

УДК 538.69 : 539.143.4

Э. КУНДЛА

О ФОРМЕ ЛИНИИ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПЕРЕХОДА СПИНА $I > 1/2$ В СПЕКТРАХ ЯМР ПОРОШКОВОГО ОБРАЗЦА ПРИ НАЛИЧИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИЗОТРОПНОГО СДВИГА

(Представил Э. Липпмаа)

1. Введение

Форма линии в спектрах ЯМР порошков от ядер со спинами $I > 1/2$ часто определяется не только квадрупольным (КВ), но и некоторыми другими спиновыми взаимодействиями. Так, заметное влияние на форму линии в экспериментальном спектре могут оказать, например, сдвиговые взаимодействия, связанные с анизотропией химического сдвига (ВХС) или найтовского сдвига (ВНС). Спектры становятся тем самым источником богатой информации о молекулярной и кристаллической структуре образца, которую, в принципе, можно извлечь путем анализа форм соответствующих спектральных линий.

Однако в самом общем случае, когда градиент электрического поля (ГЭП) асимметричен ($\eta \neq 0$) и взаимодействие магнитного сдвига анизотропно, форму линии ЯМР, к сожалению, не удастся задать в удобном и легко интерпретируемом аналитическом виде [1]. Поэтому для интерпретации экспериментального спектра предложены различные методы численного моделирования [2, 3].

Кроме того, ясно, что полное аналитическое описание формы линии не является, с практической точки зрения, необходимым. Действительно, положения особых точек линии зависят от параметров всех существенных взаимодействий [4, 5]. Таким образом, значения этих параметров могут быть определены исходя из экспериментально определенных положений особых точек, если только удастся определить необходимое их число.

В настоящей работе получены аналитические выражения, определяющие положения особых точек линии центрального перехода ($1/2 \leftrightarrow -1/2$) полуцелого спина в спектрах ЯМР порошковых образцов. При этом, кроме КВ, существенным считается также и анизотропное взаимодействие магнитного сдвига, описываемое тензором второго ранга. Влиянием возможного дипольного взаимодействия пренебрегается и предполагается, что оно достаточно хорошо описывается одинаковым гауссовым уширением линий всех отдельных кристалликов образца и что оно слабо влияет на положение особых точек. Полученные формулы для интерпретации линии центрального перехода $^{41}\text{Nb}(I=9/2)$ от SrNb_2O_6 , демонстрирующей комбинированное влияние КВ и ВХС, используются в качестве примера.

Забегаая вперед, отметим, что число ясно выраженных особых точек на экспериментальной линии зависит от напряженности внешнего магнитного поля, т. е. однозначное определение всех параметров взаимодействий не при всех условиях эксперимента оказывается возможным.

Здесь уместно обратить внимание читателя на статью [5], в которой изучена эта же проблема и получены схожие результаты. Помимо отмеченного выше, в настоящей работе также

1) доказано, что возникающим в первом приближении теории возмущений перекрестным влиянием КВ и ВХС можно пренебречь в случае центральной линии порошкового образца. Это влияние скорее всего сказывается на форме линий спутных переходов;

2) показано, как положения особых точек можно определять графическим представлением интервалов ориентационных углов, в пределах которых кристаллики образца дают вклад в интенсивность линии на фиксированной частоте. Эти рисунки, наверняка, облегчают чтение статьи. Кроме того, они позволяют обнаружить в общей сложности девять точек, в которых изменяется выражение, описывающее частотную зависимость интенсивности центральной линии. Тем самым, на центральной линии существует, вообще говоря, девять особых точек (в [5] отмечено 6 из них). Конечно, не при любых условиях эксперимента все особые точки появляются одновременно. В работе указаны условия реализации всех этих особых точек;

3) приведены несколько отличные от примененных в [5] обозначения, упрощающие, по нашему мнению, выражения, определяющие положения особых точек.

2. Частота центрального перехода монокристалла

Ниже рассматривается случай, когда спин-система монокристалла состоит из одного ядра с полуцелым спином $I = (2n+1)/2$, $n=1, 2, \dots$. Во внешнем магнитном поле B_0 эволюция ее состояния подчиняется гамильтониану, содержащему, в соответствии с вышесказанным, три слагаемых

$$H = H_Z + H_Q + H_{CS}. \quad (1)$$

При этом изотропный магнитный сдвиг включен в зеемановское слагаемое H_Z . В общепринятых обозначениях

$$H_Z = \omega_0 (1 - \sigma) I_Z \equiv \omega_L I_Z. \quad (2)$$

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия может быть представлен в виде

$$H_Q = -\frac{1}{3} \omega_Q \left\{ V_0 (I^2 - 3I_Z^2) + \frac{1}{2} V_{-1} (I_Z I_+ + I_+ I_Z) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} V_1 (I_Z I_- + I_- I_Z) + \frac{1}{2} V_{-2} I_+^2 + \frac{1}{2} V_2 I_-^2 \right\}, \quad (3)$$

где

$$\omega_Q = \frac{3e^2 Qq}{4I(2I-1)\hbar}. \quad (4)$$

Компоненты тензора ГЭП V_i в (3) зависят от углов Эйлера α, β, γ , определяющих ориентацию его системы собственных осей (ССО) относительно лабораторной системы координат, фиксированной так, что ось z направлена вдоль поляризирующего магнитного поля B_0 , и от параметра асимметрии η

$$V_i = V_i(\eta, \alpha, \beta, \gamma). \quad (5)$$

Явные выражения для V_i легко записываются на основе соответствующих формул из [6].

