

# Исследование ионной подвижности в кристалле $\text{KHSeO}_4$ методом ЯМР

© Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, И.П. Александрова, Й. Тотц\*, Д. Михель\*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,  
660036 Красноярск, Россия

\* Лейпцигский университет,  
D04103 Лейпциг, Германия

E-mail: yuni@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2004 г.)

Ионная подвижность в кристалле частично дейтерированного гидроселената калия (ГСелК) исследована методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{39}\text{K}$  в широком температурном интервале. Температурные зависимости ЯМР-спектров дейтерия выше 360 К обнаруживают изменения формы линии, характерные для процессов химического обмена. Детальное изучение этих обменных процессов проведено методом двумерной  $^2\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Установлено, что во всем исследованном интервале температур происходит обмен между позициями дейтронов на водородных связях, однако измеренная нами величина проводимости приблизительно на два порядка меньше оцененной по частотам обмена. Предполагаемой причиной низкой проводимости в исследованном температурном интервале является наличие в структуре ГСелК замкнутых димеров из  $\text{SeO}_4$ -групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ „Научная школа“ (НШ-939.2003.2).

Изучение процессов ионного (химического) обмена в кристаллах с ионной проводимостью является актуальной проблемой физики твердого тела ввиду широкого практического использования этих соединений в современной технике. Недавно в наших работах [1–3] исследован микромеханизм протонного транспорта в кристалле гидроселената аммония (ГСелА). В структуре этого кристалла тетраэдрические группы  $\text{SeO}_4$  связаны линейными водородными связями в квазиодномерные цепочки, вытянутые вдоль оси **b**. Подобные кристаллы могут служить хорошими модельными объектами для проверки различных предположений относительно микроскопических механизмов ионной проводимости. В работах [1–3] показано, что в ГСелА величина ионной проводимости и ее изотропный характер определяются процессами обмена протонов между цепочками водородных связей. Можно ожидать, что обмен протонами, подобный существующему в параэлектрической фазе ГСелА, осуществляется и в других кристаллах с цепочками водородных связей. С этой точки зрения представляет интерес исследование ионного транспорта в кристалле гидроселената калия (ГСелК), в структуре которого слои из цепочек водородных связей перемежаются слоями замкнутых „димеров“ из  $\text{SeO}_4$ -групп [4].

Как и кристалл ГСелА, ГСелК был частично дейтерирован (около 80% протонов замещено ядрами дейтерия), что позволило использовать метод ЯМР квадрупольных ядер для изучения процессов протонного (дейтронного) транспорта. Наряду с обычной ЯМР Фурье-спектроскопией использовалась двумерная (2D) ЯМР-спектроскопия, дающая уникальную возможность изучения элементарных процессов химического обмена дейтронов. Поскольку вклад в проводимость помимо протонов могут вносить и другие ионы кристаллической

решетки, в широком температурном интервале изучались спектры ЯМР  $^{39}\text{K}$  и  $^{77}\text{Se}$ . Результаты ЯМР-спектроскопии сравниваются с диэлектрическими измерениями, выполненными на частоте 1 kHz.

## 1. Методика эксперимента

Частично дейтерированные (80%) кристаллы  $\text{KHSeO}_4$  были выращены из водного раствора, содержащего избыток  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  и соответствующее количество тяжелой воды. Одни и те же образцы использовались как для ЯМР-исследований, так и для диэлектрических измерений.  $^2\text{H}$  ЯМР-измерения выполнены на ЯМР-спектрометре BRUKER MSL 300 с ларморовской частотой 46.073 MHz. Длительность  $90^\circ$  импульса была около  $4\mu\text{s}$ . Чтобы исключить влияние „мертвого времени“ приемника ЯМР-спектрометра, использовалась спин-эхо-последовательность с расстоянием между импульсами  $25\mu\text{s}$ . Кроме того, для подавления уширения  $^2\text{H}$  ЯМР-линий из-за диполь-дипольного взаимодействия с остающимися протонами применялась протонная развязка. Двумерные ЯМР-исследования выполнены с использованием спин-эхо-последовательности  $(\pi/2)_x - t_1 - (\pi/2)_{-x} - \tau_m - (\pi/2)_x - \tau - (\pi/2)_y - \tau - t_2$ , где  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $\tau$  и  $\tau_m$  обозначают время эволюции, время измерения расстояния между импульсами и время смешивания соответственно. Спектры ЯМР  $^{39}\text{K}$  и  $^{77}\text{Se}$  записаны на спектрометре AVANCE 300 на ларморовских частотах 13.9 и 57.301 MHz соответственно. Для увеличения интенсивности сигнала от редких ядер  $^{77}\text{Se}$  использовался метод кроссполяризации [5].  $^1\text{H}$  ЯМР-измерения выполнены на импульсном ЯМР-спектрометре лабораторного изготовления с ларморовской частотой протонов 27.0 MHz.

