

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Живописцев Ф. А., Шитикова К. В. Ядерная физика, 1972, 16, с. 42.
 [2] Соловьев В. Г. В кн.: Тр. Междунар. шк. по структуре ядра (Алушта, 14—25 апреля 1980 г.). Дубна, 1980, с. 57. [3] Лукьянов В. К., Селивестров В. А., Тонеев В. Д. Ядерная физика, 1975, 21, с. 992. [4] Живописцев Ф. А., Лукашев А. В., Шитикова К. В. Ядерная физика, 1976, 23, с. 557. [5] Живописцев Ф. А. и др. Ядерная физика, 1977, 26, с. 754. [6] Zhipovistsev F. A., Shitikova K. V. Czech. Journal of Phys., 1979, B29, p. 1200. [7] Живописцев Ф. А. Ядерная физика, 1965, 1, с. 600. [8] Feshbach H., Kerman A., Koehn S. Ann. Phys., 1980, 125, p. 429. [9] Зайдель К. и др. ЭЧАЯ, 1976, 7, № 2, с. 499.

Поступила в редакцию
17.05.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 3

УДК 539.143.43

ОБ АНАЛИЗЕ СПЕКТРОВ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В. С. Туманов

(кафедра радиофизики СВЧ)

Введение. В данной статье в отличие от работ [1—3], продолжением которых она является, проблема анализа спектров ЯМР рассматривается в общем виде — для произвольных спектров типа $A_i B_k C_l D_n \dots$. В частности, обсуждаются вопросы однозначности отнесения линий спектров и выбора оптимальной методики отнесения. Изложение основано на применении многомерных энергетических диаграмм [2]. Большая часть статьи отводится методике двойного резонанса, которая в статье [3] обсуждалась лишь для случая произвольных слабосвязанных систем. Как отмечалось в [4], результаты работы [3] обобщаются и на системы с полусредней связью. В данном же случае рассматриваются системы с произвольной связью. Обозначения и терминология те же, что и в перечисленных работах.

Универсальность правила повторяющихся частотных интервалов. Наряду с правилом повторяющихся частотных интервалов, которое следует из нулевого значения алгебраической суммы частот, образующих какой-либо четырехугольник энергетической диаграммы, существуют аналогичные правила для любых других замкнутых контуров диаграммы. Однако связи между частотами, определяемые последними правилами, сводятся к связям, определяемым правилом повторяющихся интервалов. Это свойство мы назовем универсальностью правила повторяющихся интервалов. Доказательство универсальности правила можно провести методом индукции. Изложим идею доказательства. На рис. 1, а, б, в показаны первые шаги индукции. На каждом шаге можно доказать сводимость правил частот для вновь образующихся контуров к правилам для контуров предыдущего фрагмента диаграммы и правилу интервалов (например, в случае 1, а из соотношений $\nu_{12} + \nu_{23} + \nu_{34} + \nu_{41} = 0$, $\nu_{14} + \nu_{45} + \nu_{56} + \nu_{61} = 0$ ($\nu_{ik} = E_i - E_k$) следует $\nu_{12} + \nu_{23} + \nu_{34} + \nu_{45} + \nu_{56} + \nu_{61} = 0$). Универсальность правила интервалов доказывается

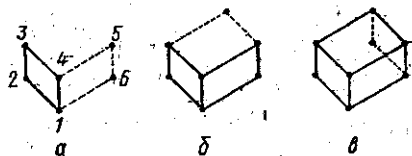


Рис. 1. К доказательству универсальности правила повторяющихся интервалов

по индукции сначала для контуров из некобинационных частот, а затем включаются и комбинационные частоты.

Отнесение спектра с помощью правила повторяющихся частотных интервалов. Как отмечалось в работе [2], применение правила повторяющихся интервалов дает возможность при известных условиях произвести однозначное отнесение спектра от произвольной системы из трех групп эквивалентных ядер (им соответствуют трехмерные диаграммы). Докажем здесь аналогичное утверждение для произвольных систем, т. е. для диаграмм любой размерности. Для конкретности рассмотрим трехмерный случай, но сформулируем доказательство таким образом, чтобы его можно было обобщить на диаграммы любой размерности. Как и в статье [2], исключаются спектры со слабой связью и подспектры $\{1/2, 1/2, 1/2\}$.

