

УДК 539.219.3

©1994

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА $ABF_6 \cdot 6H_2O$

Э.П.Зеер, О.В.Фалалеев, Ю.Н.Иванов, Э.А.Петраковская

Методом ЯМР 1H , 2D и ^{19}F изучены динамические процессы в кристаллах $ABF_6 \cdot 6H_2O$ в температурном интервале 100–360 К, включающем в себя область фазового перехода. Полученные данные указывают на связь реориентации водных октаэдров вокруг их оси симметрии C_3 с фазовым переходом в этих кристаллах.

Работа посвящена исследованию динамических процессов в гексафтортитанатных кристаллах, относящихся к семейству $ABF_6 \cdot 6H_2O$. Это семейство объединяет большое количество соединений, в основу кристаллической структуры которых положен мотив параллельных оси C_3 кристалла цепочек из октаэдров $[A(H_2O)_6]^{2+}$ и $[BF_6]^{2-}$, связанных между собой водородными связями и образующих две подрешетки [1–4]. В зависимости от типа ионов A^{2+} и B^{4+} изменяются как структурные параметры, так и физические свойства веществ.

Рассматриваемое семейство уже более двадцати лет изучается различными физическими методами: рентгеновскими, оптическими, калориметрическими и др.; накоплен обширный экспериментальный материал. Наиболее успешная попытка систематизации результатов для всего ряда соединений проделана в работах [5–7]. В них все кристаллы семейства $ABF_6 \cdot 6H_2O$ привязаны к общей высокотемпературной фазе $Rm\bar{3}m$, $Z = 1$, из которой с понижением температуры развиваются два типа структур. Для одного типа (I) симметрия установлена точно $-R\bar{3}$, для другого (II) возможен варианты: $R\bar{3}m$, $R\bar{3}m1$, $R\bar{3}$. Дальнейшее поведение кристаллов при понижении температуры прогнозируется следующим образом: для типа I возможен структурный фазовый переход в моноклинную группу $P2_1/c$, $Z = 2$, для типа II — в моноклинную и триклинную $\bar{1}$, $Z = 2$. При этом в некоторых соединениях с малым объемом элементарной ячейки фазовый переход отсутствует.

Природа фазовых переходов в этих кристаллах окончательно не установлена. Интересно отметить, что экспериментальные данные, полученные радиоспектроскопическими методами, не всегда согласуются с данными изучения макроскопических свойств кристаллов. Например, в $ZnTiF_6 \cdot 6D_2O$ ЯМР 2D [8] и ЭПР [9] показывают наличие двух фазовых переходов, в то время как оптика и калориметрия фиксируют

только один из них [6]. В свою очередь фазовая диаграмма [7] предсказывает существование новых фазовых переходов.

Авторы работ [4,8,10] связывают фазовые переходы с появлением искажений в системе как водных, так и фторных октаэдров. В связи с этим необходимо отметить, что в последние годы в интерпретации спектров ЯМР ^{19}F произошли коренные изменения. Было доказано, что в пределах точности метода гексафторные ионы имеют правильную октаэдрическую симметрию [11]; была разработана чувствительная методика абсолютных измерений корреляционных частот реориентации фторных ионов с достаточно большой анизотропией химсдвига ядер фтора, к каковым относится $[\text{TiF}_6]^{2-}$. Отметим также, что до недавнего времени спектры ЯМР ^{19}F гексафтортитанатного иона в исследуемых соединениях интерпретировались нами [12] с позиций общепринятой тогда модели тетрагонально искаженного октаэдра. К счастью, при этом не было выдвинуто явно ошибочных следствий; более того, при попытках объяснить температурную зависимость спектров в работе [13] было зафиксировано отсутствие даже качественного согласия с экспериментом модели тетрагонально искаженного октаэдра. Ниже спектры ЯМР ^{19}F иона $[\text{TiF}_6]^{2-}$ впервые анализируются с точки зрения правильного октаэдра.

Представляется важным изучить характеристики молекулярной подвижности, развивающейся в каждой из двух подрешеток, для понимания процессов, протекающих в кристаллах, и их связи с фазовыми переходами. В работе представлены результаты анализа спектров ЯМР ^{19}F и ^1H , ^2D для соединений $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представляющих I и II тип соединений соответственно. Отсутствие рентгенографических данных о структуре $\text{CdTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ не дает прямого указания о его принадлежности к определенным выше структурным типам. Однако для выводов данной работы важно то обстоятельство, что независимо от места, занимаемого изучаемыми кристаллами в предложенной классификации, все они имеют отмеченную общность — наличие выделенной оси симметрии третьего порядка.