Измерения диэлектрической восприимчивости выполнены на частоте 1 kHz мостовым методом в температурном интервале 350–450 К. Образцы толщиной около 0.8 mm вырезались из монокристалла ГСелК. В качестве электродов для диэлектрических измерений использовались тонкие золотые пленки.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Кристалл ГСелК имеет орторомбическую симметрию: пространственная группа  $P_{bca}$ ,  $a = 8.690 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.053 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.47 \text{ \AA}$  ( $Z = 16$ ) [4]. Основным отличием структуры ГСелК от структуры исследованного нами ранее ГСелА [6] является то, что в ГСелК лишь половина  $\text{SeO}_4$ -групп связана водородными связями в бесконечные цепочки, подобные имеющимся в структуре ГСелА и вытянутые вдоль оси **a**. Оставшиеся  $\text{SeO}_4$ -группы попарно объединены водородными связями в относительно изолированные димеры (рис. 1). Каждый такой димер обладает центром симметрии, а плоскость димера практически параллельна кристаллографической плоскости (001). Положения протонов на водородных связях в работе [4] не определены, однако приближенно их можно получить из структурных данных для кристалла гидросульфата калия  $\text{KHSO}_4$  [7,8], учитывая, что эти кристаллы изоморфны. В то же время такое предположение не является вполне корректным, поскольку в работе [4] отмечается (исходя из данных по соответствующим расстояниям  $\text{O} \dots \text{O}$ ), что водородные связи в кристалле ГСелК существенно сильнее, чем в  $\text{KHSO}_4$ .

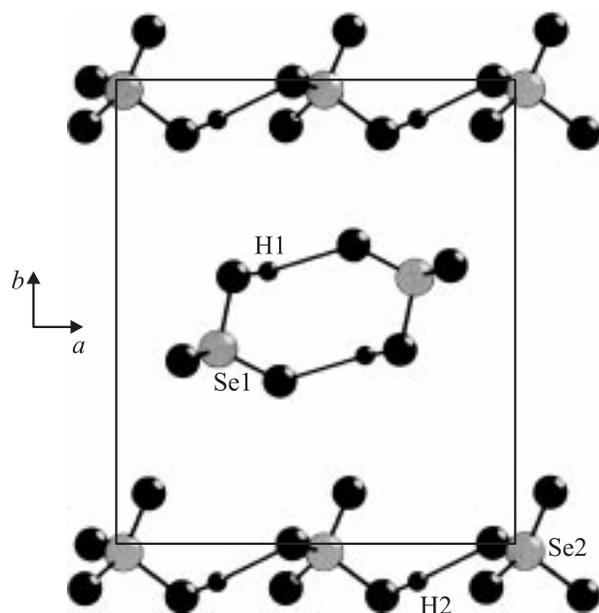


Рис. 1. Фрагмент структуры  $\text{KHSeO}_4$ . Показаны цепочки водородных связей и один из димеров.

