

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОБЪЕДИНЕННЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ  
ПО КОМПЛЕКСНОЙ ПРОБЛЕМЕ «ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА»  
ОРДЕНА ЛЕНИНА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П. Н. ЛЕВБЕДЕВА  
АН СССР

# ПРОБЛЕМЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Посвящается памяти  
академика  
Евгения Константиновича  
ЗАВОЙСКОГО  
(отдельный оттиск)*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА 1978

# МЕТОД МОМЕНТОВ В ЯМР ТВЕРДОГО ТЕЛА

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

THE MOMENTS METHOD IN NMR OF SOLIDS, by *A. G. Lundin, N. A. Sergeev, O. V. Falaleev*. On the basis of general properties of the orientation dependence of moments the numbers of linearly independent parameters containing the structural information are determined for single crystals of all symmetry types. The experimental determination of these parameters is the most effective when the theory of optimal design of experiments is applied. The values of moments in the points of optimal designs are shown to be most convenient parameters of orientation dependence which allow the highest accuracy of determination of nuclei co-ordinates to be achieved with the help of the simplest experimental procedure.

The results of experimental determination of the protons co-ordinates in single crystals of the selenious acid ( $H_2SeO_3$ ), datolite ( $CaBSiO_4OH$ ), oxalic acid dihydrate ( $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ) are given. The results obtained show that a high accuracy, close to the neutronographical one, in determination of protons relative co-ordinates in crystals may be achieved by this technique.

## 1. Введение

Вслед за классической работой Ван-Флека [1], выявившей непосредственную связь между координатами магнитных ядер в кристалле и моментами экспериментально наблюдаемой линии поглощения ЯМР, стали предприниматься попытки использования этой связи для решения структурных задач. В обзорной статье Александрова и Скрипова [2] подробно освещен начальный период «освоения» формулы Ван-Флека для второго момента поликристаллических образцов. Несмотря на то, что в данном случае используется только одна экспериментально измеряемая величина, часто удавалось получить важную структурную информацию, хотя в целом такая методика является неоднозначной и ограниченной.

Первая работа, в которой был использован монокристалл с целью увеличения объема экспериментальной информации за счет анизотропии второго момента, принадлежит Эндрю и Хиндману [3]. Несмотря на заметный успех этой работы (было доказано плоскостное строение молекулы мочевины в кристалле, подтвержденное впоследствии нейтронографией [4]), основное значение ее заключается, на наш взгляд, в том, что она заставила задуматься над принципами использования ориентационной зависимости моментов для извлечения структурной информации. Параллельно с такого

рода исследованиями монокристаллов, основанными на интуитивных соображениях [5—8], в ЯМР твердого тела сформировалось отдельное направление, в котором сами принципы реализации метода моментов для структурных исследований кристаллов становятся объектом изучения.

Начало этому направлению было положено в работах Мак-Колла и Хемминга [9] и О'Рейли и Цанга [10], в которых рассматривались общие свойства ориентационной зависимости второго и четвертого моментов: влияние кристаллической симметрии, количество линейно независимых структурных параметров, связь их с параметрами угловых зависимостей моментов, получаемых при вращении кристалла в магнитном поле вокруг различных фиксированных направлений, и др. Такое рассмотрение составило необходимую базу для изучения методических основ использования анизотропных свойств моментов в структурных исследованиях кристаллов.

Острая дискуссия развернулась по наиболее важному в практическом отношении вопросу, связанному с оптимальной методикой получения экспериментальной информации из ориентационной зависимости моментов. Господствующая точка зрения [6—10] о необходимости изучения угловых зависимостей с достаточно мелким шагом, что требовало измерений моментов более чем при ста различных ориентациях кристалла в магнитном поле, подвергалась критике с двух диаметрально противоположных позиций. С одной стороны, Дерепл и др. [11] настаивали на экспериментальном измерении всей «поверхности второго момента», что еще во много раз увеличивало общее число различных ориентаций; с другой стороны, в нашей работе [12] предлагалось ограничиться минимально возможным количеством линейно независимых ориентаций кристалла в магнитном поле. Попытки сравнения различных методик по обеспечиваемой ими точности определения структурных параметров [13,14] натолкнулись на принципиальные трудности, связанные с отсутствием строгих количественных критериев оптимальности.

Ситуация существенно изменилась, когда для решения рассматриваемой задачи удалось привлечь теорию оптимального эксперимента. Впервые на такую возможность обратили внимание Шмырев и Федин [15]. К сожалению, сами авторы по существу отказались от использования общих свойств ориентационной зависимости моментов, что не позволило им реализовать преимущества нового подхода. Это было сделано в нашей работе [16]. В ней на основе принципов теории оптимального планирования и использования общих свойств ориентационной зависимости второго момента была разработана новая методика экспериментального изучения этой зависимости в структурных исследованиях кристаллов.

К настоящему времени возможности метода вторых моментов испытаны на ряде объектов и начата работа по обобщению накопленного опыта для использования моментов более высоких порядков [8, 10, 17, 18]. Проведенные нами исследования показали, что метод моментов в ряде случаев обладает уникальными возможностями при изучении структуры кристаллов.

## 2. Ориентационная зависимость моментов

В литературе предложено несколько различных способов записи общего выражения, описывающего ориентационную зависимость второго (и четвертого) момента [9, 10, 19]. Все они основываются на окончательных формулах, выведенных Ван-Флеком [4], что затрудняет их обобщение на высшие моменты. В данной работе формула ориентационной зависимости выводится из самого общего определения моментов, что дает возможность анализировать анизотропные свойства моментов любого порядка. Отличительной особенностью этого рассмотрения является использование свойств тензора диполь-дипольного взаимодействия магнитных моментов ядер, что делает окончательные результаты физически более наглядными и удобными в практической работе.

Вначале ограничимся для простоты «жесткой» решеткой с одним сортом магнитных ядер, когда единственной причиной, определяющей наблюдаемую форму линии поглощения ЯМР, является диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами ядер, описываемое хорошо известным «усеченным» гамильтонианом  $\mathcal{H}_d^0$  [20]. Такие условия хорошо выполняются, например, в случае протонного магнитного резонанса в диамагнитных кристаллах.