И, наконец, гамильтониан взаимодействия магнитного сдвига H_{CS} выбран в виде

$$H_{CS} = \omega_0 \sigma_0 I_z + \omega_0 \sigma_{-1} I_{+} + \omega_0 \sigma_1 I_{-}, \quad (6)$$

где компоненты тензора сдвига σ_i являются функциями от параметров его анизотропии и асимметрии (δ_{CS} и η_{CS} соответственно), от углов Эйлера λ, μ, ν , определяющих ориентацию его ССО относительно ССО тензора ГЭП, и от углов α, β, γ , определенных выше,

$$\sigma_i = \sigma_i(\delta_{CS}, \eta_{CS}, \lambda, \mu, \nu, \alpha, \beta, \gamma). \quad (7)$$

Как обычно, параметры взаимодействия сдвига выражены следующими формулами:

$$\sigma = \frac{1}{3} \text{Sp}(\sigma),$$

$$\delta_{CS} = \sigma_{zz}^{(PAS)} - \sigma, \quad (8)$$

$$\eta_{CS} = (\sigma_{yy}^{(PAS)} - \sigma_{xx}^{(PAS)}) / \delta_{CS}.$$

Предлагаемый здесь подход применим в случае любого взаимодействия магнитного сдвига (например, в случае найтовского сдвига), если только оно описывается тензором второго порядка.

В предположении, что зеемановское слагаемое много больше слагаемых КВ и ВХС,

$$|\omega_L| \gg |\omega_Q|, |\omega_0 \sigma_i|, \quad (9)$$

целесообразно использовать представление взаимодействия по H_z (координаты, вращающиеся с частотой ω_L) и определить эффективный гамильтониан проблемы H_{eff} по периоду Лармора $T = 2\pi/\omega_L$. На последнем этапе ограничимся первым приближением теории среднего гамильтониана

$$H_{eff} = H_{eff}^{(0)} + H_{eff}^{(1)}. \quad (10)$$

Из (3) и (6) легко заметить, что $H_{eff}^{(0)}$ содержит два слагаемых, происходящих из гамильтонианов КВ и ВХС, а именно,

$$H_{eff}^{(0)} = \frac{1}{3} \omega_Q V_0 (I^2 - 3I_z^2) + \omega_0 \sigma_0 I_z. \quad (11)$$

$H_{eff}^{(1)}$ содержит наряду с первыми приближениями обоих взаимодействий также и их перекрестные члены

$$H_{eff}^{(1)} = \overline{H_Q}^{(1)} + \overline{H_Q H_{CS}}^{(1)} + \overline{H_{CS}}^{(1)}. \quad (12)$$

Более детальное выражение для слагаемых $H_{eff}^{(1)}$ приведены в Приложении.

Теперь можно перейти к изучению эффективного гамильтониана с целью определения частоты перехода.

Так, $H_{eff}^{(0)}$ является диагональным на базисе собственных функций $|m\rangle$ оператора I_z . При этом $\overline{H_{CS}}^{(0)}$ расщепляет собственные значения $\overline{H_Q}^{(0)}$, вырожденные в случае квантовых чисел $\pm m$.

Далее, из (П1, см. Приложение) следует, что $\overline{H_Q}^{(1)}$ не только увеличивает расщепление уровней, соответствующих $\pm m$, но и смешивает

состояния с изменением квантовых чисел на величину $\Delta m = \pm 1, \pm 2$. Слагаемое перекрестного влияния КВ и ВХС (П2) также смешивает эти состояния. Наряду с этим перекрестный член вызывает зависящий от $|m|$ сдвиг всех уровней. Однако важно заметить, что как $\bar{H}_Q^{(1)}$, так и $\bar{H}_Q, \bar{H}_{CS}^{(1)}$ не содержит недиагональных элементов, связывающих между собой состояния с квантовыми числами $m = 1/2$ и $m = -1/2$, т. е. они не смешивают между собой состояния, образующие центральный переход.

И, наконец, из (П3) видно, что $\bar{H}_{CS}^{(1)}$ вызывает сдвиг всех уровней и смешивает без исключения состояния с изменением квантовых чисел на величину $\Delta m = \pm 1$.

Применение сверхпроводящих соленоидов в качестве источников постоянного магнитного поля для ядер с низким гиромангнитным отношением гарантирует во многих случаях величину ларморовской частоты $\omega_L/2\pi$ порядка от 10 до 100 МГц. Следовательно, чтобы выполнялось условие (9), $\omega_Q/2\pi$ не должно превышать величины порядка от нескольких десятых долей МГц до нескольких МГц. Учитывая еще, что σ_i пропорциональны δ_{CS} , и практически вряд ли превышают величину порядка 10^{-3} , пренебрежение смешиванием состояний \bar{H}_{eff} , соответствующих различным значениям $|m|$, можно считать оправданным.

Кроме того, в дальнейших рассуждениях полностью пренебрегается влиянием $\bar{H}_{CS}^{(1)}$. Действительно, как диагональные, так и недиагональные элементы $\bar{H}_{CS}^{(1)}$ пропорциональны δ_{CS}^2 , т. е. они по меньшей мере в 10^{-3} раз меньше элементов $\bar{H}_{CS}^{(0)}$ (и $\bar{H}_Q^{(1)}$).

Следовательно, частота центрального перехода рассматриваемого монокристалла определена в принятом приближении соответствующими диагональными элементами только слагаемых $\bar{H}_{CS}^{(0)}$ и $\bar{H}_Q^{(1)}$. В случае же сателлитных переходов существенными могут оказаться еще и диагональные элементы перекрестного члена $\bar{H}_Q, \bar{H}_{CS}^{(1)}$.

