

О. П. РЕВОКАТОВ

ФОРМА ЛИНИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП В КРИСТАЛЛАХ

В работе [1] при анализе связи между экспериментально измеренными величинами вторых и четвертых моментов линий я.м.р. было обнаружено, что функция формы линии я.м.р. системы из трех ядер со спином $1/2$, расположенных в вершинах равнобедренного треугольника (метильная группа), реориентирующегося вокруг оси, перпендикулярной его плоскости, может быть представлена для монокристалла в виде

$$g(h) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left\{ \frac{1}{\beta_1} e^{-\frac{h^2}{2\beta_1^2}} + \frac{1}{2\beta_2} \left[e^{-\frac{[h + \alpha(3\cos^2\theta - 1)]^2}{2\beta_2^2}} + e^{-\frac{[h - \alpha(3\cos^2\theta - 1)]^2}{2\beta_2^2}} \right] \right\}, \quad (1)$$

где $g(h)$ — функция формы линии, β_1 и β_2 — полуширина центрального и боковых компонентов спектра $\alpha = \frac{3}{2} \mu_1 R^{-3}$ (μ_1 — магнитный момент ядра, R — расстояние между ядрами) и θ — угол между осью реориентации и полем H_0 . Функция формы линии для поликристаллического образца может быть получена из (1) простым усреднением по телесному углу.

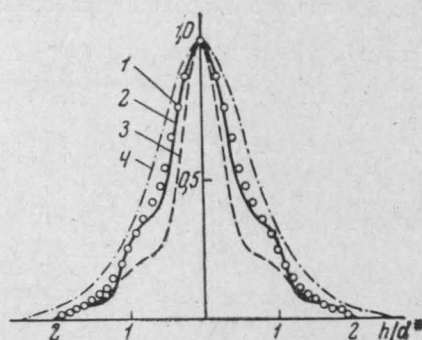


Рис. 1. Форма линии я.м.р. оксидата бериллия при 160°C . 1 — экспериментальные точки, 2 — расчет при $\beta_1 \neq \beta_2$ [1], 3 — расчет при $\beta_1^2 = \beta_2^2 = S_2 - \frac{2}{5}\alpha^2$ [2], 4 — расчет при $\beta_1^2 = \beta_2^2 = 4\left(S_2 - \frac{2}{5}\alpha^2\right)$ [3]

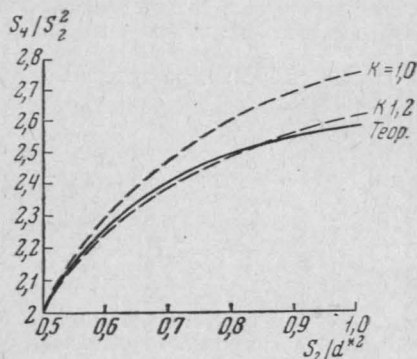


Рис. 2. Зависимость S_4/S_2^2 от величины S_2 . Пунктирные кривые — расчет по формулам (2) для различных $k = \beta_1^2/\beta_2^2$. Сплошная кривая — расчет по формуле Ван-Флека для двух реориентирующихся метильных групп

Момент линии такой системы S_{2n} порядка $2n$ может быть легко рассчитан с помощью обычных соотношений. Для монокристалла S_{2n} равен

$$S_{2n} = \frac{1}{2} \beta_1^{2n} (2n-1)!! + \frac{(2n)!}{2} \sum_{k=0}^n \frac{(2k-1)!! \beta_2^{2k} [\alpha(3\cos^2\theta - 1)]^{2(n-k)}}{(2k)! [2(n-k)!]}, \quad (2)$$

для поликристалла

$$S_{2n} = \frac{1}{2} \beta_1^{2n} (2n-1)!! +$$

$$+ \frac{(2n)!}{2} \sum_{k=0}^n \sum_{l=0}^{2(n-k)} \frac{(2k-1)! \alpha^{2(n-k)} \beta_2^{2k} (-3)^l}{(2k)! l! [2(n-k)-l]! (2l+1)!} \quad (3)$$