Выражение для  $n$ -го момента определяется следующей формулой [20]:

$$M_n = \frac{1}{\text{Sp} \{I_x^2\}} \text{Sp} \{ \underbrace{[\mathcal{H}_d^0 [\mathcal{H}_d^0, \dots [\mathcal{H}_d^0, I_x] \dots]]}_{n \text{ раз}} I_x \}, \quad (1)$$

где

$$\mathcal{H}_d^0 = \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar^2 \sum_{i,j} R_{ij}^{-3} [1 - 3(r_z^{ij})^2] [I_{iz} I_{jz} - \frac{1}{4} (I_{i+} I_{j-} + I_{i-} I_{j+})]. \quad (2)$$

Здесь использованы общепринятые обозначения:  $\gamma$  — ядерное гиромагнитное отношение,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $R_{ij}$  — длина вектора, соединяющего ядра с индексами  $i$  и  $j$ ,  $r_z^{ij} = \cos \theta_{ij}$ , где  $\theta_{ij}$  — угол между вектором  $\mathbf{R}_{ij}$  и вектором магнитного поля

$\mathbf{H}_0$ , направленным по оси  $z'$  в прямоугольной системе координат  $x'y'z'$ ,  $I_{x'} = \sum_i I_{ix'}$ ,  $I_{ix'} = 1/2 (I_{i+} + I_{i-})$ ,  $I_{iz'}$  — спиновые операторы. Введем для координатной и спиновой частей гамильтониана  $\mathcal{H}_d^0$  отдельные обозначения:

$$\mathcal{D}_{z'z'}^{ij} \equiv 1/2 \gamma^2 \hbar^2 R_{ij}^{-3} [1 - 3 (r_{z'}^{ij})^2], \quad (3)$$

$$E(ij) \equiv [I_{iz'} I_{jz'} - 1/4 (I_{i+} I_{j-} + I_{i-} I_{j+})], \quad (4)$$

с помощью которых он принимает следующий компактный вид:

$$\mathcal{H}_d^0 = \sum_{i,j} \mathcal{D}_{z'z'}^{ij} E(ij). \quad (5)$$

Выражение (3) определяет  $zz$ -компоненту тензора диполь-дипольного взаимодействия между ядрами и индексами  $i$  и  $j$ ,

$$\mathcal{D}_{k_1 k_2}^{ij} \equiv \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar^2 R_{ij}^{-3} (\delta_{k_1 k_2} - 3 r_{k_1}^{ij} r_{k_2}^{ij}), \quad (6)$$

где  $\delta_{k_1 k_2}$  — символ Кронеккера,  $r_{k_1}^{ij}$ ,  $r_{k_2}^{ij}$  ( $k_1, k_2 = x', y', z'$ ) — направляющие косинусы вектора  $R_{ij}$ .

После подстановки (5) в (1), оставляя под знаком  $\text{Sp} \{ \dots \}$  только спиновые операторы, приходим к следующему выражению для  $n$ -го момента:

$$M_n = \frac{1}{\text{Sp} \{ I_{x'}^2 \}} \sum_{i_1, j_1} \sum_{i_2, j_2} \dots \sum_{i_n, j_n} \mathcal{D}_{z'z'}^{i_1 j_1} \mathcal{D}_{z'z'}^{i_2 j_2} \dots \mathcal{D}_{z'z'}^{i_n j_n} \times \\ \times \text{Sp} \{ [E(i_1 j_1), [E(i_2 j_2), \dots [E(i_n j_n), I_{x'}] \dots] I_{x'}] \}, \quad (7)$$

которое представляется наиболее удобным для изучения общих свойств ориентационной зависимости. Действительно, поскольку величины  $\text{Sp} \{ \dots \}$  являются инвариантными относительно выбора системы координат, общий вид ориентационной зависимости моментов определяется произведениями  $\mathcal{D}_{z'z'}^{i_1 j_1} \mathcal{D}_{z'z'}^{i_2 j_2} \dots \mathcal{D}_{z'z'}^{i_n j_n}$ . В таком случае легко получить выражение для  $M_n$  в произвольной системе координат  $x y z$ , в которой ориентация вектора  $\mathbf{H}_0$  задается направляющими косинусами  $h_{k_1}$ ,  $h_{k_2}$  ( $k_1, k_2 = x, y, z$ ). Для этого необходимо воспользоваться законом преобразования компонент тензора второго ранга:

$$\mathcal{D}_{z'z'}^{ij} = \sum_{k_1, k_2} \mathcal{D}_{k_1 k_2}^{ij} h_{k_1} h_{k_2}. \quad (8)$$

В результате приходим к окончательному выражению:

$$M_n(h_x, h_y, h_z) = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_{2n}} S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}} h_{k_1} h_{k_2} \dots h_{k_{2n}}, \quad (9)$$

где

$$S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}} = \frac{1}{\text{Sp} \{I_x^2\}} \sum_{i_1, j_1} \sum_{i_2, j_2} \dots \sum_{i_n, j_n} \mathcal{D}_{k_1 k_2}^{i_1 j_1} \mathcal{D}_{k_3 k_4}^{i_2 j_2} \dots \mathcal{D}_{k_{2n-1} k_{2n}}^{i_n j_n} \times \\ \times \text{Sp} \{ [E(i_1 j_1), [E(i_2 j_2), \dots [E(i_n, j_n), I_x] \dots] I_x] \}. \quad (10)$$

Таким образом, как видно из (9), (10), ориентационная зависимость моментов определяется произведениями  $h_{k_1}, h_{k_2}, \dots, h_{k_{2n}}$  направляющих косинусов вектора  $\mathbf{H}_0$ . Параметрами этой ориентационной зависимости являются компоненты тензора  $2n$ -ранга  $S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}}$ , симметричного как по всем парам индексов, так и относительно перестановок пар. Эти компоненты не зависят от направления вектора магнитного поля в кристалле и полностью определяются взаимным расположением магнитных ядер, являясь, таким образом, структурными параметрами. Общее число компонент тензора  $S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}}$  равно  $3^n$ , однако количество различных структурных параметров, которые могут быть найдены из анализа ориентационной зависимости (9), определяется числом линейно независимых функций  $h_{k_1} h_{k_2} \dots h_{k_{2n}}$ , равных числу сочетаний с повторениями из трех объектов по  $2n$  [21], т. е.

$$N(M_n) = \binom{2n - 1 + 3}{2n} = (2n + 1)(n + 1). \quad (11)$$

Если симметрия кристалла выше триклинной, то количество линейно независимых компонент уменьшается. Анализ симметричных свойств тензоров  $S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}}$  позволяет рассмотреть ограничения, накладываемые кристаллической симметрией на ориентационную зависимость  $M_n(h_x, h_y, h_z)$ , с помощью стандартных методик теоретической кристаллофизики [22]. В частности, используя теорию представлений групп [22, 23], можно определить число линейно независимых параметров, не вычисляя самих компонент  $S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}}$ . Результаты такого анализа представлены в табл. 1 и дают количественное представление о принципиальных возможностях использования моментов любого порядка в структурных исследованиях кристаллов. В литературе имеются данные лишь для второго и четвертого моментов, которые совпадают с нашими результатами для  $N(M_2)$  и  $N(M_4)$ .