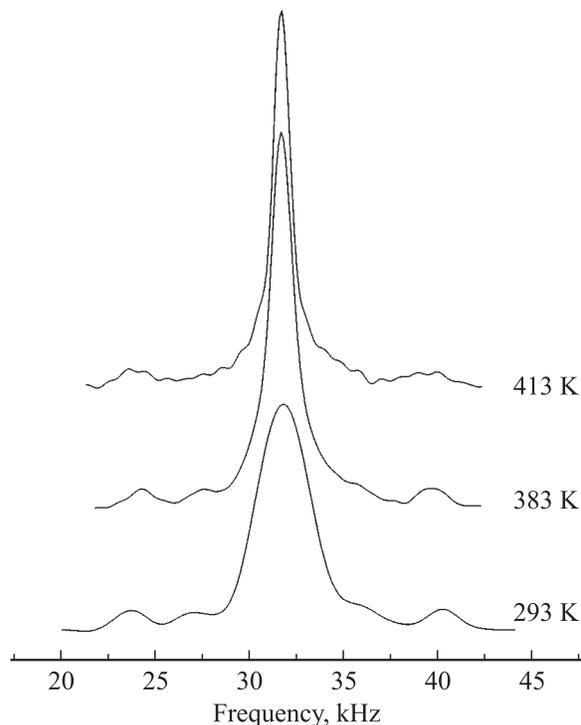
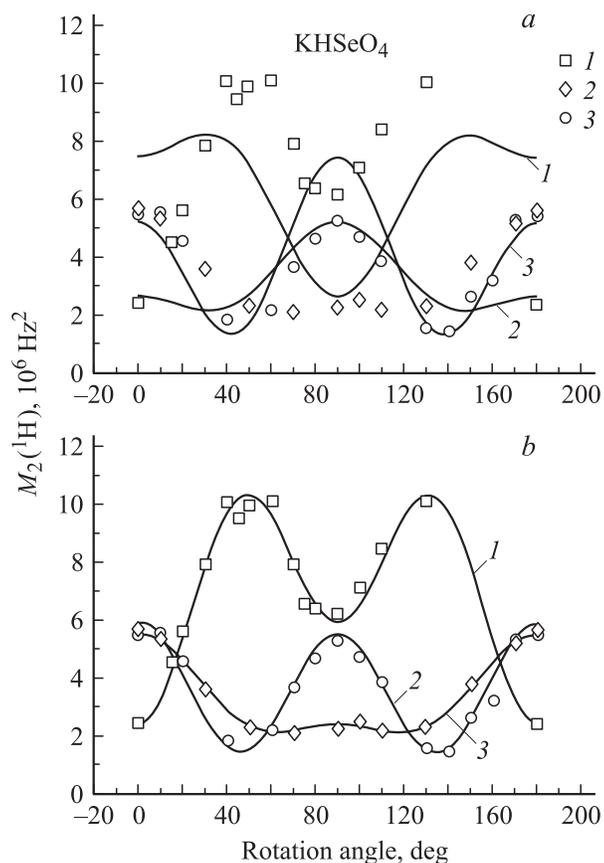


Рис. 2. Температурная зависимость протонных спектров в ГСелК.

Как уже упоминалось, в кристалле ГСелК около 80% протонов заменено ядрами дейтерия, т.е. протоны являются „редкими“ ядрами. Это обстоятельство позволяет прецизионно локализовать протоны в ГСелК с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР. Типичные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в ГСелК при различных температурах и такой ориентации кристалла, когда ось **c** перпендикулярна внешнему магнитному полю  $\mathbf{B}_0$ , а угол между ось **a** и полем  $\mathbf{B}_0$  составляет  $45^\circ$ , приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, два пейковских дублета, принадлежащих двум магнитно-неэквивалентным парам протонов димеров, хорошо разрешены из-за значительного уменьшения межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия между протонами. Центральная линия спектра принадлежит протонам цепочек водородных связей и димерам, у которых только один протон замещен дейтерием. Интересно отметить, что из относительной интенсивности компонент спектра можно независимо найти степень дейтерирования образца. Интенсивность каждой из компонент пейковских дублетов составляет  $4.7 \pm 0.3\%$  от общей интенсивности протонного спектра. Несложные вычисления показывают, что это соответствует замене 81.2% протонов на дейтерий. Из ориентационных зависимостей расщепления дублетов были найдены расстояния между протонами димера и ориентация протон-протонного вектора в кристалле ( $r = 2.450 \text{ \AA}$ , направляющие косинусы  $(0.590, -0.810, -0.091)$ ). Поскольку найденные параметры заметно отличаются от значений, полученных для структуры  $\text{KHSO}_4$  ( $r = 2.7197 \text{ \AA}$ , на-



**Рис. 3.** Теоретические кривые (сплошные линии) и экспериментальные точки угловых зависимостей вторых моментов протонных спектров в ГСелК при вращении вокруг осей **a**, **b**, **c** (кривые 3, 2 и 1 соответственно). **a** — координаты протонов взяты из [7], **b** — координаты протонов получены в результате подгонки.