После несложных вычислений для частоты центрального перехода ν можно получить следующее выражение:

$$\nu = \nu_Q F_Q + \frac{3}{4} \frac{\omega_0}{2\pi} \delta_{CS} F_{CS}. \quad (13)$$

Здесь величина ν_Q имеет смысл, несколько отличающийся от общепринятого, а именно,

$$\nu_Q = \frac{4I(I+1) - 3}{48} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \frac{\omega_Q}{2\pi}. \quad (14)$$

Величина ν_Q означает, таким образом, «абсолютную величину квадрупольного сдвига второго порядка». Поскольку в настоящей работе рассматриваются только линии от центрального перехода, использование приведенного выше обозначения в целях компактности выражений является целесообразным.

Зависимость сдвига частоты от ориентации монокристалла описывается функциями F_Q и F_{CS} соответственно происхождению ее от КВ и ВХС.

$$F_Q = \frac{4}{3} \eta^2 + 4(9 - \eta^2) \sin^2 \beta - 20 \sin^2 \beta (3 - \eta \cos 2\gamma) + \\ + 3 \sin^4 \beta (3 - \eta \cos 2\gamma)^2, \quad (15)$$

$$F_{CS} = \frac{1}{3} (-2 + 3 \sin^2 \beta) \varphi_1 + \sin^2 \beta (\varphi_2 \cos 2\gamma - \varphi_3 \sin 2\gamma) - \sin 2\beta (\varphi_4 \cos \gamma - \varphi_5 \sin \gamma). \quad (16)$$

Здесь φ_i являются функциями, с помощью которых требуемые комбинации декартовых компонент в ССО ГЭП тензора ВХС выражаются через его главные значения (8)

$$\varphi_i = \varphi_i(\eta_{CS}, \lambda, \mu, \nu).$$

Явные выражения для φ_i приведены в Приложении.

Прежде чем приступить к изучению формы линии от порошкового образца, переведем к более удобному виду выражения для частоты центрального перехода монокристалла (13). С этой целью нам кажется целесообразным ввести эффективный параметр анизотропии δ^* , определяемый выражением

$$\delta^* = \frac{36}{4I(I+1) - 3} \left(\frac{\omega_L}{\omega_Q} \right)^2 \delta_{CS}. \quad (17)$$

В любом конкретном эксперименте δ^* принимает определенное значение, но поскольку он пропорционален квадрату напряженности постоянного поля, то его значения в различных экспериментах сильно различаются.

Учитывая (17) и используя приближительное равенство ω_0 и ω_L , для частоты центрального перехода монокристалла получим

$$\nu = \nu_Q F, \quad (18)$$

где

$$F = \frac{4}{3} \left(\eta^2 - \frac{1}{2} \delta^* \varphi_1 \right) + 4 \left(9 - \eta^2 + \frac{1}{4} \delta^* \varphi_1 \right) \sin^2 \beta - 20 \sin^2 \beta \left[3 - \eta \cos 2\gamma - \frac{1}{20} \delta^* (\varphi_2 \cos 2\gamma - \varphi_3 \sin 2\gamma) \right] + 3 \sin^2 \beta (3 - \eta \cos 2\gamma)^2 - \delta^* \sin 2\beta (\varphi_4 \cos \gamma - \varphi_5 \sin \gamma). \quad (19)$$

Теперь сдвиг частоты центрального перехода от ларморовской выражен в виде произведения, первый сомножитель которого имеет смысл «абсолютной величины сдвига», а второй описывает зависимость действительного сдвига от ориентации монокристалла и от «внутренних параметров взаимодействий».

Для линии от порошкового образца ясно, что вся информация о форме ее содержится в функции F , а ν_Q — просто фактор масштаба. К сожалению, функция F в самом общем виде (19) слишком сложна для аналитического изучения.

Однако поскольку (18) содержит 7 параметров, то положения особых точек линий (а также ее функция формы) зависят, в общем, от всех этих параметров вместе. Следовательно, интерпретация спектра на основе особых точек линии, предполагает знание одновременно по крайней мере 7 из них на экспериментальной линии. Последнее вряд ли является в настоящее время возможным уже из-за аппаратного сглаживания. Таким образом, знание самых общих формул, определяющих положения особых точек линии, все равно не имеет практического значения.

Вышесказанное можно толковать как обоснование поиска рациональных путей упрощения функции (19) для F . По этой причине в дальнейшем рассматривается только случай совпадающих систем собственных осей обоих взаимодействий КВ и ВХС. Тогда

$$F = \frac{4}{3} \left(\eta^2 - \frac{1}{2} \varphi_1^* \right) + 4 \left(9 - \eta^2 + \frac{1}{4} \varphi_1^* \right) \sin^2 \beta - \\ - 20 \sin^2 \beta \left[3 - \left(\eta + \frac{1}{20} \varphi_2^* \right) \cos 2\gamma \right] + \\ + 3 \sin^4 \beta (3 - \eta \cos 2\gamma)^2, \quad (20)$$

где

$$\varphi_1^* = \delta^* \varphi_1, \\ \varphi_2^* = \delta^* \varphi_2. \quad (21)$$

Обратим внимание на то, что параметры φ_1^* и φ_2^* могут обладать как положительными, так и отрицательными значениями. Действительно, в зависимости от способа совпадения ССО взаимодействий КВ и ВХС могут реализоваться следующие комплекты значений величин φ_1 и φ_2 :

1) в случае совпадения z -осей ($\mu = 0, 180^\circ$)

$$\varphi_1 = -2, \quad \varphi_2 = -\frac{2}{3} \eta_{CS} \quad \text{или} \quad \varphi_2 = \frac{2}{3} \eta_{CS};$$

2) в случае прямого угла между z -осями ($\mu = 90^\circ$)

$$\varphi_1 = 1 + \eta_{CS}, \quad \varphi_2 = 1 - \frac{1}{3} \eta_{CS} \quad \text{или} \quad \varphi_2 = -\left(1 - \frac{1}{3} \eta_{CS}\right),$$

или же

$$\varphi_1 = 1 - \eta_{CS}, \quad \varphi_2 = 1 + \frac{1}{3} \eta_{CS} \quad \text{или} \quad \varphi_2 = -\left(1 + \frac{1}{3} \eta_{CS}\right).$$

На основе (20) положения особых точек можно определить аналитически и, следовательно, если 4 особые точки на экспериментальной линии узнаваемы, то возможно определить и значения оставшихся 4 параметров.