Следует отметить, что при выводе формул, определяющих  $S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}}$  в явном виде, единственная трудность (преодолеваемая, впрочем, с помощью ЭВМ) состоит в вычислении шпуров от произведений спиновых операторов. На сегодняшний день они вычислены лишь для второго, четвертого [1], шестого и восьмого [24]

Таблица 1  
Количество линейно независимых параметров  $N(M_n)$ ,  
описывающих  $M_n(\theta, \varphi)$

Кристаллографическая система	Группа Лауэ	$N(M_n)$	$N(M_2)$	$N(M_4)$	$N(M_6)$	$N(M_8)$
Триклинная	$\bar{1}$	$(2n+1)(n+1)$	15	45	91	155
Моноклинная	$2/m$	$(n+1)^2$	9	25	49	81
Ромбическая	$mmm$	$\frac{1}{2}(n+1)(n+2)$	6	15	28	45
Тригональная	$\bar{3}$	$\frac{1}{3}(2n+1)(n+1) + \frac{2}{3}\alpha$	5	15	34	51
	$\bar{3}m$	$\frac{1}{3}(n+1)(n+2) + \frac{1}{3}\alpha$	4	10	19	30
Тетрагональная	$4/m$	$\frac{1}{2}[(n+1)^2 + 1]$	5	13	25	41
	$4/mmm$	$\frac{1}{4}(n+2)^2$	4	9	16	25
Гексагональная	$6/m$	$\frac{1}{3}(n+1)^2 + \frac{2}{3}(\alpha + \beta)$	3	9	17	27
	$6/mmm$	$\frac{1}{6}(n+1)(n+4) + \frac{1}{3}(\alpha + \beta)$	3	7	12	18
Кубическая	$m\bar{3}$	$\frac{1}{6}(n+1)(n+2) + \frac{2}{3}\alpha$	2	5	10	15
	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{12}(n+2)(n+4) + \frac{1}{3}\alpha$	2	4	7	10

Примечание.  $\alpha = 2|\cos n\rho| - 1 = \begin{cases} 1, & \text{если } n = 6S, \\ 0, & \text{если } n \neq 6S; \end{cases}$   $\beta = 2|\cos(n+2)\rho| - 1 = \begin{cases} 1, & \text{если } n = 6S - 2, \\ 0, & \text{если } n \neq 6S - 2, \end{cases}$  где  $\rho = 2\pi/3$  и  $S$  — целое положительное число.

моментов. Например, для второго момента

$$\frac{1}{\text{Sp}\{I_x^2\}} \text{Sp}\{[E(i_1j_1), [E(i_2j_2), I_x]] I_x\} = \frac{3I(I+1)}{N} \delta_{i_1i_2} \delta_{j_1j_2},$$

где  $N$  — общее число магнитных ядер, что приводит к

$$S_{k_1k_2k_3k_4} = \frac{3I(I+1)}{N} \sum_{i,j}^{N!} \mathcal{D}_{k_1k_2}^{ij} \mathcal{D}_{k_3k_4}^{ij}.$$

Из общего числа компонент  $S_{k_1k_2k_3k_4}$ , равная 81, различных имеется 21, среди которых согласно (11) линейно независимых величин всего 15 [25].

Проведенное рассмотрение легко обобщается на случай, когда в решетке присутствуют другие сорта магнитных ядер, а также когда имеет место подвижность магнитных ядер с достаточно высокой частотой. При этом общая формула ориентационной зависимости моментов сохраняется, изменению подлежат лишь выражения, определяющие  $S_{k_1k_2\dots k_{2n}}$ . В частности, для учета подвижности компоненты тензоров  $\mathcal{D}_{k_1k_2}^{ij}$  просто должны быть взяты усредненными по всем положениям ядер  $i$  и  $j$  в процессе движения [25, 26].

Приведем также другую форму записи ориентационной зависимости  $n$ -го момента, эквивалентную (9), которую иногда удобно использовать:

$$M_n(\theta, \varphi) = \sum_{p=0}^n \sum_{t=0}^{2p} (a_{2p,t} \cos t\varphi + b_{2p,t} \sin t\varphi) P_{2p}^t(\cos \theta). \quad (12)$$

Здесь  $\theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы вектора  $H_0$  в системе координат  $xyz$ ,  $P_{2p}^t(\cos \theta)$  — присоединенные функции Лежандра. Структурные параметры  $a_{2p,t}$  и  $b_{2p,t}$  являются линейными комбинациями компонент  $S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}}$ .

### 3. Использование метода моментов для изучения структуры кристаллов

Обсуждение проблемы поиска координат магнитных ядер логически разбивается на два этапа: 1) экспериментальное определение структурных параметров функции  $M_n(h_x, h_y, h_z) \sim M_n(\theta, \varphi)$  и 2) определение модели кристаллической структуры, согласующейся с найденными параметрами.

Наличие общего выражения для  $M_n(\theta, \varphi)$  дает возможность для решения задачи первого этапа использовать хорошо разработанный математический аппарат теории планирования регрессионных экспериментов, т. е. экспериментов, направленных на определение параметров функций, общий вид которых заранее известен. Основы теории оптимального эксперимента подробно рассмотрены в монографии В. В. Федорова [27], поэтому мы ограничимся лишь краткими пояснениями основных ее положений применительно к нашей задаче.

Ошибки в определении структурных параметров существенно зависят от того, в каких точках  $(\theta, \varphi)$  проведено экспериментальное измерение  $M_n(\theta, \varphi)$ . Теория оптимального планирования эксперимента указывает для функции вида (9), (12), при каких значениях углов  $\theta$  и  $\varphi$  необходимо измерить  $M(\theta, \varphi)$ , чтобы при заданном общем числе измерений найти наилучшим образом, т. е. с минимальной ошибкой, искомые структурные параметры. Согласно этой теории [27, 28] для нахождения параметров функции  $M_n(\theta, \varphi)$  с минимально возможной ошибкой при заданном объеме эксперимента необходимо сконцентрировать весь эксперимент в точках так называемого  $D$ -оптимального плана, минимизирующего обобщенную дисперсию искомых параметров (объем эллипсоида ошибок).