правляющие косинусы (0.7485, -0.6630, -0.0139)) [7], были измерены ориентационные зависимости вторых моментов протонного спектра относительно трех кристаллографических осей с целью уточнения координат всех протонов в ГСелК. На рис. 3, **a** приведены экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) угловые зависимости вторых моментов спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Расчет вторых моментов проводился с координатами протонов, найденными для структуры  $\text{KHSO}_4$ , и с учетом всех магнитных изотопов образца по сфере радиусом  $40 \text{ \AA}$ . Как видно из рис. 3, **a**, наблюдается значительное расхождение экспериментальных и теоретических угловых зависимостей вторых моментов протонных спектров. Нами была написана программа, позволяющая, варьируя координаты протонов, найти их положения в структуре, обеспечивающие наилучшее согласие теоретических и экспериментальных кривых. Полученные координаты протонов приведены в табл. 1, а определенные по ним теоретические угловые зависимости вторых моментов протонных спектров вместе с экспериментальными данными представлены на рис. 3, **b**.

Уточненные координаты протонов хорошо согласуются и с результатами пейковского анализа протонных спектров.

Температурные зависимости протонных спектров в ГСелК исследованы нами в температурном интервале 283–403 К. На рис. 2 приведены спектры  $^1\text{H}$  в ГСелК при температурах 283, 383 и 413 К. Как видно из этого рисунка, во всем исследованном интервале температур расщепления между компонентами пейковских дублетов не изменяются. Ширина же компонент спектра плавно уменьшается с ростом температуры. Эти данные свидетельствуют о подвижности протонов, принадлежащих цепочкам водородных связей, и об отсутствии заметного обмена протонов димеров. Конечно, из этих спектров невозможно установить характер движения протонов, можно лишь по изменению ширины компоненты спектра оценить (см. [9], глава X) время корреляции  $\tau_c$  протонного обмена в цепочках водородных связей. Оценки дают  $\tau_c \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$  при  $T = 383 \text{ K}$ .

Для изучения микроскопических характеристик ГСелК в настоящей работе исследованы спектры ЯМР  $^2\text{H}$  частично дейтерированного ГСелК. Ядра дейтерия обладают электрическим квадрупольным моментом, что позволяет определить тензор градиента электрического поля (ГЭП) в месте расположения исследуемого ядра. В случае сильного внешнего магнитного поля  $\mathbf{V}_0$ , когда энергия зеемановского взаимодействия значительно превышает энергию взаимодействия квадрупольного момента ядра с внутрискристаллическим полем, последнее приводит к возмущению эквидистантных зеемановских уровней и расщеплению линии ЯМР на  $2I$  ( $I$  — спин ядра) компонент, расположенных симметрично относительно частоты  $\nu_0$  ларморовской прецессии в поле  $\mathbf{V}_0$  [10]. Следовательно, спектр ЯМР дейтронов ( $I_D = 1$ ) состоит из дублетов, число которых для монокристаллического образца определяется в общем случае числом магнитно-неэквивалентных ядер дейтерия. Величина квадрупольного расщепления  $\nu_2 - \nu_1$  определяется выражением [10]

$$\nu_2 - \nu_1 = \frac{6eQ}{4h} V_{zz}^{\text{LAB}} = \Phi_{zz}, \quad (1)$$

где  $Q$  — квадрупольный момент ядра,  $e$  — заряд электрона,  $h$  — постоянная Планка,  $V_{zz}$  —  $z$ -компонента (поле  $\mathbf{V}_0$  направлено вдоль оси  $z$ ) ГЭП на ядре. Из ориентационных зависимостей квадрупольных расщеплений с помощью хорошо известного метода Волкова [11] могут быть найдены все компоненты  $V_{ij}$  тензоров ГЭП для

**Таблица 1.** Уточненные координаты протонов (в единицах параметров элементарной ячейки) в кристалле ГСелК, найденные из угловых зависимостей вторых моментов

	$x$	$y$	$z$
H1	0.4179	0.6025	0.0061
H2	0.2278	0.0907	0.2862

**Таблица 2.** Параметры тензоров ГЭП при  $T = 295$  К для протонов цепочек водородных связей Н2 и димеров Н1 кристалла ГСелК