Конечно, если окажется, что определенные таким путем значения параметров, а значит, и функция (20) не удовлетворяют в достаточной мере экспериментальной картине, то эти параметры можно использовать как исходные при числовом моделировании спектра на основе (19).

3. Положения особых точек на центральной линии порошкового образца

Определение положений особых точек на центральной линии случайно распределенных кристалликов порошка можно сделать наглядным при помощи графического представления (20). Мы имеем в виду графическое представление интервалов ориентационного угла β , в пределах которых кристаллики дают вклад в интенсивность линии при фиксированном значении F (на фиксированной частоте) (см. рис. 1 и 2). При этом удобно на оси ординат откладывать значения $\sin^2 \beta$, а на оси абсцисс — значения функции F .

Легко видеть, что в этих координатах рассматриваемые интервалы ограничены в общем случае кривыми $F(1)$, $F(-1)$ и $F(e)$, полученными из (20) подстановкой

$$\cos 2\gamma = 1, \quad \cos 2\gamma = -1 \quad \text{и} \quad \cos 2\gamma = \frac{2\eta(9 \sin^2 \beta - 10) - \varphi_2^*}{6\eta^2 \sin^2 \beta} \quad (22)$$

соответственно. Эти значения для $\cos 2\gamma$ определяют частотный интервал линии порошка, в интенсивность которой дают вклад кристаллики образца с фиксированным значением угла β .

Из рис. 1 и 2 ясно, что на центральной линии порошка может существовать в общем случае девять точек различного происхождения, в которых уравнение, выражающее зависимость амплитуды линии от частоты, изменяется. При этом все девять особых точек не обязательно реализуются одновременно, их существование зависит от действительных значений параметров η , φ_1^* и φ_2^* .

Действительно, среди них имеются, во-первых, 3 особые точки, которые существуют всегда. Это — точки пересечения кривых $F(\pm 1)$ с прямыми $\sin^2 \beta = 1$ и $\sin^2 \beta = 0$. Положения этих особых точек определены соответственно следующими выражениями:

$$v(1, 1) = \frac{1}{3} v_Q \{ (3 + \eta)^2 + \varphi_1^* + 3\varphi_2^* \}, \quad (23)$$

$$v(-1, 1) = \frac{1}{3} v_Q \{ (3 - \eta)^2 + \varphi_1^* - 3\varphi_2^* \}, \quad (24)$$

$$v(0) = \frac{1}{3} v_Q \{ 4\eta^2 - 2\varphi_1^* \}. \quad (25)$$

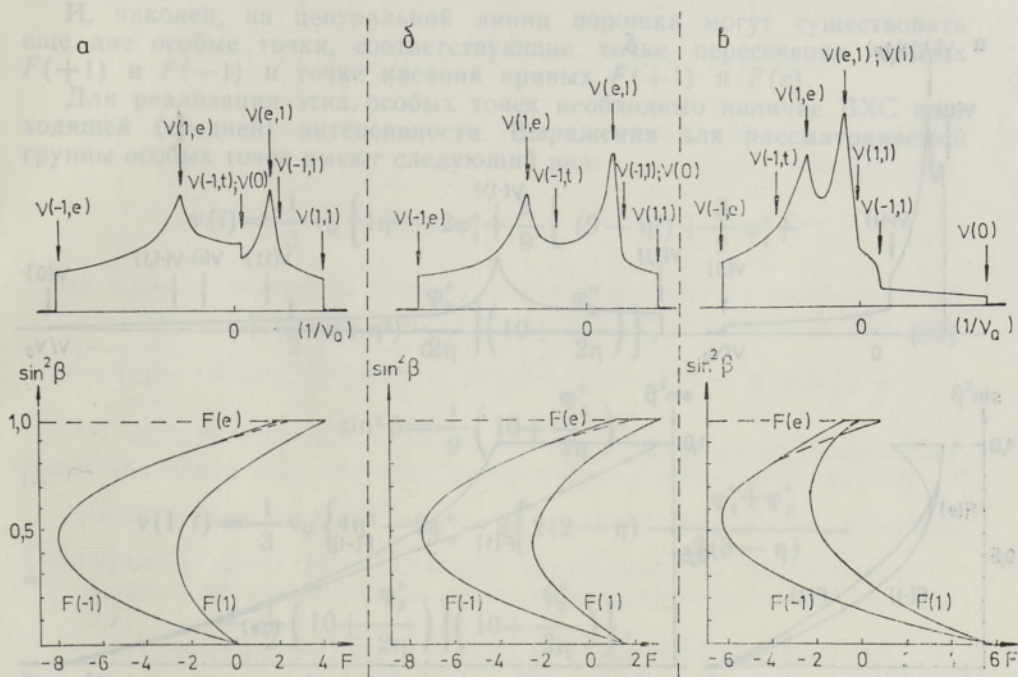


Рис. 1. Интервалы ориентационного угла β (внизу), в пределах которых монокристаллы дают вклад в интенсивность линии при фиксированном значении функции F (на фиксированной частоте) и расчет на основе уравнения (20) линии центрального перехода (вверху). $\eta = \frac{1}{2}$, $\eta_{cs} = \frac{1}{2}$, $\varphi_1 = -2$, $\varphi_2 = -\frac{2}{3} \eta_{cs}$; а) $\left(-\frac{1}{2} \varphi_1^*\right) = 0$,

б) $\left(-\frac{1}{2} \varphi_1^*\right) = 1$, в) $\left(-\frac{1}{2} \varphi_1^*\right) = 4$.