В настоящее время разработаны численные математические методы построения  $D$ -оптимальных планов практически для любых регрессионных функций [27]. Однако эти методы, естественно, не



учитывают особенностей ЯМР-эксперимента, подробно рассматриваемых в [12, 16]. В работе [16] нами были найдены  $D$ -оптимальные (или близкие к ним) планы для второго момента для всех кристаллографических систем. Были построены также аналогичные планы для четвертого момента, один из которых для кристаллов ромбической сингонии (используется ниже при анализе кристаллической структуры) приведен далее в табл. 5. Построением оптимальных планов полностью решается задача первого этапа структурного анализа, сводя эксперимент к измерению моментов при минимально возможном числе  $N(M_n)$  (см. табл. 1) различных ориентаций кристалла в магнитном поле.

Второй из отмеченных выше этапов — поиск модели кристаллической структуры, удовлетворяющей экспериментальным данным, — представляет собой чисто вычислительную задачу и не встречает принципиальных трудностей. Обычно используется метод наименьших квадратов [29], с помощью которого, начиная с нулевого приближения, уточняют координаты магнитных ядер и сводят к минимуму сумму квадратов разностей между теоретическими и экспериментальными структурными параметрами. Такой процесс обычно называют минимизацией.

Необходимо отметить, что при этом нужно учитывать коэффициенты корреляции между экспериментальными значениями структурных параметров [29]. В тех случаях, когда корреляции не учтены [7, 10, 11], это может приводить к ошибкам по крайней мере в оценке погрешностей найденных координат магнитных ядер.

Существенным для нас является то обстоятельство, что свойства  $D$ -оптимальности не зависят от формы представления регрессионной функции [27]. Поэтому вместо искомых структурных параметров  $S_{k_1 k_2 \dots k_{2n}}$  можно взять любые их линейные комбинации и, в частности, сами значения моментов  $M_n(\theta, \varphi)$ , соответствующие ориентациям  $D$ -оптимального плана. Преимущества использования моментов в качестве структурных параметров заключаются в том, что их экспериментальные значения являются некоррелированными величинами, поэтому при поиске модели кристаллической структуры не требуется учитывать коэффициенты корреляции между экспериментальными параметрами.

Кифером и Вольфовицем [30] было показано, что  $D$ -оптимальный план является в то же время и  $G$ -оптимальным (минимаксным) планом, минимизирующим максимальное значение дисперсии самой регрессионной функции. Эквивалентность критериев  $D$ - и  $G$ -оптимальности имеет для нас важные практические следствия, поскольку, минимизируя сумму квадратов разностей между теоретическими и экспериментальными значениями моментов в точках  $G$ -оптимального плана, мы гарантируем, что найденная модель кристаллической структуры обеспечивает совпадение теоретических и экспериментальных значений  $M_n$  при любой ориентации

вектора магнитного поля с точностью, не худшей, чем в тех ориентациях, при которых производились измерения.

Инвариантность рассматриваемых оптимальных планов по отношению к линейным преобразованиям регрессионной функции позволяет также обосновать целесообразность планирования эксперимента без учета конкретных особенностей кристаллической структуры. Действительно, если ожидаемое решение известно настолько хорошо, что справедливо линейное разложение моментов в ряд по поправкам к координатам нулевого приближения, можно думать, что наиболее эффективное планирование эксперимента будет в том случае, если непосредственно минимизировать обобщенную дисперсию уточняемых координат ядер. Однако именно в силу линейной связи моментов с искомыми координатами  $D$ -оптимальный план в этом случае оказывается тождественным плану, найденному на основе общего выражения для  $M_n(\theta, \varphi)$ .

Эффективным средством изучения процесса минимизации в наиболее «чистом» виде является исследование математических моделей различных кристаллических решеток. Математическое моделирование позволяет оценить предельно достижимую точность определения координат магнитных ядер, отвлекаясь от многих усложняющих факторов, обусловленных экспериментальными систематическими ошибками [31, 32]. В частности, было показано, что для получения точности определения длины и направления кратчайшего междуядерного вектора в кристаллах, сравнимой с нейтронографической, как правило, необходима точность измерения второго момента около 1%. Если используется и четвертый момент, то точность его измерения должна быть около 5%. Возможности экспериментального измерения моментов обсуждались в работах [18, 33—35], из которых следует, что получение таких точностей является вполне реальным.

#### 4. Экспериментальные результаты

Приводимые ниже экспериментальные результаты исследований некоторых кристаллов иллюстрируют различные случаи, когда метод моментов приводит к получению полезной структурной информации. Мы не останавливаемся здесь на вопросах, связанных с установкой заданной ориентации кристалла в магнитном поле, устранением систематических ошибок при экспериментальных измерениях моментов, подробностями расчетов на ЭВМ и др. Значения среднеквадратических ошибок даются в скобках в единицах последнего разряда. Со знаком  $\pm$  приводятся утроенные среднеквадратические ошибки (соответствующие доверительной вероятности, большей 99%). Приводимые экспериментальные значения моментов соответствуют комнатной температуре.

**Определение координат атомов водорода в датолите,  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ .** Кристаллы минерала датолита интересны в том отношении, что в присутствии атомов бора нейтронография встречается с трудностями в определении координат атомов водорода, обусловленными сильным поглощением нейтронов изотопом  $^{10}\text{B}$ . В то же время для метода моментов в ЯМР наличие магнитных ядер бора, координаты которых известны из рентгеноструктурных работ, напротив, способствует привязке протонов к сетке тяжелых атомов, что позволяет определить абсолютные координаты атомов водорода в элементарной ячейке.

Изучались природные монокристаллы из Тетюхе (Дальний Восток). Пространственная группа датолита —  $P2_1/c$ ; в элементарной ячейке — четыре формульные единицы  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ ; параметры элементарной ячейки и координаты тяжелых атомов (Ca, B, Si, O) взяты из работы [36]. Проекция элементарной ячейки на плоскость  $bc$  приведена на рис. 1. Ранее попытки определения координат протонов в датолите предпринимались методами инфракрасной спектроскопии [37] и протонного магнитного резонанса [6], однако в обоих случаях точность определения координат весьма невелика.

Для кристаллов моноклинной сингонии рекомендуемый нами [16] оптимальный план для второго момента включает в себя девять ориентаций ( $\theta, \varphi$ ), приведенных в табл. 2. Там же представлены и экспериментальные значения вторых моментов. Угол  $\theta$  отсчитывается от кристаллографической оси  $b$  (оси симметрии второго порядка), угол  $\varphi$  — от кристаллографической оси  $a$ , положительные значения угла  $\varphi$  лежат внутри тупого угла между положительными направлениями осей  $a$  и  $c$ .