Главные значения тензоров ГЭП $\Phi_{ii}$ , kHz	Н2			Главные значения тензоров ГЭП $\Phi_{ii}$ , kHz	Н1		
	Направляющие косинусы относительно кристаллографических осей				Направляющие косинусы относительно кристаллографических осей		
	a	b	c		a	b	c
$\Phi_{11} = -125.0$	0.164	-0.342	0.926	$\Phi_{11} = -142.6$	-0.016	0.046	0.999
$\Phi_{22} = -95.4$	-0.459	0.805	0.377	$\Phi_{22} = -103.6$	-0.186	0.981	-0.48
$\Phi_{33} = 219.4$	-0.874	-0.485	-0.027	$\Phi_{33} = 244.7$	-0.982	-0.187	0.0

каждой из структурно-неэквивалентных позиций дейтерия в кристалле в лабораторной системе координат. Тензор ГЭП (для простоты вместо  $V_{ij}$  будем использовать значения  $\Phi_{ij}$  в частотных единицах) — симметричный тензор второго ранга с нулевым шпуром — отражает точечную симметрию положения исследуемого ядра.

Известно, что для водородных связей направление главной оси тензора ГЭП  $\Phi_{33}$  приблизительно совпадает с направлением связи  $\text{O} \dots \text{O}$  [12], это позволяет отнести каждый тензор ГЭП к определенной водородной связи в кристалле. Таким образом, магнитный резонанс  $^2\text{H}$  в частично дейтерированном ГСелК существенно расширяет возможности метода ЯМР и позволяет изучать динамические характеристики протонов, принадлежащих водородным связям цепочек и димеров, отдельно.

Из угловых зависимостей  $^2\text{H}$  ЯМР-спектров при 300 К были определены два различных тензора ГЭП (табл. 2). Направление главной оси  $\Phi_{33}$  одного из них практически совпадает с направлением водородной связи цепочек  $\text{O} \dots \text{O}$ , а другого — димеров. Таким образом, удастся однозначно связать каждый из тензоров ГЭП с соответствующей позицией протона в структуре кристалла ГСелК.

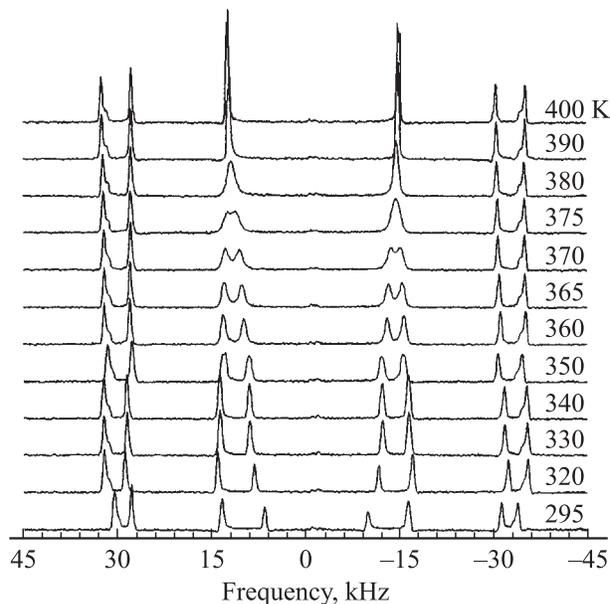
Типичная температурная зависимость (в интервале от 295 до 400 К)  $^2\text{H}$  ЯМР-спектров в ГСелК приведена на рис. 4. Эти спектры были записаны в ориентации кристалла, когда ось **b** перпендикулярна внешнему магнитному полю  $\mathbf{B}_0$ , а угол между осью **a** и полем  $\mathbf{B}_0$  составляет  $40^\circ$ . В этой ориентации видны два квартета линий. Два центральных дублета (рис. 4) принадлежат дейтронам цепочек водородных связей, а два дублета с расщеплением около 60 kHz принадлежат дейтронам димеров. Из рис. 4 следует, что во всем исследованном температурном интервале не происходит существенных изменений в спектре дейтронов димеров. В спектрах дейтронов, принадлежащих водородным связям, заметные изменения происходят при температурах выше 350 К. Линии внутреннего квартета с ростом температуры сначала уширяются и выше 375 К образуют дублет, ширина компонент которого уменьшается при дальнейшем нагреве образца. Эти данные однозначно свидетельствуют о наличии химического обмена дейтронов в системе водородных связей кристалла. Из температурной зависимости спектров по форме линии ЯМР

с помощью хорошо известной теории Андерсона [13] можно оценить скорость химического обмена. Были получены следующие значения скорости химического обмена:  $1.4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  при 365 К,  $2.8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  при 375 К и  $4.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$  при 380 К.