1. Методика эксперимента

Регистрация спектров ЯМР осуществлялась на СВ-спектрометре «ЯМР 213-м» [14,15] в магнитном поле $H_0 = 5\text{ T}$. Для ядер ^1H , ^{19}F и ^2D использовались мостовые датчики на частотах 213, 200 и 32 МГц соответственно. В данной работе изучались поликристаллические образцы; синтез соединений проводился по обычной методике [4], при перекристаллизации из водных (включая тяжелую воду) растворов все они давали шестигранные призмы. Установка и измерение температуры проводились с высокой точностью, не хуже $\pm 0.1\text{ K}$.

Несмотря на то что сигналы ЯМР регистрировались в цифровой форме с использованием статистического накопления (для дейтеронных спектров количество сканов достигало 400), обработка экспериментальных спектров — расчет вторых моментов, анализ угловых зависимостей расщеплений, сравнение с теоретически рассчитанной формой линии поглощения и т.д. — осуществлялась вручную (с использованием традиционных номограмм без применения метода наи-

меньших квадратов). Выбор параметров регистрации спектров — амплитуды модуляции, постоянной времени и др. — проводился, как обычно, с помощью оптимизации условий записи в каждом конкретном случае.

2. Изучение спектров ЯМР ^{19}F

Анализ спектров ЯСР ^{19}F полностью проведен на поликристаллических образцах, поскольку предварительно было установлено, что спектры монокристаллов не позволяют получить более детальную информацию из-за сильного перекрывания отдельных линий (хотя и демонстрируют заметную анизотропию). При низких температурах форма линии ЯМР ^{19}F для изучаемых соединений $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является типичной для гексафторидов, она представляет собой широкую асимметричную линию. Для дейтерированных образцов за счет улучшения разрешенности, обусловленного уменьшением междядерного диполь-дипольного вклада, форма линии усложняется; она становится похожей на суперпозицию двух перекрывающихся асимметричных линий с соотношением интенсивностей, близким к 2:1. Такая картина полностью согласуется с теоретической формой линии для правильной фтороктаэдрической группировки, как это подробно рассмотрено в [11,15]. Согласно этим работам, рассматриваемые спектры фактически представляют собой одиночную асимметричную линию, описываемую аксиально-симметричным тензором химсдвига, в центре которой имеет место так называемый кросс-сингулярный провал, которому на экспериментально регистрируемой производной соответствует «линия обратной фазы». При комнатной температуре все спектры превращаются в симметричную линию (более узкую для дейтерированных образцов), положение которой совпадает с центром тяжести соответствующего низкотемпературного спектра.

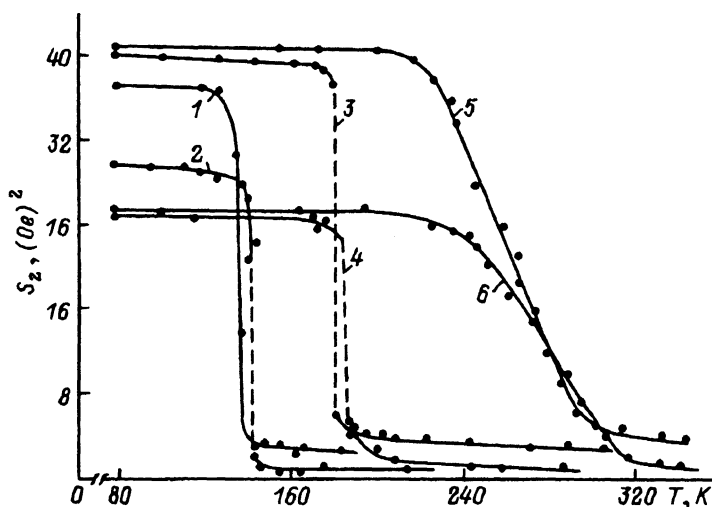


Рис. 1. Температурная зависимость моментов спектров ЯМР ^{19}F .

1 — $\text{CdTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{CdTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, 3 — $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
4 — $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, 5 — $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 6 — $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$.