В качестве нулевого приближения для координат протонов принимались различные точки, отстоящие от атома кислорода гидроксильной группы на  $0,91 - 1,15\text{Å}$ . В результате минимизации было получено единственное решение со следующими координатами протонов (в долях элементарной ячейки):

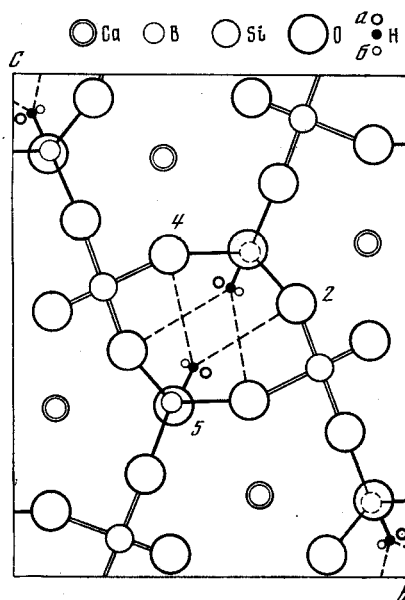


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки датолита на плоскость  $bc$ . Проекции координат протонов даны также по данным работы [37] (а) и [6] (б)

Таблица 2  
Ориентации вектора  $H_0$  ( $\theta$ ,  $\varphi$ ) и экспериментальные значения вторых моментов в датолите

$\theta^\circ; \varphi^\circ$	$M_2, \text{Э}^2$	$\theta^\circ; \varphi^\circ$	$M_2, \text{Э}^2$	$\theta^\circ; \varphi^\circ$	$M_2, \text{Э}^2$
0; 0	3,01 (5)	45; 60	3,25 (6)	90, 0	4,65 (5)
45; -60	2,21 (4)	90; -72	2,84 (5)	90; 36	3,23 (6)
45; 0	1,51 (6)	90; -36	10,52 (7)	90; 72	2,70 (6)

$x = 0,8783$  (27);  $y = 0,5407$  (18);  $z = 0,5766$  (15). Среднеквадратичные ошибки не превышают ошибок определения координат атомов кислорода рентгеноструктурным методом в [36].

Найденные координаты отмечены на рис. 1 зачерненными кружками. Полученные результаты оказались весьма интересными в том смысле, что они указывают на наличие симметричной раздвоенной водородной связи [38, 39] гидроксильной группы O (5) — H с атомами кислорода O (2) и O (4). Геометрические характеристики обнаруженной раздвоенной водородной связи следующие: расстояния O(5)—H = 0,980 (3), H — O(2) = 2,244 (21), H — O (4) = 2,254 (21) Å; углы O (5) — H — O (2) = 128,8, O (5) — H — O (4) = 129,1°.

**Определение относительных координат протонов в дигидрате щавелевой кислоты,  $(\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ .** Дигидрат щавелевой кислоты явился предметом многочисленных исследований методом ЯМР [11, 19, 40, 41]. Однако между данными последних работ: с одной стороны Халанда и Педерсена и с другой — Шоблума, обработавшего экспериментальные результаты Дерепи с соавторами, — наблюдаются явные разногласия, что побудило нас провести дополнительное исследование этого кристалла.

Монокристаллы выращивались по методике [42]. Пространственная группа  $P2_1/n$ ; в элементарной ячейке содержится четыре формульные единицы  $\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Проекция элементарной ячей-

Таблица 3  
Экспериментальные значения вторых моментов в дигидрате щавелевой кислоты

$\theta^\circ; \varphi^\circ$	$M_2, \text{Э}^2$	$\theta^\circ; \varphi^\circ$	$M_2, \text{Э}^2$	$\theta^\circ; \varphi^\circ$	$M_2, \text{Э}^2$
0; 0	8,64 (14)	45, 120	12,06 (15)	90, 72	20,85 (26)
45; 0	45,54 (90)	90; 0	22,76 (30)	90, 108	31,07 (33)
45; 60	15,35 (16)	90; 36	6,54 (8)	90; 144	4,96 (11)

ки на плоскость  $ac$  по данным последней нейтронографической работы [43] приведена на рис. 2. Два структурно неэквивалентных атома водорода  $H_1$  и  $H_2$  принадлежат молекуле воды и один  $H_3$  — карбоксильной группе. Экспериментальные значения вторых моментов представлены в табл. 3. Оптимальный план совпадает с использованным для датолита, с той лишь разницей, что отсчет угла  $\varphi$  проводится от направления  $a^*$ , перпендикулярного кристаллографическим осям  $b$  и  $c$ , в сторону оси  $c$ .

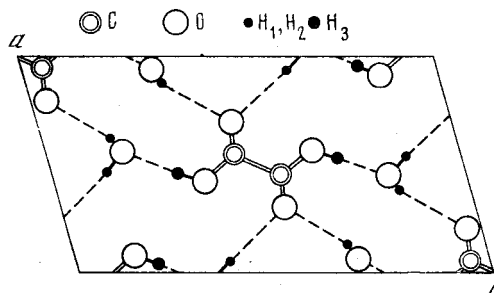


Рис. 2. Проекция элементарной ячейки дигидрата щавелевой кислоты на плоскость  $ac$

При машинных расчетах теоретических значений вторых моментов учитывалось, что протоны молекулы воды при комнатной температуре быстро обмениваются местами (флиппинг). Тензоры  $\mathcal{D}_{kl}^s$  (6) брались усредненными по флиппингу следующим образом: внутри отдельной трехпротонной группы ( $H_1H_2H_3$ )

$$\overline{\mathcal{D}_{kl}^{12}} = \mathcal{D}_{kl}^{12}, \quad \overline{\mathcal{D}_{kl}^{13}} = \overline{\mathcal{D}_{kl}^{23}} = 1/2(\mathcal{D}_{kl}^{13} + \mathcal{D}_{kl}^{23});$$

между группами

$$\overline{\mathcal{D}_{kl}^{11'}} = \overline{\mathcal{D}_{kl}^{12'}} = \overline{\mathcal{D}_{kl}^{21'}} = \overline{\mathcal{D}_{kl}^{22'}} = 1/4(\mathcal{D}_{kl}^{11'} + \mathcal{D}_{kl}^{12'} + \mathcal{D}_{kl}^{21'} + \mathcal{D}_{kl}^{22'}),$$

$$\overline{\mathcal{D}_{kl}^{13'}} = \overline{\mathcal{D}_{kl}^{23'}} = 1/2(\mathcal{D}_{kl}^{13'} + \mathcal{D}_{kl}^{23'}),$$

$$\overline{\mathcal{D}_{kl}^{31'}} = \overline{\mathcal{D}_{kl}^{32'}} = 1/2(\mathcal{D}_{kl}^{31'} + \mathcal{D}_{kl}^{32'}), \quad \overline{\mathcal{D}_{kl}^{33'}} = \mathcal{D}_{kl}^{33'}.$$