Для получения более детальной информации о микроскопическом механизме подвижности дейтронов, скорости обмена и энергии активации этого процесса была использована методика 2D  $^2\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Математическое описание процессов химического обмена и вычисления скоростей обмена по 2D ЯМР-спектрам рассматриваются в ряде хорошо известных работ [14,15] и кратко приведены в наших предыдущих публикациях [1–3]. Химический обмен описывается основным уравнением (см. [9])

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_j^n p_{ij} n_j, \quad (2)$$

где  $p_{ij}$  — вероятность перехода между позициями  $i$  и  $j$ ,  $n_j$  — заселенность соответствующего состояния.

**Рис. 4.** Температурная зависимость квадрупольных расщеплений в ГСелК.

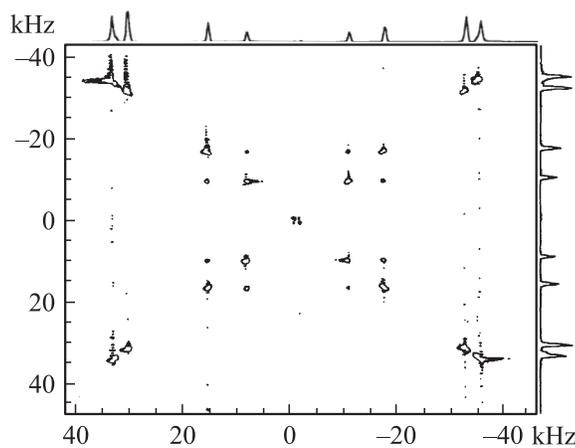


Рис. 5. 2D<sup>2</sup>H ЯМР обменный спектр ГСелК при температуре 300 К и времени смешивания 100 ms.

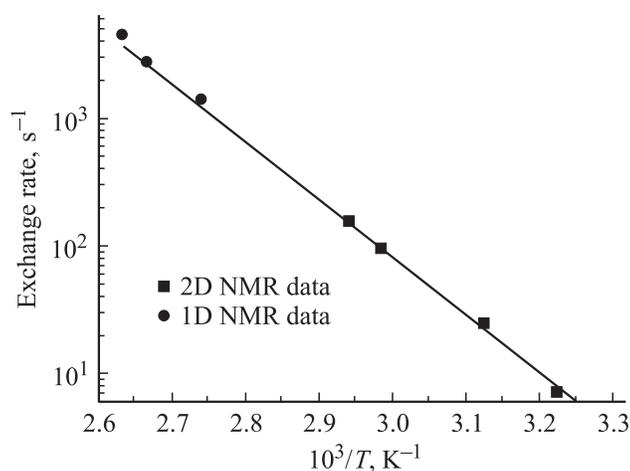


Рис. 6. Температурная зависимость скорости дейтронного обмена в ГСелК по данным одномерной и двумерной ЯМР-спектроскопии.

В матричном обозначении (2) записывается как  $\dot{\mathbf{n}} = \hat{p}\mathbf{n}$  с решением

$$\mathbf{n}(t) = \exp(\hat{p} \cdot t)\mathbf{n}_0 = \hat{A}(t)\mathbf{n}_0, \quad (3)$$

где компоненты вектора  $\mathbf{n}_0 = \{n_{01}, \dots, n_{0i}\} - n_{0i}$  равны числу дейтронов в положении  $i$  в момент времени  $t = 0$ , а компоненты вектора  $\mathbf{n}(t) = \{n_1, \dots, n_i\} - n_i$  — числу дейтронов в той же позиции в момент  $t = \tau_m$ . Компоненты  $A_{ij}(t)$  матрицы обмена  $\hat{A}(t)$  в (3), полностью определяющие динамику обменного процесса дейтронов (протонов) в кристалле, могут быть найдены из интенсивностей соответствующих недиагональных пиков 2D ЯМР-спектров дейтерия [14,15]. 2D ЯМР-эксперименты в ГСелК выполнялись в интервале температур от 300 до 340 К и в той же ориентации, что и одномерные спектры на рис. 4. Выбор температурного интервала обусловлен тем, что время смешивания  $\tau_m$  в двумерных экспериментах должно удовлетворять условию