Для иллюстрации характера изменения формы линии с ростом температуры заметно различающегося для исследуемых соединений, на рис. 1 приведены температурные зависимости второго момента. Как видно, кроме магниевых образцов, изменения спектров происходят резко, скачкообразно, причем при температурах, совпадающих с температурами фазовых переходов. Что касается $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, ширина и соответственно форма линии изменяются плавно, причем узкая одиночная линия успевает полностью сформироваться до наступления фазового перехода. Как хорошо известно, одиночная линия в центре тяжести исходного спектра соответствует либо изотропному вращению октаэдра, либо его вращению вокруг отдельной оси симметрии третьего порядка C_3 . При этом корреляционная частота так называемого заторможенного вращения в потенциальном барьере кристаллической решетки превышает анизотропию химсдвига ядер фтора, выраженного в единицах частоты. Аналогичные вращения вокруг осей C_4 и C_2 дают более сложную картину, не наблюдаемую в рассматриваемом случае.

Таким образом, из анализа данных рис. 1 напрашивается вывод о том, что в низкосимметричной фазе вращательная молекулярная подвижность октаэдров $[\text{TiF}_6]^{2-}$ имеет термоактивационный характер и при достижении определенной температуры скорость заторможенного вращения (изотропного или вокруг C_3) достигает достаточной величины, что реализуется не во всех случаях из-за опережающего наступления фазовых переходов. В высокосимметричной же фазе потенциальный барьер, ограничивающий повороты октаэдрических ионов, слишком низок и октаэдры неизменно вращаются с высокими для ЯМР ^{19}F корреляционными частотами.

Используя то обстоятельство, что в случае $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спектры ЯМР обладают достаточно информативной характеристичностью, для этого соединения мы попытались измерить корреляционные частоты заторможенного вращения ионов $[\text{TiF}_6]^{2-}$ в промежуточной области температур (где происходят все изменения формы линии). Соответствующие спектры приведены на рис. 2. Пунктирной линией при $T = 100$ К показан теоретический спектр для жесткого случая из атласа расчетных спектров [15,16].

Методология измерения корреляционных частот вращений октаэдра по спектрам ЯМР подробно рассмотрена в [11,17]. Она основана на сравнении экспериментальных спектров с расчетными, полученными по теории, не учитывающей диполь-дипольных взаимодействий между ядрами фтора. Последнее обстоятельство приводит к двум последствиям: во-первых, используемая теория не может претендовать на строгое количественное согласие, а во-вторых, она не описывает процесс исчезновения линии обратной фазы, т.е. трансформацию приведенных спектров до температуры 220 К. Как видно (соответствующий теоретический спектр показан штрихпунктиром), при этой температуре спектр наиболее близок к описываемому аксиально-симметричным тензором химсдвига, он соответствует корреляционной частоте заторможенного вращения октаэдра, равной константе внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия, выраженной в единицах частоты [15]. Эта константа $\alpha_0 = 16.59/R^3(\text{Gs})$, где R — выраженное в ангстремах расстояние Ti-F, составляет около