Функция формы линии, рассчитанная с помощью этой модели для спектра я.м.р. поликристаллического оксиацетата бериллия $\text{Be}_4\text{O}(\text{COOCH}_3)_6$ при температуре 160°C , приведена на рис. 1, кривая 2. Точки 1 получены численным интегрированием экспериментально измеренной производной функции формы линии. Использованные при расчетах кривой 2 значения β_1 и β_2 определены по экспериментально измеренным величинам S_2 и S_4 для оксиацетата бериллия с помощью формулы (3). Кривая 3 рассчитана в предположении $\beta_1 = \beta_2 = \beta$, причем β в этом случае определено по известной формуле $\beta^2 = S_2 - \frac{2}{5} \alpha^2$ [2]. Кривая 4 рассчитана по формуле $\frac{\beta^2}{4} = S_2 - \frac{2}{5} \alpha^2$, предложенной в [3]. Кривая 2, рассчитанная с помощью предложенной в работе [1] модели, удовлетворительно совпадает с экспериментальной кривой, особенно если учесть, что экспериментальная кривая несколько сглажена за счет аппаратных функций спектрографа и численного интегрирования с конечным шагом. Спектр оксиацетата бериллия при температуре 160°C был выбран для большей убедительности, потому что функция формы линии в этом случае наименее гладкая из всех измеренных в работе [1].

Отношение четвертого момента к квадрату второго для рассматриваемой системы может быть представлено для монокристалла в виде

$$\frac{S_4}{S_2^2} = \frac{1}{(1+k)^2} \left[6(1+k^2) + 6k(1-k) \frac{(\alpha^*)^2}{S_2} + (2k^2 - 2k - 1) \frac{(\alpha^*)^4}{S_2^2} \right], \quad (4)$$

где $k = \beta_1^2/\beta_2^2$, а $\alpha^* = \alpha(3 \cos^2 \theta - 1)$.

В работе [1] показано, что отношение ширин линий k остается постоянным для каждого вещества или даже для группы похожих веществ при изменении величины межмолекулярного вклада во второй момент в 7—8 раз.

На рис. 2 приведена зависимость отношения четвертого момента к квадрату второго от величины второго момента для различных k (пунктирные кривые). Для проверки полученных полуфеноменологических соотношений с помощью формул Ван Флека [4] была рассчитана аналогичная зависимость для двух взаимодействующих трехспиновых систем, реориентирующихся вокруг осей, перпендикулярных их плоскостям.

Формулы Ван Флека для спина $1/2$ могут быть представлены в виде

$$S_2 = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{j>k} B_{jk}^2, \quad (5)$$

$$S_4 = \frac{1}{16} \frac{1}{N} \left\{ \sum_{j \neq k \neq l} [3B_{jk}^2 B_{jl}^2 - \frac{4}{9} B_{jk}^2 (B_{jl}^2 - B_{kl}^2)] + 2 \sum_{j>k} B_{jk}^4 \right\}. \quad (6)$$

Здесь

$$B_{jk} = -\frac{3}{2} \mu \gamma_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1);$$

N — число частиц, r_{jk} — расстояние между ядрами, θ_{jk} — угол между r_{jk} и H_0 . Если предположить, что частота реориентации групп ядер больше ширины линии я.м.р. неподвижной группы, то B_{jk} усредняются [5] и могут быть представлены поэтому в виде $B_{jk} = B_1; B_2; B_3$ соответственно для взаимодействия между ядрами в пределах первой и второй группы и для взаимодействия между ядрами, принадлежащими разным группам. Если подставить эти значения B_{jk} в (4) и (5) и произвести суммирование, то S_2 и S_4 могут быть представлены в виде

$$S_2 = \frac{1}{4} (B_1^2 + B_2^2 + 3B_3^2), \quad (7)$$

$$S_4 = \frac{1}{16} [4(B_1^4 + B_2^4) + 16B_3^2 (B_1^2 + B_2^2) + 4B_3^3 (B_1 + B_2) + 17B_3^4]. \quad (8)$$

Функция формы линии (1) представляет собой триплет одной изолированной реориентирующейся группы, отдельные компоненты которого уширены за счет межмолекулярного взаимодействия. Поэтому, чтобы сравнить результаты непосредственных расчетов по формулам (7) и (8) с полученными с помощью полуфеноменологического соотношения (2), необходимо предположить, что $B_1=B_2$. Тогда величины моментов в предельном случае отсутствия взаимодействия между группами, рассчитанные с помощью (7), (8) и (2), должны совпасть.