$T_2 < \tau_m < T_1$ ; кроме того, при выбранном времени смешивания интенсивность недиагональных пиков должна быть достаточной для точного определения скорости обменных процессов. Этим условиям можно удовлетворить только в указанном интервале температур. Типичный 2D <sup>2</sup>H ЯМР-спектр ГСелК (при 300 К и времени смешивания 100 ms) представлен на рис. 5. Недиагональные пики (см., например, [14,15]) на рис. 5 указывают на существование дейтронного обменного процесса между магнитно-неэквивалентными позициями дейтронов, принадлежащих соседним цепочкам водородных связей. Здесь, как и в ГСелА, происходит простой двухпозиционный обмен; для определения скорости этого процесса достаточно одного измерения с правильно выбранным временем смешивания при данной температуре [1].

На рис. 6 показан график температурной зависимости скорости обменного процесса, полученной по данным одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии. Сплошной линией показана аппроксимация этой зависимости уравнением Аррениуса с энергией активации  $E_a$

$$p(T) = p_0 \exp(E_a/RT). \quad (4)$$

Следует отметить, что данные 2D-спектроскопии и оценки, сделанные на основании одномерных спектров, хорошо согласуются и дают значение около 85 кДж/моль для энергии активации обменного процесса и предэкспоненциальный множитель  $p_0 = 2.7 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Из рис. 6 следует, что температурные зависимости формы линии, наблюдавшиеся в одномерных спектрах дейтерия при более высоких температурах, определяются тем же типом дейтронного обмена, что и кросскики в 2D-спектрах.

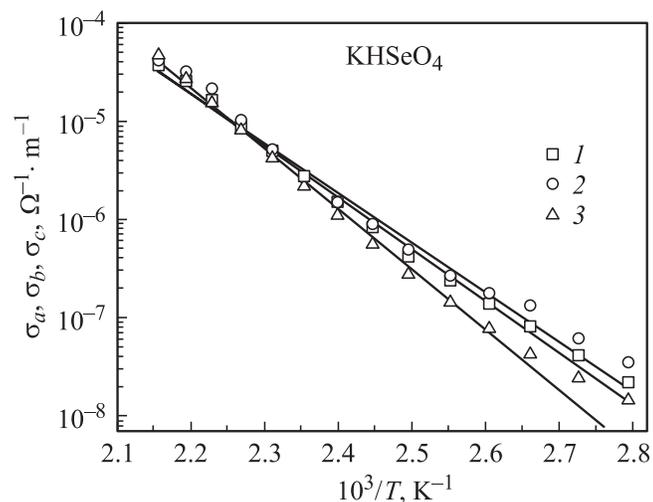
Как уже отмечалось, в отличие от кристалла ГСелА в ГСелК слои из цепочек водородных связей разделены слоями димеров и обменный процесс может приводить к обмену только внутри одного слоя. Следовательно, в ГСелК можно ожидать появления сильной анизотропии ионной проводимости. Однако наши предварительные измерения не обнаружили заметной анизотропии в этом кристалле. Поскольку в принципе вклад в проводимость ГСелК кроме протонов могут вносить и другие ионы, мы исследовали температурные зависимости ЯМР-спектров <sup>77</sup>Se и <sup>39</sup>K.

Из ориентационной зависимости спектров ЯМР <sup>77</sup>Se при температуре 295 К найдены параметры двух тензоров магнитного экранирования (МЭ) на ядрах селена, принадлежащих SeO<sub>4</sub>-группам, связанным водородными связями в цепочки и димеры соответственно (табл. 3). Параметры тензоров МЭ типичны для SeO<sub>4</sub>-групп, связанных водородными связями. Во всем исследованном интервале температур (295–420 К) параметры обоих тензоров МЭ не изменяются. В указанном температурном интервале не было обнаружено изменений и в спектрах ЯМР <sup>39</sup>K. Таким образом, ни ядра селена, ни ядра калия не могут вносить заметный вклад в ионную проводимость ГСелК (по крайней мере, до температуры 420 К).