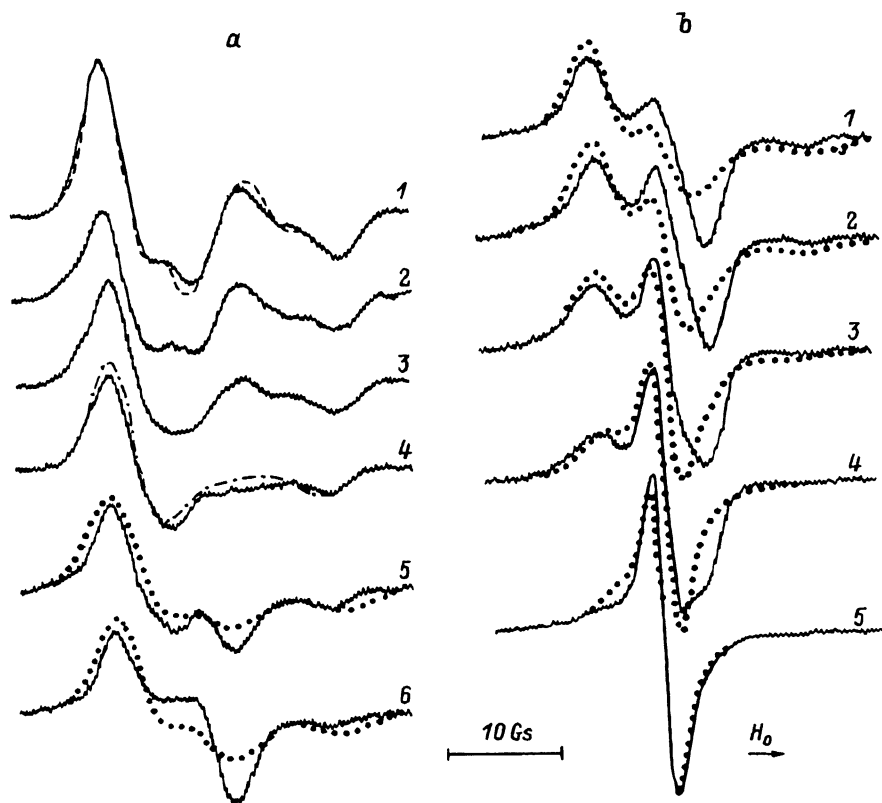


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические спектры ЯМР ^{19}F $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$.
a: 1 — 100, 2 — 170, 3 — 210, 4 — 220, 5 — 230, 6 — 240 К; *b*: 1 — 245, 2 — 250, 3 — 255, 4 — 260, 5 — 270 К.

$2.7\text{Gs} \cong 11\text{ kHz}$. Таким образом, при температуре 220 К корреляционная частота вращения октаэдра порядка 10^5 Hz .

Расчетные спектры для температур выше 220 К (показанные точечными линиями) были получены вычислением свертки теоретических распределений из работы [18] с гауссовой линией. Параметр ширины гауссовой линии соответствует суммарному параметру $\sqrt{\alpha_0^2 + \beta^2}$, от-

Числовые значения корреляционных частот заторможенного вращения октаэдра $[\text{TiF}_6]^{2-}$ в $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$

T, K	$\nu_c / \Delta\sigma$	$\frac{\sqrt{\alpha_0^2 + \beta^2}}{\Delta\sigma}$	ν_c, kHz
230	0.105	0.300	7.14
240	0.141	0.250	9.59
245	0.187	0.200	12.72
250	0.250	0.175	17.00
255	0.333	0.150	22.64
260	0.444	0.125	30.19
270	0.6	0.100	40.80

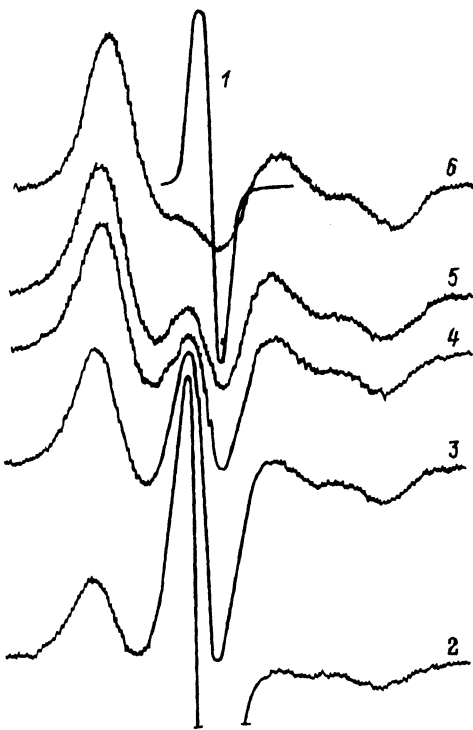


Рис. 3. Экспериментальные спектры ЯМР ^{19}F $\text{CdTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$.
 1 — 293, 2 — 142, 3 — 141, 4 — 140.5, 5 — 140, 6 — 77 К.

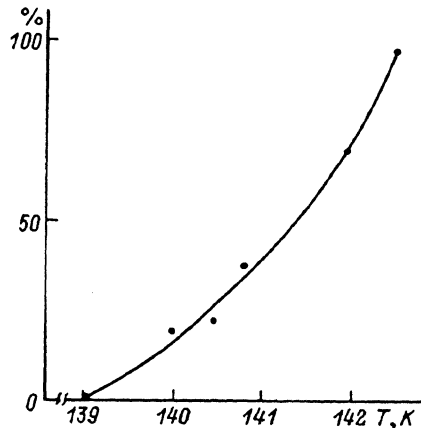


Рис. 4. Относительная доля высокотемпературной фазы в $\text{CdTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ в области фазового перехода.