Зависимость отношения четвертого момента к квадрату второго от величины второго момента, рассчитанная по формулам (7) и (8), в этом предположении приведена на рис. 2 (сплошная кривая).

Рассчитанная зависимость хорошо совпадает с полученной с помощью соотношения (4) для $k=1,20$. Это подтверждает феноменологическую модель функции формы линии, предложенную в работе [1].

Следует отметить, что хорошее совпадение с моделью, предполагающей гауссово уширение отдельных компонентов спектра изолированной метильной группы, получилось уже при учете взаимодействия только двух групп ядер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревокатов О. П. ДАН СССР, **163**, 340, 1965.
2. Gutowsky H. S., Kistiakowsky G. B., Page G. E. J. Chem. Phys., **17**, 972, 1949.
3. Леше А. Ядерная индукция. М., ИЛ, 1963.
4. Van Vleck J. H. Phys. Rev., **74**, 1168, 1948.
5. Andrew E. R., Eades R. S. Proc. Roy. Soc., **212**, 389, 1953.

Поступила в редакцию
13. 6 1966 г.

Кафедра
молекулярной физики

УДК 538.222

Г. А. ШАФИГУЛЛИНА, В. И. ЧЕЧЕРНИКОВ, И. А. МАРКОВА

ПАРАМАГНЕТИЗМ СПЛАВОВ ТЬ—У И НО—У

В настоящей работе излагаются результаты экспериментального исследования температурной зависимости парамагнитной восприимчивости сплавов Ть—У и Но—У от 300 до 1100° К. В исследованном температурном интервале магнитная восприимчивость следует закону Кюри—Вейсса.

Для приготовления сплавов использовались тербий чистоты 98% и дистиллированный итрий и гольмий чистоты 99,6%. Перед измерением сплавы отжигались в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. в течение 70 часов при температуре 850° С. Были приготовлены и исследованы следующие сплавы: Ть—У (5,85, 12,3, 19,3, 27,1, 35,9, 56,7, 69, 83,5 ат. % Ть) и Но—У (5,65, 11,8, 26,4, 35, 44,5, 68,2, 83 ат. % Но).

Измерение температурной зависимости парамагнитной восприимчивости производилось пондермоторным методом при помощи маятниковых весов в вакууме 10^{-4} мм рт. ст. Образцы имели форму шариков размером не больше 1,5 мм. Нагревание до высоких температур осуществлялось с помощью платиновой печи сопротивления, а температура измерялась платина-платино-родиевой термопарой. Установка перед измерением каждого образца градуировалась по чистому никелю. При расчете восприимчивости сплавов учитывался вклад, вносимый от подвижной системы без наличия образца. Результаты наших измерений при комнатной температуре находятся в удовлетворительном согласии с работой [1].

На рис. 1 представлены зависимости $1/\chi(T)$ для отдельных сплавов систем Ть—У и Но—У. Аналогичные зависимости получены для всех исследованных сплавов. Для всех исследованных сплавов температурная зависимость парамагнитной восприимчивости в интервале температур 300—1100° К имеет линейный вид. Линейный характер $1/\chi(T)$ позволил рассчитать эффективный атомный магнитный момент p_p сплавов, а также магнитный момент, приходящийся на атом редкоземельного металла. Были определены парамагнитные точки Кюри для исследованных сплавов. Значения P_p и θ_p для обеих систем приведены в таблице.

Для сплавов, содержащих Ть и Но больше 40 ат.%, P_p и θ_p линейно изменяется с составом. В сплавах с меньшим содержанием Ть и Но зависимость P_p и θ_p от состава носит нелинейный характер. Магнитный момент, приходящийся на атом редкоземельного металла для сплавов, содержащих от 40 ат. % редкоземельного металла и выше, остается постоянной величиной и соответствует теоретическому значению для