**Таблица 3.** Параметры тензоров магнитного экранирования при  $T = 295$  К для двух структурно-неэквивалентных ядер селена кристалла ГСелК

Se1				Se2			
Главные значения тензоров МЭ $\Phi_{ii}, \text{Hz}$	Направляющие косинусы относительно кристаллографических осей			Главные значения тензоров МЭ $\Phi_{ii}, \text{Hz}$	Направляющие косинусы относительно кристаллографических осей		
	a	b	c		a	b	c
$\Phi_{11} = -12\,531$	0.0	0.0	-1	$\Phi_{11} = -10\,171$	-0.466	0.837	-0.285
$\Phi_{22} = -842$	0.981	-0.193	0.0	$\Phi_{22} = -3138$	-0.200	0.214	0.956
$\Phi_{33} = 12\,045$	0.193	0.981	0.0	$\Phi_{33} = 12\,795$	0.862	0.503	0.068

Диэлектрические измерения были выполнены на фиксированной частоте 1 kHz для трех срезов кристалла ГСелК, перпендикулярных кристаллографическим осям **a**, **b**, **c**. Использовался мостовой метод, измерительное поле составляло около 1 V/mm. Результаты измерений приведены на рис. 7. Обсуждая эти результаты, прежде всего необходимо указать на отсутствие значительной анизотропии ионной проводимости, что находится в противоречии с соображениями, изложенными выше. Кроме того, измеренная величина проводимости приблизительно на два порядка меньше оцененной нами по частотам обмена, полученным в 2D-экспериментах. Следует также отметить, что и энергия активации, найденная из температурной зависимости проводимости (около 110 kJ/mol), существенно отличается от энергии активации процесса обмена, регистрируемого в ЯМР-экспериментах по методике двумерной спектроскопии дейтерия (85 kJ/mol).

**Рис. 7.** Температурная зависимость проводимости кристалла ГСелК вдоль кристаллографических осей **a**, **b** и **c**.

Эта ситуация, как уже отмечалось, отличается от наблюдавшейся ранее в кристалле ГСелА, где обмен протонами между цепочками (причем примерно с той же энергией активации и скоростями обмена) полностью определяет ионную проводимость. Причиной этого, по-видимому, является наличие в структуре ГСелК димеров, не участвующих в процессе протонного обмена в исследованном интервале температур.

В настоящее время с целью уточнения механизма протонного транспорта в кристалле ГСелК нами проводятся дополнительные исследования.

## Список литературы

- [1] Yu.N. Ivanov, J. Totz, D. Michel, G. Klotzsche, A.A. Sukhovskiy, I.P. Aleksandrova. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 18, 3151 (1999).
- [2] J. Totz, D. Michel, Yu.N. Ivanov, I.P. Aleksandrova, J. Petersson, A. Klöpperpieper. *Appl. Magn. Res.* **17**, 2–3, 243 (1999).
- [3] Ю.Н. Иванов, А.А. Суховский, И.П. Александрова, Й. Тотц, Д. Михель. *ФТТ* **44**, 6, 1032 (2002).
- [4] J. Baran, T. Lis. *Acta Cryst. C* **42**, 3, 270 (1986).
- [5] A. Pines, M.G. Gibby, J.S. Waugh. *J. Chem. Phys.* **59**, 2, 569 (1973).
- [6] К.С. Александров, А.И. Круглик, С.В. Мисюль, М.А. Симонов. *Кристаллография* **25**, 5, 1142 (1980).
- [7] F.A. Cotton, V.A. Frenz, D.L. Hunter. *Acta Cryst. B* **31**, 1, 302 (1975).
- [8] F. Payan, R. Haser. *Acta Cryst. B* **32**, 6, 1875 (1976).
- [9] А. Абрагам. *Ядерный магнетизм*. ИЛ, М. (1963).
- [10] R.V. Pound. *Phys. Rev.* **79**, 4, 685 (1950).
- [11] G.V. Volkoff, H.E. Petch, D.W. Smellie. *Phys. Rev.* **84**, 3, 602 (1951).
- [12] J. Soda, T. Chiba. *J. Phys. Soc. Jap.* **26**, 2, 249 (1969).
- [13] P.W. Anderson. *J. Phys. Soc. Jap.* **9**, 3, 316 (1954).
- [14] C. Schmidt, B. Blümich, H.W. Spiess. *J. Magn. Res.* **79**, 2, 269 (1988).
- [15] S. Kaufmann, S. Wefing, D. Schaefer, H.W. Spiess. *J. Chem. Phys.* **93**, 1, 197 (1990).