ветственному за внутримолекулярное α_0 и межмолекулярное β диполь-дипольное взаимодействие. Корреляционная частота заторможенного вращения октаэдра задается по отношению к анизотропии химсдвига ядер F, выраженной в единицах частоты. Последняя определяется из исходного «жесткого» спектра и составляет $\Delta\delta = 340 \pm 15$ м.д. = 68 ± 3 кГц. Результаты обработки остальных спектров представлены в таблице. Им соответствуют следующие значения энергии активации предэкспоненциального множителя: $E = 55$ kcal/mol, $\nu_0 = 10^9$ Hz, имеющие качественный оценочный характер, поскольку они определены в слишком узкой области температур. При этом не использовалось приведенное выше оценочное значение ν_c при 220 К. Было бы чрезвычайно интересно сравнить полученные цифры с данными измерений спин-решеточной релаксации. Отметим также, что используемая нами методика обеспечивает принципиальную возможность измерения абсолютных значений корреляционных частот.

Что касается спектров $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, то температурные изменения происходят настолько резко, что не удается уверенно зафиксировать промежуточных реализаций формы линии. Это удалось сделать для $\text{CdTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$, примеры спектров ЯМР ^{19}F которого показаны на рис. 3. Однако, как видно из этого рисунка, характер изменения формы линии принципиально отличается от рассмотренного выше и спектры пред-

ставляют собой суперпозицию предельных спектров: исходного «жесткого» и одиночной линии в центре тяжести. Таким образом, здесь не наблюдается монотонного возрастания корреляционной частоты заторможенного вращения октаэдра $[\text{TiF}_6]^{2-}$, фактически спектры ЯМР ^{19}F отражают температурную зависимость относительной доли различных фаз при фазовом переходе. Количественные данные, описывающие такую кинетику фазового перехода, представлены на рис. 4.

3. Изучение спектров ЯМР ^1H и ^2D

Динамические процессы, происходящие в водной подрешетке кристаллов $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{HD}_2\text{O}$, изучались методом ЯМР ^1H и ^2D соответственно.

На рис. 5 приведены зависимости полуширины линии ЯМР ^1H (расстояния между максимумами производной спектра поглощения ЯМР) от температуры для исследуемых поликристаллов. Использование этого параметра вместо соответствующей зависимости вторых моментов (как это мы делали выше для ЯМР ^{19}F) обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, простой формой линии ЯМР ^1H — пейковским дублетом, у которого с достаточной точностью и однозначно определяется полуширина, и, во-вторых, что наиболее важно, слабой зависимостью указанного параметра от межмолекулярного и гетероядерного вкладов диполь-дипольного взаимодействия. На полуширину линии ЯМР протонов не оказывают заметного влияния не только изменения во фторной подрешетке исследуемых поликристаллов, но и 180° реориентация молекулы воды. Приведенные зависимости, обусловленные изменениями внутримолекулярных межпротонных диполь-дипольных взаимодействий, отражают лишь характер реориентационной подвижности водных октаэдров. При изотропной реориентации октаэдров

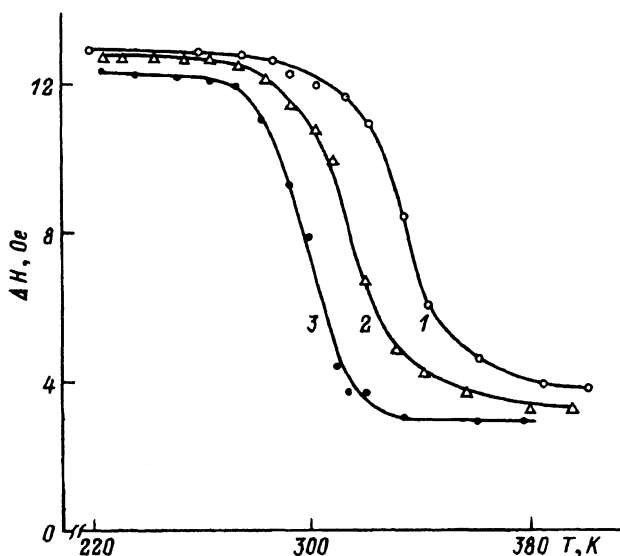


Рис. 5. Температурная зависимость полуширины линии поглощения ЯМР ^1H $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{CdTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3), в окрестности фазового перехода.