В результате минимизации не удается определить абсолютные координаты протонов в элементарной ячейке с достаточно высокой точностью, вследствие слишком слабого взаимодействия между протонами различных групп. Однако точность определения относительных координат, описывающих геометрию и ориентацию трехспиновой группы в кристалле, оказывается довольно высокой. В частности, точность определения длины и ориентации самого короткого вектора, соединяющего протоны молекулы воды, не уступает нейтронографической. Полученные межпротонные расстояния и углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , образуемые межпротонными векторами с

Таблица 4  
Относительные координаты протонов в  $(\text{COOH}\cdot\text{H}_2\text{O})_2$   
по данным различных методов

Метод	$ij$	$R_{ij}, \text{Å}$	$\alpha_{ij}^\circ$	$\beta_{ij}^\circ$	$\gamma_{ij}^\circ$
Нейтроннография [43]	12	1,532 (8)	39,4 (3)	55,3 (3)	87,1 (2)
	13	2,124 (7)	46,0 (2)	83,7 (2)	26,8 (2)
	23	2,055 (5)	81,8 (2)	71,9 (2)	19,6 (2)
Формы линии ПМР [41]	12	1,595 (4)	38,9 (2)	55,5 (1)	87,5 (2)
	13	2,131 (17)	46,6 (6)	81,4 (5)	29,1 (5)
	23	2,046 (10)	85,7 (7)	72,5 (5)	19,4 (4)
Вторые моменты [11, 19]	12	1,66	45,4	55,5	77,4
	13	2,03	37,2	87,3	36,7
	23	2,16	77,9	67,1	23,1
Вторые моменты (настоящая работа)	12	1,614 (7)	39,4 (2)	54,9 (2)	87,5 (3)
	13	2,137 (30)	43,9 (20)	87,9 (40)	29,9 (20)
	23	2,117 (40)	82,1 (10)	66,4 (40)	24,7 (30)

кристаллографическими осями  $a, b, c$ , представлены в табл. 4. Они сравниваются с результатами других ЯМР-исследований, а также с относительными координатами протонов, вычисленными из нейтроннографических данных. Как видно, наши результаты хорошо согласуются с результатами Халанда и Педерсена, резко отличаясь от данных работ [11, 19]. Возможные причины расхождений с результатами этих работ, полученными наиболее близким к нашему методом, обсуждаются в [44].

Сопоставление ЯМР-данных с нейтроннографическими представляет особый интерес для выяснения влияния колебаний протонов на результаты, полученные с помощью того и другого метода. Как видно из табл. 4, в обоих методах ориентация вектора, соединяющего протоны молекулы воды, в пределах экспериментальных ошибок совпадает, в то время как длина этого вектора, найденная методом ПМР, на 0,08 Å превышает нейтроннографическую. Такое различие, хорошо известное для кристаллогидратов [45, 46], качественно объясняется тем, что колебания протонов в молекуле воды по-разному влияют на данные ПМР и нейтроннографии. Можно надеяться, что привлечение ориентационной зависимости четвертого момента позволит включить в расчет за счет увеличения числа структурных параметров характеристики колебаний протонов.

**Определение кратчайшего межпротонного вектора в селенистой кислоте,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .** Пример селенистой кислоты иллюстрирует

случай, когда, несмотря на привлечение, помимо второго, также и четвертого момента, минимизация приводит к неоднозначному результату. Тем не менее и в этом случае удастся получить полезную структурную информацию.

Монокристаллы выращивались путем медленного снижения температуры насыщенного раствора  $H_2SeO_3$ . Структура селенистой кислоты, включая координаты атомов водорода, определена с помощью нейтрографии [47]. Пространственная группа  $P2_12_12_1$ .

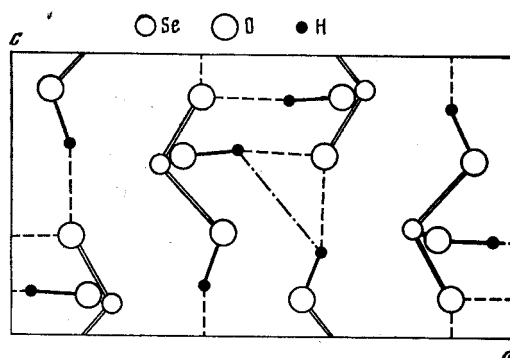


Рис. 3. Проекция элементарной ячейки селенистой кислоты на плоскость  $ac$

Проекция элементарной ячейки на плоскость  $ac$  представлена на рис. 3. В элементарной ячейке содержатся два структурно неэквивалентных протона, для локализации которых необходимо определить шесть координат. Сведения о ЯМР-исследованиях отсутствуют. Отметим, что для определения длины и ориентации межпротонного вектора в данном случае не могут быть использованы методы, опирающиеся на анализ тонкой структуры спектров ПМР, вследствие ее неразрешенности.

Ориентации вектора  $H_0$ , составляющие  $D$ -оптимальные планы для ромбической сингонии, располагаются симметрично относительно взаимно перпендикулярных кристаллографических направлений (т. е. связаны элементами симметрии куба). Эти ориентации представлены в табл. 5 для  $M_2(\theta, \varphi)$  и  $M_4(\theta, \varphi)$  вместе с экспериментальными значениями моментов, включая коэффициенты корреляции между ними. Угол  $\theta$  отсчитывается от оси  $c$ , угол  $\varphi$  — от оси  $a$ .

Первоначально для минимизации были использованы лишь шесть вторых моментов, полностью определяющих ориентационную зависимость  $M_2(\theta, \varphi)$ . В качестве нулевого приближения использовались различные случайные наборы координат протонов. В результате минимизации было найдено семь разных вариантов решения. Интересно, что все эти варианты характеризуются близкими значениями длины и углов, определяющих кратчайший межпротонный вектор, отмеченный на рис. 3 штрихпунктирной ли-

Таблица 5  
D-оптимальные планы для кристаллов ромбической сингонии  
и экспериментальные данные для селенистой кислоты