Вторую группу особых точек образуют такие, для появления которых наличие анизотропного ВХС не является обязательным. Эти особые точки, наоборот, исчезают, если значения параметров φ_1^* и φ_2^* достаточно большие. Положения четырех, относящихся к этой группе, особых точек уточняются ниже. Кроме того, указывается значение величины $\sin^2 \beta$, определяющее положение соответствующей особой точки на кривых $F(i)$, $i = \pm 1, e$. Последнее характеризует также условия реального существования рассматриваемой особой точки. Итак, сюда относятся, во-первых, особые точки, исходящие от экстремумов кривых $F(\pm 1)$:

$$v(1, e) = \frac{1}{3} v_0 \left\{ 4\eta^2 - 2\varphi_1^* - \left[2(2 - \eta) - \frac{\varphi_1^* + \varphi_2^*}{2(3 - \eta)} \right]^2 \right\}, \quad (26)$$

$$\sin^2 \beta = \frac{1}{3(3 - \eta)} \left[2(2 - \eta) - \frac{\varphi_1^* + \varphi_2^*}{2(3 - \eta)} \right];$$

$$v(-1, e) = \frac{1}{3} v_0 \left\{ 4\eta^2 - 2\varphi_1^* - \left[2(2 + \eta) - \frac{\varphi_1^* - \varphi_2^*}{2(3 + \eta)} \right]^2 \right\}, \quad (27)$$

$$\sin^2 \beta = \frac{1}{3(3 + \eta)} \left[2(2 + \eta) - \frac{\varphi_1^* - \varphi_2^*}{2(3 + \eta)} \right];$$

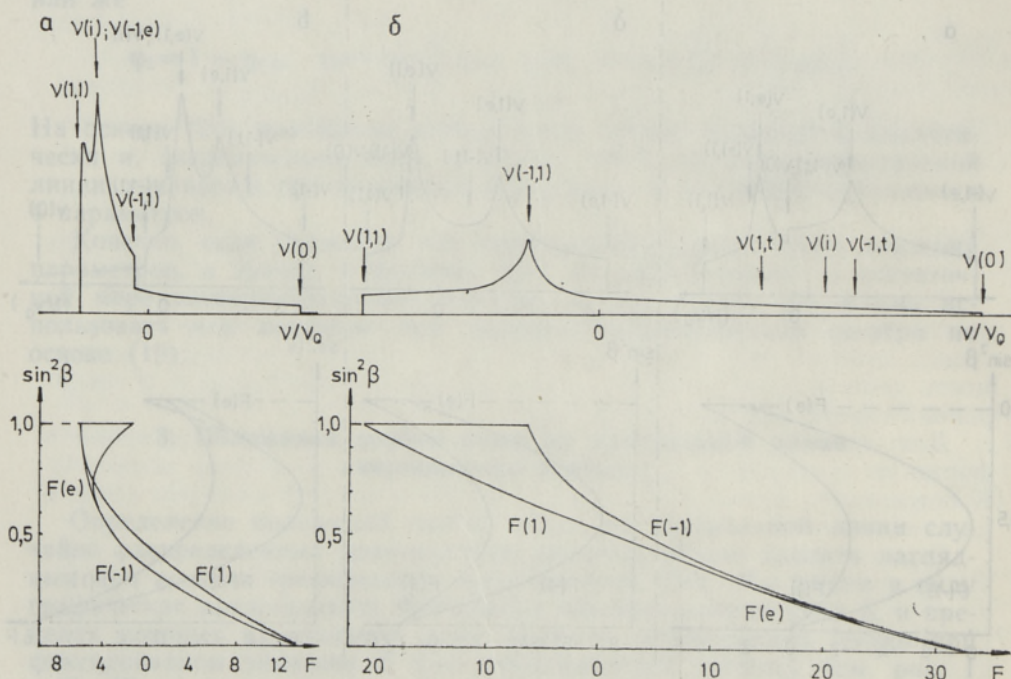


Рис. 2. Интервалы ориентационного угла β (внизу), в пределах которых монокристаллы дают вклад в интенсивность линии при фиксированном значении функции F (на фиксированной частоте) и расчет на основе уравнения (20) линии центрального перехода (вверху). $\eta = \frac{1}{2}$, $\eta_{CS} = \frac{1}{2}$, $\varphi_1 = -2$, $\varphi_2 = -\frac{2}{3} \eta_{CS}$; а) $\left(-\frac{1}{2} \varphi_1^* \right) = 10$, б) $\left(-\frac{1}{2} \varphi_1^* \right) = 25$.

во-вторых, особая точка, исходящая от точки касания кривых $F(-1)$ и $F(e)$,

$$v(-1, t) = \frac{1}{3} v_Q \left\{ 4\eta^2 - 2\varphi_1^* - 2 \left[2(2+\eta) - \frac{\varphi_1^* - \varphi_2^*}{2(3-\eta)} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \left(10 + \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right) \right] \left(10 + \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right) \right\}, \quad (28)$$

$$\sin^2 \beta = \frac{1}{3(3+\eta)} \left(10 + \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right)$$

и особая точка, соответствующая точке пересечения кривой $F(e)$ с линией $\sin^2 \beta = 1$,

$$v(e, 1) = \frac{1}{3} v_Q \left\{ 9 - 8\eta^2 + \varphi_1^* - \left(1 + \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right)^2 \right\}. \quad (29)$$

Последняя существует только тогда, когда выполнены условия

$$\eta(1-3\eta) \leq -\frac{1}{2} \varphi_2^* \leq \eta(1+3\eta).$$

И, наконец, на центральной линии порошка могут существовать еще две особые точки, соответствующие точке пересечения кривых $F(+1)$ и $F(-1)$ и точке касания кривых $F(+1)$ и $F(e)$.