(когда скорость этого движения в частотных единицах превысит величину локального магнитного поля) происходит усреднение внутримолекулярной части диполь-дипольного взаимодействия до нуля и спектр ЯМР ^1H вырождается в одиночную («межмолекулярной» ширины) линию. Как видно из рис. 5, в изученных поликристаллах при высоких температурах остается заметная часть внутримолекулярного дипольного взаимодействия, следовательно, вращение октаэдров не изотропно. К сожалению, надежно установить модель движения из такого эксперимента невозможно. Единственное, что может быть сделано — это качественная оценка значений энергии активации по хорошо известной формуле Уо-Федина [19] (предполагающей заранее фиксированное значение предэкспоненциального множителя 10^{12} Hz). Она приводит к практически одинаковой для рассматриваемых соединений величине, равной приблизительно 11 kcal/mol.

Гораздо более полную и однозначную информацию о движении водных октаэдров дают исследования ЯМР ^2D дейтерированных образцов $\text{AVF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$. ЯМР на ядрах с квадрупольным моментом ($I > 1/2$) позволяет получить данные о величине и симметрии градиентов электрического поля в месте расположения исследуемого ядра. В случае порошкообразных образцов спектр ЯМР представляет собой суперпозицию спектров отдельных кристаллитов и форме линии ЯМР описывается функцией Бломбергера-Роуланда [20], из которой можно найти параметры тензора ГЭП (без определения направления главных осей тензора ГЭП относительно кристаллографических осей). Несмотря на это ограничение, из поликристаллических спектров ЯМР ^2D можно получить важные динамические характеристики молекул воды.

В неподвижной молекуле воды основной вклад в ГЭП на дейтроне дает близко расположенный атом кислорода, и поэтому тензор ГЭП на ядре ^2D должен быть близок к аксиально-симметричному с главной осью z (направлением максимального значения ГЭП) вдоль связи D-O. Молекуле тяжелой воды соответствуют два тензора ГЭП, различающихся практически только направлениями главных осей тензора ГЭП. В силу отмеченных выше особенностей спектров поликристаллических образцов в этом случае из данных ЯМР могут быть получены параметры одного тензора ГЭП. Во всех исследованных соединениях при низких температурах константа квадрупольной связи $Q = 180 \pm 7$ kHz и параметр асимметрии $\eta \simeq 0.1$ в пределах экспериментальной погрешности совпадают.

При повышении температуры начинается 180° флиппинг молекул воды, и при частотах этого движения, превышающих величину квадрупольного взаимодействия ($\nu_c < 10^{-6}$ s), происходит усреднение ГЭП на ядрах дейтерия. Как показано в [21], в этом случае одна из компонент тензора ГЭП, направленная вдоль биссектрисы угла D-O-D, усредняется до нуля (поскольку последний равен удвоенному «магическому» углу), а другая, перпендикулярная плоскости молекулы воды, сохраняется. Таким образом, при достаточно быстром флиппинге молекул воды тензор ГЭП на дейтронах становится трехосным с параметром асимметрии, близким к единице. Это легко фиксируется и по спектрам порошка. В этой области температур константы квадрупольной связи

$Q = 91 \pm 2$ kHz и параметры асимметрии $\eta = 1$ также близки для всех образцов.