Ориентации вектора $H_0$ ( $\theta^\circ$ ; $\varphi^\circ$ )		Экспериментальные значения		Коэффициент корреляции
для $M_2$	для $M_4$	$M_2$ (Э <sup>2</sup> )	$M_4$ (Э <sup>2</sup> )	
90; 0	90; 0	2,18 (8)	10,8 (11)	0,95
90; 90	90; 90	2,71 (10)	17,2 (12)	0,88
0; 0	0; 0	2,43 (8)	13,8 (13)	0,99
90; 45	90; 45	2,73 (10)	18,6 (14)	0,99
45; 90	45; 90	3,58 (8)	28,4 (21)	0,94
45; 0	45; 0	4,86 (12)	42,9 (30)	0,94
	90; 24,5	2,42 (8)	14,1 (12)	0,96
	65,5; 90	3,23 (8)	23,7 (15)	0,98
	24,5; 0	3,85 (12)	29,4 (23)	0,94
	90; 65,5	2,79 (8)	18,4 (13)	0,95
	24,5; 90	3,00 (8)	20,9 (14)	0,96
	65,5; 0	3,64 (8)	28,9 (12)	0,94
	41,3; 45	4,35 (10)	42,2 (25)	0,91
	62,2; 31,8	4,10 (14)	34,5 (27)	0,80
	62,2; 52,8	3,75 (13)	28,6 (18)	0,90

ней. Затем была проведена минимизация с использованием всех экспериментальных значений вторых и четвертых моментов и коэффициентов корреляции между ними. Однако включение четвертого момента не устранило неоднозначность.

Одно из решений, которое оказалось совпадающим с данными нейтронографии, приведено в табл. 6. Абсолютные координаты протонов даны в долях элементарной ячейки. Как видно, привлечение четвертого момента приводит к значительному повышению точности абсолютных координат, хотя она и остается ниже нейтронографической. Отметим, что, ограничиваясь только вторым моментом, полученный прирост точности можно было бы достигнуть лишь примерно при 10-кратном увеличении объема эксперимента (накоплении), в то время как использование четвертого момента увеличило его всего в  $15/6 = 2,5$  раза. Кроме того, использование, наряду со вторым, четвертого и более высоких моментов в принципе эквивалентно более детальному анализу формы линии ПМР.

В отличие от нейтронографических полученные нами координаты оказываются сильно коррелированными (коэффициенты корреляции



Таблица 6  
 Абсолютные координаты ядер атомов водорода в селенистой кислоте  
 (в долях ячейки)

Координата	Нейтронотграфия [47]	ПМР	
		$M_2(\theta, \varphi)$	$M_2(\theta, \varphi)$ и $M_4(\theta, \varphi)$
$H_1$	$x$	0,6170 (3)	0,6116 (120)
	$y$	0,1979 (5)	0,2024 (50)
	$z$	0,3091 (5)	0,2992 (130)
$H_2$	$x$	0,4522 (2)	0,4469 (150)
	$y$	0,0602 (4)	0,0689 (50)
	$z$	0,6577 (6)	0,6525 (100)

ляции опущены). Поэтому более правильно сравнивать данные различных методов не по абсолютным, а по относительным координатам, т. е. по длине и ориентации кратчайшего межпротонного вектора  $R$ . Сферические координаты вектора  $R$  приведены ниже:

Метод	$R, \text{Å}$	$\theta_R$	$\varphi_R$
Нейтронотграфия	$2,469 \pm 0,009$	$44^\circ 12' \pm 15'$	$28^\circ 40' \pm 21'$
ЯМР	$2,468 \pm 0,003$	$43^\circ 45' \pm 12'$	$28^\circ 30' \pm 21'$

Данные ПМР ( $M_2 + M_4$ ) вычислены с учетом корреляционных моментов между координатами  $H_1$  и  $H_2$ . Как видно, они оказываются даже более точными, чем нейтронотграфические. Таким образом, среднеквадратичные ошибки в табл. 6 обусловлены в основном ошибками определения центра тяжести вектора  $R$ .

Независимое определение методами нейтронотграфии и ЯМР междуядерных векторов в различных кристаллах с соизмеримой точностью может дать ценную информацию о характере колебаний протонов. Проведенные нами расчеты моментов в  $H_2SeO_3$  с учетом усреднения тензоров  $D_{kl}^{ij}$  (6) по независимым (некоррелированным) колебаниям протонов термических эллипсоидов, взятых из [47], практически не изменили значений  $M_2$  и  $M_4$ . Причины слабого влияния колебаний на спектры ПМР и хорошего совпадения данных ПМР и нейтронотграфии заключаются, по-видимому, в том, что форма термических эллипсоидов в  $H_2SeO_3$  близка к сферической.

Усреднение тензоров по колебаниям проводилось согласно формуле:

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{D}_{kl}^{ij}} = & \mathcal{D}_{kl}^{ij} + \frac{1}{2} \sum_{p,s} \left[ \frac{15(R_k^{ij}R_l^{ij}\delta_{ps} + R_k^{ij}R_p^{ij}\delta_{ls} + R_k^{ij}R_s^{ij}\delta_{lp})}{R_{ij}^7} + \right. \\ & + \frac{15(R_l^{ij}R_p^{ij}\delta_{ks} + R_l^{ij}R_s^{ij}\delta_{kp} + R_p^{ij}R_s^{ij}\delta_{kl})}{R_{ij}^7} - \\ & \left. - \frac{3(\delta_{kl}\delta_{ps} + \delta_{kp}\delta_{ls} + \delta_{ks}\delta_{lp})}{R_{ij}^5} - \frac{105R_k^{ij}R_l^{ij}R_s^{ij}R_p^{ij}}{R_{ij}^9} \right] \times \\ & \times (\Delta R_s^i - \Delta R_s^j)(\Delta R_p^i - \Delta R_p^j), \end{aligned}$$

где  $k, l; p, s = x, y, z$  и величины  $(\Delta R_s^i - \Delta R_s^j)(\Delta R_p^i - \Delta R_p^j)$  характеризуют форму и ориентацию термических эллипсоидов колебаний, а также корреляцию протонов при движении. Отметим, что несколько иной подход к учету влияния колебаний на второй момент спектров ЯМР развивается в работах [48—50].

## 5. Заключение

Проведенное рассмотрение показывает, что использование теории оптимального эксперимента позволило преодолеть принципиальные методологические трудности, с которыми практическое применение метода моментов при исследовании монокристаллов столкнулось на начальном этапе.

Полученные результаты позволяют использовать метод моментов для определения координат легких ядер в кристаллах с высокой точностью, приближающейся к нейтронографической. Это дает основание рассматривать ЯМР в качестве независимого физического метода определения взаимного расположения легких ядер в кристаллах. При этом в ряде случаев ЯМР позволяет получить результаты, которые не могут быть получены с помощью дифракционных методов. Так, например, рентгенография определяет координаты центров тяжести электронных оболочек атомов, которые для легких атомов могут значительно отличаться от координат ядер. Колебания ядер в кристаллах по-разному проявляются в ЯМР и нейтронографии, что, с одной стороны, приводит иногда к заметным отличиям в определении координат двумя методами, а с другой — дает уникальную возможность изучения этих колебаний.

