Touillaux, M. Van Meerssche. J. chim. phys. et phys. chim. biol., **63**, 1265, 1966.
5. О. В. Фалалеев, Л. Г. Фалалеева, А. Г. Лундин. Кристаллография, **14**, 59, 1969.
6. И. К. Шмырев, Э. И. Федин. Ж. структурн. химии, **11**, 843, 1970.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Теория упругости. «Наука», М., 1965, стр. 52.
8. Ф. И. Федоров. Теория упругих волн в кристаллах. «Наука», М., 1965, стр. 35.
9. Т. И. Голикова, Н. Г. Мигешина. Сб. Новые идеи в планировании эксперимента. «Наука», М., 1969, стр. 21.
10. J. Kiefer, J. Wolfowitz. Canad. J. Math., **12**, 363, 1960.
11. P. G. Hoel. Ann. Math. Statistics, **36**, 1097, 1965.
12. Д. Худсон. Статистика для физиков. «Мир», М., 1970, стр. 146.

Институт физики СО АН СССР

Поступила в редакцию
20.I.1972
С доработки
2.IV.1973

* Другим примером неудачного выбора ориентаций может служить план, предложенный в [5], для триклинной сингонии без учета принципов теории оптимального планирования эксперимента, который также неприменим для практической работы.