Предполагается, что в экспериментальном спектре выделены все некобинационные частоты f_i и выявлены все повторяющиеся интервалы, т. е. получен набор соотношений вида

$$f_1 + f_8 = f_2 + f_9, \quad f_1 + f_7 = f_3 + f_4, \quad f_3 + f_5 = f_2 + f_6 \text{ и т. д.} \quad (1)$$

Число таких соотношений равно числу квадратов диаграмм, соответствующих данному спектру. Отнесение спектра означает распределение частот f_i на энергетических диаграммах. Соотношения (1) делятся на независимые группы в соответствии с числом диаграмм, и отнесение производится отдельно для каждой диаграммы.

Некоторые частоты, входящие в набор соотношений (1), встречаются в нем только дважды, назовем их двукратными. Это те частоты,

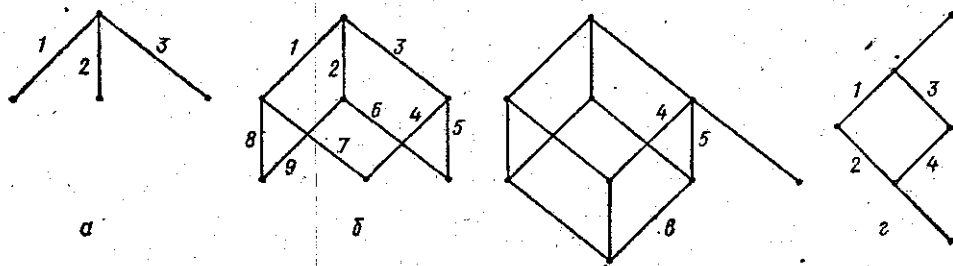


Рис. 2. Отнесение спектра с помощью правила повторяющихся интервалов

которые примыкают к крайним точкам диаграммы: верхней, нижней и боковым. Из них можно выделить два набора двукратных частот — для верхней и нижней точек. Они отличаются от остальных двукратных частот тем, что входят в соотношения по разные стороны от знака равенства. Верхней точке приписывается один из этих наборов. Пусть это будут, например, частоты f_1, f_2, f_3 . Возникающая здесь двусмысленность связана с невозможностью определить спектроскопическими методами абсолютные знаки параметров спин-спиновой связи. Отождествляя, без ограничения общности, f_1, f_2, f_3 с $A-, B-, C$ -частотами, получаем первый фрагмент диаграммы (рис. 2,а). Тройку f_1, f_2, f_3 с общей верхней точкой назовем опорной тройкой ячейки диаграммы. С помощью соотношений вида (1) опорная тройка однозначно достраивается до полной ячейки. Первые этапы этого построения даны на рис. 2,б. Затем к построенной ячейке аналогичным образом добавляется линия, направленная вниз (см. рис. 2,в) и образующая вместе с линиями 4, 5 опорную тройку соседней ячейки. Эта опорная тройка тоже дополняет-

ся до полной ячейки. Таким образом производится размещение на диаграмме всех наблюдаемых частот.

Такой способ построения обобщается на случай диаграммы любой размерности. Например, в четырехмерном случае построение начинается с выбора опорной четверки верхней ячейки. Соответствующие частоты в данном случае будут уже трехкратными. Далее производится достройка ячейки, добавляется новая линия, входящая в опорную четверку соседней ячейки, и т. д.

В случае двумерных диаграмм существует неоднозначность, связанная с размещением частот, входящих в крайние левую и правую ячейки. Если, например, истинный вариант отнесения задается обозначениями частот на рис. 2,г, то правилу повторяющихся интервалов соответствует и другой вариант — с переставленными частотами f_1 и f_2 . Правильный вариант здесь можно выбрать, если есть возможность отличить на спектре A -частоту от B -частоты. Кроме того, можно использовать правило интенсивностей или двойной резонанс.

Отнесение спектра с помощью двойного резонанса. Методы двойного резонанса широко используются для отнесения линий спектров ЯМР. Рассмотрим здесь задачу об отнесении в общем виде и докажем принципиальную возможность однозначного отнесения в случае произвольного спектра $A_i B_k C_l D_m \dots$. Как и в предыдущем разделе, будем считать, что некобинационные линии можно отличить от комбинационных (например, по признаку малой интенсивности комбинационных линий).