При дальнейшем росте температуры начинается реориентационное движение водных октаэдров. Характер этого движения отражается на параметрах уже усредненного флиппингом тензора ГЭП. Если реориентация изотропная, то квадрупольное взаимодействие усредняется до нуля и спектр ЯМР 2D превращается в узкую (модуляционной ширины, так как и дипольное взаимодействие в этих условиях усредняется до нуля) одиночную линию. Если реориентация происходит вокруг осей симметрии октаэдра C_3 или C_4 , то тензор ГЭП на дейтронах становится аксиально-симметричным с главной осью вдоль оси вращения водного октаэдра. Отметим, что при вращении вокруг оси C_4 усреднение ГЭП на полярных и экваториальных молекулах воды происходит различным образом и высокотемпературные спектры ЯМР дейтерия описывались двумя различными тензорами ГЭП, чего не наблюдается в эксперименте для всех соединений. В частности, в поликристаллическом $MgTiF_6 \cdot 6H_2O$ при $T = 350$ K получен спектр с $Q_{zz} = 41 \pm 2$ kHz, $\eta \simeq 0$, который однозначно свидетельствует в пользу вращения водных октаэдров вокруг оси симметрии C_3 . Отметим, что в отличие от аналогичного вывода относительно фторных октаэдров в случае ЯМР D^2 вращение водных октаэдров вокруг C_3 доказано однозначно по форме линии. К сожалению, по спектрам порошков трудно установить температурную зависимость времени корреляции молекулярной подвижности, поскольку в переходной области спектра ЯМР 2D слишком широкие и из-за низкого отношения сигнал/шум непригодны для количественного сравнения с рассчитанными теоретически. Эти проблемы в значительной степени снимаются при изучении монокристаллов, и в настоящее время такая работа проводится.

В случае магниевого гексафтортитанита температура возникновения вращательной подвижности совпадает с температурой фазового

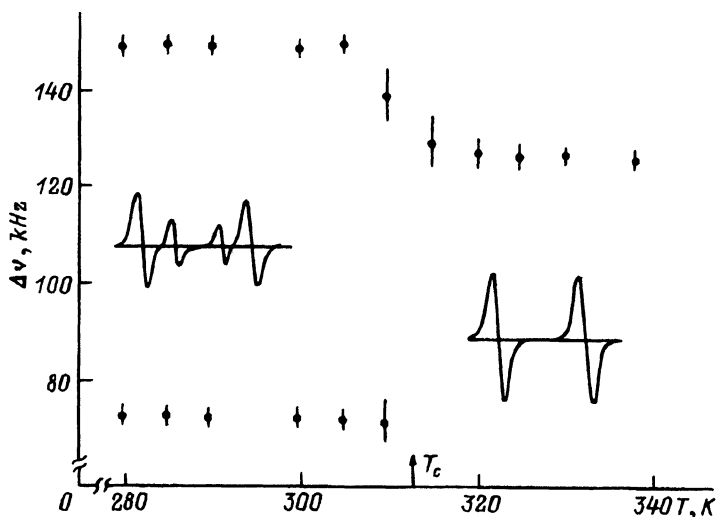


Рис. 6. Температурная зависимость квадрупольных расщеплений спектра ЯМР 2D в монокристалле $MgTiF_6 \cdot 6D_2O$ в области фазового перехода.

перехода (которое в зависимости от степени дейтерирования изменяется от 309 до 316 К [6]). Для иллюстрации обнаруженного факта на рис. 6 приведены температурные зависимости квадрупольных расщеплений ^2D в $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ для произвольной (близкой к C_3) ориентации монокристалла в магнитном поле. Как видно, до фазового перехода спектр ЯМР ^2D характеризуется тремя квадрупольными расщеплениями (два из которых при данной ориентации совпали) для флиппирующих молекул D_2O . После фазового перехода вращения усреднило их, сделав эквивалентными.

4. Обсуждение результатов

Одним из наиболее интересных физических свойств исследуемых кристаллов является наличие у них фазовых переходов, связанных, по мнению большинства авторов, с ориентационным разупорядочением октаэдрических фрагментов их структур. Как видно из приведенных результатов, сопоставление параметров подвижности аквакомплексов с характеристиками фазовых переходов позволяет думать, что по крайней мере в $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ фазовый переход носит динамический характер и связан с возникновением реориентации октаэдров вокруг главной оси симметрии кристалла, при которой исчезает разупорядоченность низкотемпературной фазы. В то же время реориентационная подвижность во фторной подсистеме изученных соединений носит термоактивационный характер и напрямую не связана с возникновением фазового перехода. В кристаллах, в которых фазовый переход происходит до «размораживания» подвижности фторных октаэдров, термоактивационные процессы не успевают развиться и «срываются» фазовым переходом. Интенсивная реориентация фторных октаэдров в этих кристаллах возникает скачком в узком температурном интервале, реагируя на фазовый переход.