Для реализации этих особых точек необходимо наличие ВХС подходящей (средней) интенсивности. Выражения для рассматриваемой группы особых точек имеют следующий вид:

$$v(i) = \frac{1}{3} v_Q \left\{ 4\eta^2 - 2\varphi_1^* + \frac{2}{9} \left[(9 - \eta^2) + \frac{3}{2} \varphi_1^* + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} (9 + \eta^2) - \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right] \left(10 + \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right) \right\}, \quad (30)$$

$$\sin^2 \beta = \frac{1}{9} \left(10 + \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right);$$

$$v(1, t) = \frac{1}{3} v_Q \left\{ 4\eta^2 - 2\varphi_1^* - 2 \left[2(2-\eta) - \frac{\varphi_1^* + \varphi_2^*}{2(3-\eta)} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} \left(10 + \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right) \right] \left(10 + \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right) \right\},$$

$$\sin^2 \beta^* = \frac{1}{3(3-\eta)} \left(10 + \frac{\varphi_2^*}{2\eta} \right).$$

Теперь ясно видно, что не все особые точки появляются одновременно. На экспериментальной линии удастся выделить до 5 интервалов значений φ_2^* с различными комплектами потенциально возможных особых точек. Действительно, соответствие между значением φ_2^* и запрещенными сингулярностями следующее:

1. $-\infty \leq -\frac{1}{2} \varphi_2^* \leq \eta(1-3\eta) - v(e, 1); v(\pm 1, t); v(i),$
2. $\eta(1-3\eta) \leq -\frac{1}{2} \varphi_2^* \leq \eta - v(1, t); v(i),$
3. $\eta \leq -\frac{1}{2} \varphi_2^* \leq \eta(1+3\eta) - v(1, t),$
4. $\eta(1+3\eta) \leq -\frac{1}{2} \varphi_2^* \leq 10\eta - v(e, 1),$
5. $10\eta \leq -\frac{1}{2} \varphi_2^* \leq \infty - v(e, 1); v(\pm 1, t); v(i).$

В случае отсутствия анизотропного ВХС ($\delta_{CS}=0$, $\eta_{CS}=0$) могут реализоваться на практике только первый и второй комплексы сингулярностей. В этом смысле соответствующие первым двум интервалам φ_2^* линии порошков можно классифицировать как квадрупольноподобные при наличии анизотропного ВХС.

Однако при всех интервалах φ_2^* могут реализоваться экспериментальные линии, сильно отличающиеся от чисто квадрупольных. Так, если конкретное значение δ^* достаточно велико (все же при совпадающих z -осях и в зависимости от значения η_{CS} может реализоваться любой интервал φ_2^*), то экстремумы кривых $F(\pm 1)$ исчезают, т. е. линия порошка не имеет особых точек $v(\pm 1, e)$, которые всегда существуют в чисто квадрупольных спектрах. Действительно, особая точка, соответствующая $v(1, e)$, существует только тогда, когда

$$-2(2-\eta)(3-\eta) \leq -\frac{1}{2}(\varphi_1^* + \varphi_2^*) \leq (3-\eta)(5-\eta),$$

а для появления особой точки $v(-1, e)$ необходимо, чтобы выполнялось условие

$$-2(2+\eta)(3+\eta) \leq -\frac{1}{2}(\varphi_1^* - \varphi_2^*) \leq (3+\eta)(5+\eta).$$

Поэтому более обоснованной классификация экспериментальных спектров как квадрупольно-подобных кажется тогда, когда условия

$$-\frac{1}{2} \varphi_2^* \leq \eta \text{ и } -2(2-\eta)(3-\eta) \leq -\frac{1}{2}(\varphi_1^* + \varphi_2^*) \leq (3-\eta)(5-\eta)$$

выполнены одновременно.

В отличие от чисто квадрупольных спектров, для появления сингулярности $v(e, 1)$ требование $\eta \geq \frac{1}{3}$ не является необходимым.

Аналогичным образом линии порошка могут быть классифицированы как анизотропно-подобные, если нарушены как условия

$$-2(2+\eta)(3+\eta) \leq -\frac{1}{2}(\varphi_1^* - \varphi_2^*) \leq (3+\eta)(5+\eta),$$

так и
$$\eta(1-3\eta) \leq -\frac{1}{2} \varphi_2^* \leq 10\eta.$$

Функции (23)–(31) определяют положения всех особенностей центральной линии порошка, т. е. положения начала и конца линии (v_{\min} , v_{\max}), положения максимумов ($v_{p,i}$), а также положения точек, в которых закон зависимости амплитуды линии от частоты изменяется (специфические точки, $v_{s,i}$).

Оказывается, что в зависимости от конкретных значений параметров φ_1^* и φ_2^* , т. е. от условий эксперимента, на экспериментальной линии может существовать один или два пика. От условий эксперимента зависит также число специфических точек.