Информация, полученная в результате полного набора последовательных экспериментов с двойным резонансом на некобинационных частотах, может быть задана в виде графа, дающего связь между частотами.

На рис. 3,а приведен простой пример такого графа — для подспектра $\{1, 1\}$; точки обозначают энергетические состояния, линии — частоты. Здесь предполагается, что двойной резонанс в данном случае не дает возможности различить прогрессивное и регрессивное расположение частот. Поэтому ориентация линий на графе не задана.

Задача состоит в том, чтобы превратить граф в диаграмму (рис. 3,б). Сделать это можно следующим образом. Назовем точку, из которой выходят n линий, точкой n -го порядка. Исходя из любой точки второго порядка на графе, надо двигаться по точкам третьего порядка, располагая линии по прямой. После прихода в точку второго порядка делается поворот на 90° и т. д. Таким образом можно получить внешний контур диаграммы, после этого однозначно определяется расположение внутренних точек. Остается ориентировать диаграмму, т. е. выбрать верхнюю угловую точку. Здесь тоже имеется несущественная двузначность, обусловленная неопределенностью абсолютных знаков параметров J_{ik} , ей соответствует поворот диаграммы на 180° . Два остальных варианта исключаются применением правила повторяющихся интервалов или правила интенсивностей для верхнего слоя диаграммы.

Аналогичным образом производится превращение графа в диаграмму и в случае большего числа измерений. Например, в трехмерном случае сначала последовательно производится построение боковых граней, а затем заполняется внутренняя часть диаграммы.

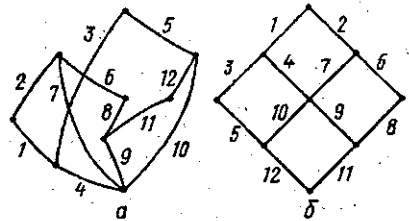


Рис. 3. Отнесение спектра с помощью двойного резонанса

Отнесение спектра с одновременным использованием двойного резонанса и правила повторяющихся интервалов. В предыдущих разделах была доказана принципиальная возможность отнесения спектра методами повторяющихся интервалов и двойного резонанса. Однако осуществление этой возможности на практике может встретиться с большими затруднениями в зависимости от сложности спектра и его качества. Например, выявление всех повторяющихся интервалов в наблюдаемом спектре может оказаться очень громоздкой задачей, требующей применения ЭВМ. Что касается двойного резонанса, то выявление всех связей между линиями требует проведения большого числа отдельных экспериментов с последовательным облучением многих линий.

В связи с этим изложим здесь комбинированную методику, позволяющую прийти к результату наиболее коротким путем. В основе ее лежит двойной резонанс, но число отдельных облучений сокращается за счет применения правила интервалов. Рассмотрим более сложный случай, когда двойной резонанс (например, тиклинг) не дает возможности различить прогрессивное и регрессивное расположение частот. Если такая возможность имеется, то задача упрощается. Как и в предыдущих разделах, методика излагается в общих чертах и отдельные подробности опускаются. Точно так же используется предположение о предварительном выделении некобинационных линий, что является существенным условием однозначности построения. Если, например, учесть все некобинационные и комбинационные линии без их различения, то ни структурные правила, ни двойной резонанс не дадут однозначного отнесения, так как в этом случае любая перестановка состояний, расположенных в диаграмме на одной горизонтали, приводит к топологически эквивалентной диаграмме. Итак, все линии в последующем изложении предполагаются некобинационными.