Обращает на себя внимание, что измеренные по спектрам ЯМР ^{19}F значения энергии активации и предэкспоненциального множителя аномально малы (особенно ν_0). По-видимому, это обстоятельство говорит о том, что в $\text{MgTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ условия для заторможенного вращения значительно облегчены. С учетом структурных особенностей изучаемых соединений весьма соблазнительно трактовать полученные результаты как свидетельствующие о вращении фтороктаэдрических ионов в низкотемпературной фазе вокруг оси C_3 . Однако окончательное доказательство этой гипотезы упирается в количественную интерпретацию измеренных значений E и ν_0 .

Отметим в заключение, что, исходя из характера подвижности фторной подрешетки в $\text{CdTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также из не приведенных здесь данных ЭПР (подтверждаемых картиной доменной структуры, свидетельствующей о моноклинности низкотемпературной фазы), это соединение может быть отнесено к кристаллам типа I.

Считаем своим приятным долгом выразить признательность К.С.Александрову и И.Н.Флерову за плодотворные дискуссии, а также В.С.Абакумовой, Г.Ф.Лыбзикову, Л.Г.Фалалеевой за помощь в синтезе соединений, проведении измерений и расчетов.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (Грант 1F0081).

Список литературы

- [1] Ray S., Zalkind A., Templeton D.H. // *Acta Cryst.* 1973. V. B29. N 11. P. 2741-2747.
- [2] Hamilton W. // *Acta Cryst.* 1962. V. 15. N 4. P. 353-360.
- [3] Syoyama S., Osaci R. // *Acta Cryst.* 1972. V. 28. N 8. P. 2626-2627.
- [4] Chattopadhyay T., Devreux F., Peters K., Peters E.M., Gmelin E. // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1988. V. 21. N 8. P. 1321-1334.
- [5] Flerov I.N., Gorev M.V., Alecsandrov K.S., Afanasyev M.L. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1992. V. 4. N 1. P. 91-99.
- [6] Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В., Афанасьев М.Л., Александров К.С. // *ФТТ.* 1991. Т. 33. № 7. С. 1921-1923.
- [7] Флеров И.Н., Горев М.В., Александров К.С. // *ФТТ.* 1991. Т. 33. № 7. С. 1957-1961.
- [8] Bose M., Roy K., Ghoshray A. // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 35. N 13. P. 6619-6626.
- [9] Lichti R.L., Jan I.Y., Casey K.G. // *J. Sol. State Chem.* 1989. V. 78. N 3. P. 250-255.
- [10] Bose M., Roy K., Ghoshray A. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1983. V. 16. N 4. P. 645-650.
- [11] Зеер Э.П., Фалалеев О.В., Иванов Ю.Н. // *Химическая физика.* 1989. Т. 8. № 8. С. 1067-1071.
- [12] Afanasyev M.L., Lybzikov G.F., Menshikov W.W., Zeer E.P. // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V. 60. N 2. P. 279-283.
- [13] Lybzikov G.F., Sergeev N.A., Afanasyev M.L., Kiperman E.M., Zeer E.P. // *Chem. Phys. Lett.* 1981. V. 79. N 2. P. 334-338.
- [14] Афанасьев М.Л., Зеер Э.П., Кубарев Ю.Г. *Магнитный резонанс и электронно-ядерные взаимодействия в кристаллах.* Новосибирск: Наука, 1983. 150 с.
- [15] Зеер Э.П., Зобов В.Е., Фалалеев О.В. *Новые кросс-сингулярные эффекты в ЯМР поликристаллов.* Новосибирск: Наука, 1991. 184 с.
- [16] Фалалеева Л.Г., Фалалеев О.В., Зеер Э.П. // *Препринт ИФ СО АН СССР № 315Ф.* Красноярск, 1985.
- [17] Зеер Э.П., Фалалеев О.В., Меньшиков В.В. // *Химическая физика.* 1987. Т. 6. № 6. С. 857-861.
- [18] Фалалеева Л.Г., Фалалеев О.В., Зеер Э.П. // *Сб. «Ядерный магнитный резонанс и динамика спиновых систем».* Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1988. С. 26-41.
- [19] Уо Дж., Федин Э.И. // *ФТТ.* 1962. Т. 4. № 4. С. 2223-2228.
- [20] Хеберлен У., Меринг М. *ЯМР высокого разрешения в твердых телах.* М.: Мир, 1980. 504 с.
- [21] Soda G., Chiba T. // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. N 1. P. 439-455.

Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
1 декабря 1993 г.