И, наконец, важно обратить внимание на тот факт, что положение конкретной особенности линии, даже если она является началом, концом или фиксированным пиком, не определяется всегда одной и той же функцией из набора (23) — (31). Соответствие между функциями (23) — (31) и характерными особенностями линий также зависит от условий эксперимента. На рис. 3 и 4 схематически представлены интервалы φ_1^* и φ_2^* , в пределах которых начало, конец и пики на линии

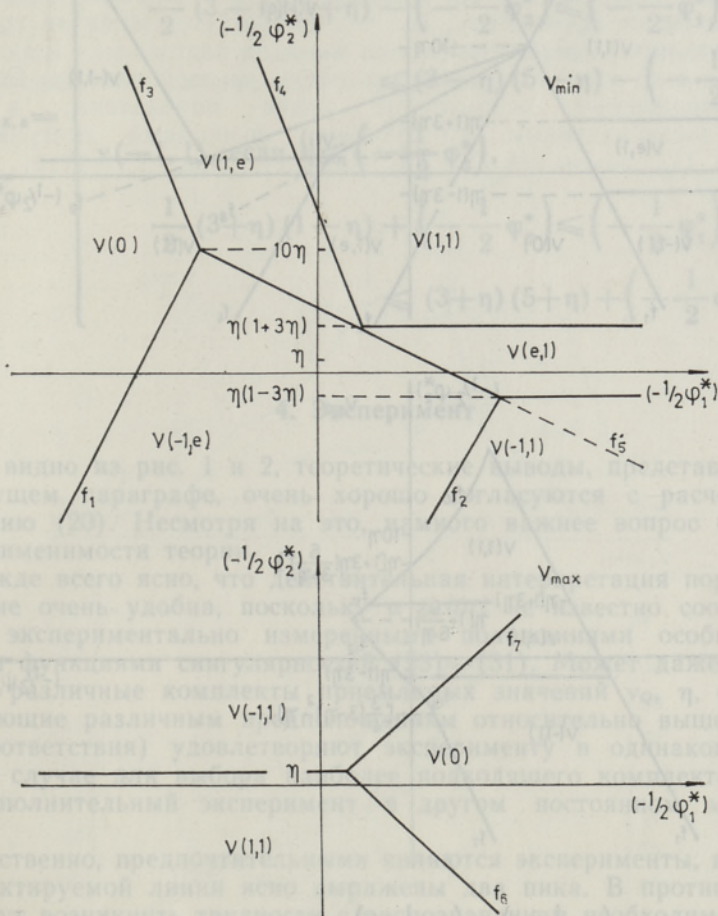


Рис. 3. Интервалы $\left(-\frac{1}{2} \varphi_1^*\right)$ и $\left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right)$, в пределах которых положения граней линии порошка v_{\min} (вверху) и v_{\max} (внизу) задаются определенными функциями сингулярностей из числа (23) — (31). $\left(-\frac{1}{2} \varphi_1^*\right) = f_i$.

$$\begin{aligned} f_1 &= -2(2+\eta)(3+\eta) + \left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right), & f_2 &= (3+\eta)(5+\eta) + \left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right), \\ f_3 &= -2(2-\eta)(3-\eta) - \left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right), & f_4 &= (3-\eta)(5-\eta) - \left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right), \\ f_5 &= f_4 + \frac{3-\eta}{\eta} \left[\eta(1+3\eta) - \left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right) \right], & f_6 &= \frac{1}{2} (f_3 + f_4), & f_7 &= \frac{1}{2} (f_1 + f_2). \end{aligned}$$

определены той или иной конкретной функцией (23) — (31). При этом $v_{p,1}$ означает положение пика, более близкого к v_{min} . Выявляются также условия существования на наблюдаемой линии второго пика $v_{p,2}$.

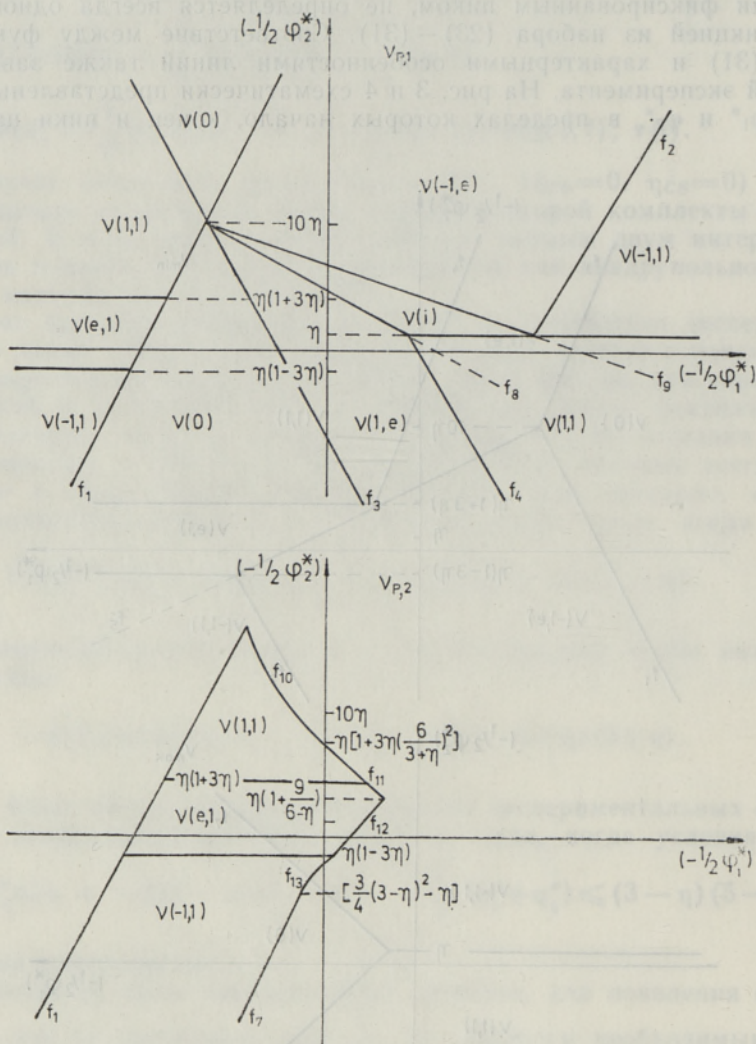


Рис. 4. Интервалы $\left(-\frac{1}{2} \varphi_1^*\right)$ и $\left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right)$, в пределах которых положения пиков $v_{p,1}$ (вверху) и $v_{p,2}$ (внизу) задаются определенными функциями сингулярностей из числа (23) — (31). $\left(-\frac{1}{2} \varphi_1^*\right) = f_i$. $f_1 - f_7$ см. на рис. 3,