Переходя к комбинированной методике, рассмотрим для определенности трехмерный случай. Пусть сначала облучается некоторая частота f_1 . Будем считать, что соответствующая линия лежит на ребре диаграммы и не примыкает к вершине. Тогда в спектре расщепляются шесть линий, обозначим их $f_2, f_3, f_4, f_5, f_6, f_7$. Разделение этой шестерки на две тройки связанных между собой линий проще всего осуществить с помощью второго эксперимента (например, облучить линию f_2). Распределение этих частот на диаграмме определяется затем правилом повторяющихся интервалов. Без ограничения общности можно назвать f_1 А-частотой. Выделение из шестерки В- и С-линий определяется тем, что они входят в общие квадраты с линией f_1 . Например, если f_2 и f_3 — В-линии, то в спектре существует линия f_8 , такая, что $f_1 - f_8 = f_2 - f_3$ (рис. 4). Подобное условие определяет и ориентацию на диаграмме В- и С-линий f_2, f_3, f_4, f_5 вверх или вниз (как уже отмечалось, несущественная неоднозначность, связанная с поворотом диаграммы на 180° , соответствует неопределенности абсолютных знаков параметров J_{ik}).

В принципе для построения всей ячейки с помощью правила интервалов достаточно, чтобы на диаграмме была помещена опорная тройка (в данном случае f_1, f_2, f_3). Применение здесь правила повторяющихся интервалов облегчается тем, что уже предварительно задана величина интервала. Например, для достройки квадрата, содержащего f_4 и f_2 (рис. 4), достаточно найти в спектре частоты f_{11} и f_{12} , разделенные тем же интервалом: $f_4 - f_2 = f_{11} - f_{12}$. Таким образом, двойной резонанс используется здесь лишь на первом этапе построения ячейки — при определении опорной тройки. Мы рассмотрели случай, когда

f_1 лежит на ребре диаграммы. Аналогичным образом можно рассмотреть и другой вариант, когда f_1 лежит внутри диаграммы. Подробности здесь не приводятся.

После построения первой ячейки строится с помощью правила интервалов ячейка с опорными линиями f_6, f_3, f_5 , уже нанесенными на диаграмму. Будем называть опорными тройки линий (с общей точкой), направленных вверх или вниз. В этом смысле тройка f_7, f_2, f_4 , входящая в другую соседнюю ячейку, не является опорной. Задание этой тройки не определяет однозначно расположения частот ячейки при достройке с помощью правила интервалов (например, f_{13} и f_{14} можно поменять местами) и не определяет величины интервала. Поэтому для продолжения диаграммы вверх в A -направлении надо определить опорную тройку с помощью последующего эксперимента с двойным резонансом (например, облучить частоту f_{15}). Здесь тоже можно сформулировать однозначный способ выделения частоты f_{16} , входящей в опорную тройку f_{16}, f_{12}, f_{11} соседней ячейки. С помощью изложенной методики последовательно заполняется вся диаграмма.

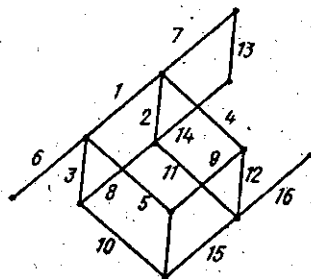


Рис. 4. Комбинированная методика отнесения

Методика непосредственно обобщается и на диаграммы произвольной размерности. В случае необходимости можно прибегнуть и к дополнительным экспериментам с двойным резонансом, например когда на каком-либо этапе возникают затруднения с отысканием в спектре повторяющихся интервалов. Можно также использовать в данном построении и дополнительную информацию, полученную, например, в результате точного расчета или расчета с применением теории возмущений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Туманов В. С. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1972, 13, № 3, с. 271. [2] Соколов М. Ф., Туманов В. С. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1974, 15, № 1, с. 44. [3] Туманов В. С. Журн. структ. химии, 1974, 15, № 3, с. 561. [4] Туманов В. С. Вестн. Моск. ун-та. Сер. Физ. Астрон., 1978, 19, № 3, с. 63.

Поступила в редакцию
17.05.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3 ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1983, Т. 24, № 3

УДК 548:537.611.46

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДНОГО ПАРАМЕТРА НА ТОЧКУ КЮРИ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ

В. И. Николаев, В. С. Русаков, Н. И. Чистякова

(кафедра общей физики для физического факультета)

Температура магнитного превращения ферритов со шпинельной структурой, как известно, определяется прежде всего обменным взаимодействием между катионами, занимающими тетраэдрические и октаэдрические позиции (AB -взаимодействие) [1]. Обменная энергия $W_{обм}$, обусловленная этим взаимодействием, зависит не только от электронной конфигурации катионов в A - B -подрешетках, но также и от угла