Авторы выражают благодарность Л. Г. Фалалеевой, Е. М. Киперману за расчеты на ЭВМ и А. М. Вахрамееву, А. М. Ткачеву, Ю. Д. Данилову за участие в проведении экспериментов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Van Vleck J. H.*— *Phys. Rev.*, 1948, **74**, p. 1168.
2. *Александров Н. М., Скрипов Ф. И.*— УФН, 1961, **75**, с. 585.
3. *Andrew E. R., Hyndman D.*— *Disc. Faraday Soc.*, 1955, **19**, p. 195.
4. *Worsham J. E., Levy H. A., Peterson S. W.*— *Acta crystallogr.*, 1957, **10**, p. 319.
5. *Гаерилова-Подольская Г. В., Габуда С. П., Зеер Э. П., Лундин А. Г.*— В кн.: Радиоспектроскопия твердого тела. М., Атомиздат, 1967, с. 106.
6. *Watanabe M., Nagashima K.*— *Acta crystallogr.*, 1972, **B28**, p. 326.
7. *El Saffar Z. M., Peterson E. M., O'Reilly D. E.*— *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, p. 1557.
8. *Holuj F., Wielzorek J.*— *Canad. J. Phys.*, 1957, **55**, p. 654.
9. *McCall D. V., Hamming R. W.*— *Acta crystallogr.*, 1959, **12**, p. 81.
10. *O'Reilly D. E., Tsang T.*— *Phys. Rev.*, 1972, **128**, p. 2639.
11. *Dereppe J. M., Toillaux R., Van Meersshe M.*— *J. Chem. Phys.*, 1966, **63**, p. 1265.
12. *Фалалеев О. В., Фалалеева Л. Г., Лундин А. Г.*— *Кристаллография*, 1969, **14**, с. 59.
13. *Горская Н. В., Федин Э. И.*— *ЖСХ*, 1968, **9**, с. 560.
14. *Лундин А. Г., Сергеев Н. А., Фалалеев О. В., Фалалеева Л. Г.*— В кн.: Парамагнитный резонанс. Казань. Изд-во КГУ, 1971, с. 71.
15. *Шмырев И. К., Федин Э. И.*— *ЖСХ*, 1970, **11**, с. 843.
16. *Фалалеев О. В., Сергеев Н. А., Лундин А. Г.*— *Кристаллография*, 1974, **19**, с. 560.
17. *Lundin A. G., Sergeev N. A., Falaleev O. V.*— *Proc. XIX Congr. AMPERE, Heidelberg*, 1976, p. 517.
18. *Engelsberg M., Lowe I. J.*— *Phys. Rev.*, 1974, **B10**, p. 822.
19. *Sjöblom R.*— *J. Magnet. Res.*, 1976, **22**, p. 411.
20. *Абрагам А.* *Ядерный магнетизм*. М., ИЛ, 1963.
21. *Корн Г., Корн Т.* *Справочник по математике*. М., «Наука», 1970, с. 508.
22. *Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П.* *Основы кристаллофизики*. М., «Наука», 1975.
23. *Любарский Г. Я.* *Теория групп и ее применение в физике*. М., Физматгиз, 1958.
24. *Knack Jensen S. J., Hansen E. K.*— *Phys. Rev.*, 1973, **B7**, p. 2910.
25. *Сергеев Н. А., Фалалеев О. В.*— В кн.: *Физика твердого тела*. Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1974, с. 260.
26. *Сергеев Н. А., Фалалеев О. В., Габуда С. П.*— *ФТТ*, 1969, **11**, с. 2248.
27. *Федоров В. В.* *Теория оптимального эксперимента*. М., «Наука», 1971.
28. *Голикова Т. И., Микешина Н. Г.*— В кн.: *Новые идеи в планировании эксперимента*. М., «Наука», 1969, с. 21.
29. *Худсон Д.* *Статистика для физиков*. М., «Мир», 1970.
30. *Kiefer J., Wolfowitz J.*— *Canad. J. Math.*, 1960, **12**, p. 363.
31. *Lundin A. G., Falaleev O. V., Sergeev N. A.* e. a.— In: *Magnetic Resonance and Related Phenomena*. Bucharest, 1971, p. 1071.
32. *Lundin A. G., Falaleev O. V., Sergeev N. A.* e. a.— *Abstr. 2-nd Spec. Colloq. AMPERE, Budapest*, 1975, p. 71.
33. *Шмырев И. К., Федин Э. И.*— *ЖСХ*, 1970, **11**.
34. *Гурьевич А. С., Фалалеев О. В., Фалалеева Л. Г., Лундин А. Г.*— *ПТЭ*, 1970, № 1, с. 249.

35. *Сергеев Н. А.* — В кн.: Радиоспектроскопия твердого тела, вып. 2. Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1976, с. 70.
36. *Pant A. K., Cruickshank D. W.* — Z. Kristallogr., 1967, 125, S. 286.
37. *Sahl K. N.* — J. Min. Monatsh., 1966, H2, p. 45.
38. *Дамт И. Д., Озеров Р. П.* — Кристаллография, 1972, 17, с. 437.
39. *Brown I. D.* — Acta crystallogr., 1976, A32, p. 24.
40. *Ito J., Kusaka R., Kiriya R., Jabumoto S.* — J. Chem. Phys., 1953, 21, p. 1895.
41. *Haland K., Pedersen B.* — J. Chem. Phys., 1968, 49, p. 3194.
42. *Torgeson I. L., Strassburger J.* — Science, 1964, 146, p. 54.
43. *Sabine T. M., Cox G. W., Graben B. M.* — Acta crystallogr., 1969, B25, p. 2437.
44. *Киперман Е. М., Сергеев Н. А., Фалалеев О. В.* — В кн.: Радиоспектроскопия твердого тела, вып. 2. Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1976, с. 41.
45. *McGrath J. W., Silvidi A. A.* — J. Chem. Phys., 1961, 34, p. 322.
46. *ElSaffar L. M.* — J. Chem. Phys., 1966, 45, p. 4643.
47. *Larsen F. K., Zehmann M. C., Stoffe I.* — Acta chem. scand., 1971, 25, p. 1233.
48. *Shmueli U., Polak M., Sheinblatt M.* — J. Chem. Phys., 1973, 59, p. 4535.
49. *Polak M., Sheinblatt M., Shmueli U.* — J. Magnet. Res., 1974, 16, p. 252.
50. *Shmueli U., Sheinblatt M., Polak M.* — Acta crystallogr., 1976, A32, p. 192.

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