$$f_8 = f_4 + \frac{(3-\eta)^2}{3\eta} \left[\eta - \left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right) \right], \quad f_9 = f_2 + \frac{(3+\eta)^2}{3\eta} \left[\eta - \left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right) \right],$$

$$f_{10} = f_2 - 2(3+\eta) \sqrt{3 \left[\left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right) - \eta \right]}, \quad f_{11} = f_4 - \frac{(3-\eta)^2}{6\eta} \left[\left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right) - \eta \right],$$

$$f_{12} = f_4 - \frac{3-\eta}{\eta} \left[\eta(1+3\eta) - \left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right) \right], \quad f_{13} = f_4 - 2(3-\eta) \sqrt{3 \left[\eta - \left(-\frac{1}{2} \varphi_2^*\right) \right]}.$$

Оставшиеся функции сингулярностей, имеющие в рассматриваемом эксперименте реальный смысл, но не отмеченные на рис. 3 и 4, определяют положение специфических точек линии. Среди последних особое внимание заслуживают функции $v(\pm 1, 1)$, которые в этом случае определяют положения плеч линии. Иногда хвост экспериментальной линии $v_{\max} = (0)$ может оказаться скрытым в шуме. В этом случае за v_{\max} принимается плечо одной из $v(\pm 1, 1)$, которое можно назвать кажущимся. Обозначим его $v_{\max, s}$. Условия появления последнего следующие:

$$v_{\max, s} = \begin{cases} v(1, 1), & \text{если } \left(-\frac{1}{2} \Phi_2^*\right) \leq \eta, \\ \frac{1}{2} (3 - \eta) (1 + \eta) - \left(-\frac{1}{2} \Phi_2^*\right) \leq \left(-\frac{1}{2} \Phi_1^*\right) \leq \\ \leq (3 - \eta) (5 - \eta) - \left(-\frac{1}{2} \Phi_2^*\right); \\ v(-1, 1), & \text{если } \eta \leq \left(-\frac{1}{2} \Phi_2^*\right), \\ \frac{1}{2} (3 + \eta) (1 - \eta) + \left(-\frac{1}{2} \Phi_2^*\right) \leq \left(-\frac{1}{2} \Phi_1^*\right) \leq \\ \leq (3 + \eta) (5 + \eta) + \left(-\frac{1}{2} \Phi_1^*\right). \end{cases}$$

4. Эксперимент

Как видно из рис. 1 и 2, теоретические выводы, представленные в предыдущем параграфе, очень хорошо согласуются с расчетами по уравнению (20). Несмотря на это, намного важнее вопрос практической применимости теории.

Прежде всего ясно, что действительная интерпретация порошковых линий не очень удобна, поскольку *a priori* не известно соответствие между экспериментально измеренными положениями особых точек линии и функциями сингулярностей (23) — (31). Может даже оказаться, что различные комплекты приемлемых значений v_Q , η , Φ_1^* и Φ_2^* (отвечающие различным предположениям относительно вышеупомянутого соответствия) удовлетворяют эксперименту в одинаковой мере. В этом случае для выбора наиболее подходящего комплекта необходим дополнительный эксперимент в другом постоянном магнитном поле.

Естественно, предпочтительными являются эксперименты, в которых на детектируемой линии ясно выражены два пика. В противном случае могут возникнуть трудности с распознаванием необходимого числа экспериментальных специфических точек.

В дальнейшем применимость теории демонстрируется на примере интерпретации линии центрального перехода ядра ^{41}Nb в порошке SrNb_2O_6 . Эксперименты проведены на спектрометрах СХР-200 ($v_L = 48,9$ МГц) и АМ-500 фирмы «Брукер» ($v'_L = 2,5 \times 48,9$ МГц) (рис. 5 и 6 соответственно) [7].

Итак, если предположить, что особенности экспериментальной линии определены функциями сингулярностей следующим образом: $v_{\max} = v(0)$, $v_{s,1} = v(-1, 1)$, $v_{p,2} = v(e, 1)$, $v_{p,1} = v(1, e)$, $v_{\min} = v(-1, e)$ и принять для расстояний значения $v_{\max} - v_{s,1} = 21$ кГц, $v_{s,1} - v_{p,2} = 10$ кГц, $v_{\max} - v_{p,1} = 53$ кГц и $v_{\max} - v_{\min} = 105$ кГц, то после некоторых вычислений для параметров взаимодействий имеем

$\frac{e^2 Q q}{h} = 23,40$ МГц, $\eta = 0,59$, $\delta_{CS} = 6,3 \cdot 10^{-4}$, $\eta_{CS} = 0,73$. При соответствующих им спектральных параметрах ($\nu_Q = 9,72$ кГц, $\eta = 0,59$, $(-\frac{1}{2}\varphi_1^*) = 2,39$, $(-\frac{1}{2}\varphi_2^*) = 0,58$) на линии порошка должны существовать еще две особенности, определяемые выражениями для $\nu(1,1)$ и $\nu(-1,1)$. Легко убедиться в том, что в данном случае $\nu(1,1) \approx \nu(-1,1) = \nu_{s,1}$. Положение же $\nu_{s,2} = \nu(-1,1) = -33,2$ кГц указано на рис. 5.

Следует заметить, что представленную на рис. 5 линию экспериментального спектра с равным успехом можно рассматривать как линию, хвост которой скрыт в шуме, другими словами, $\nu_{\max} = \nu(0)$ в эксперименте не проявилось. То, что принимается нами за грань ν_{\max} есть не что иное, как мнимая грань $\nu_{\max,s}$ на частоте $\nu(-1,1)$, которая на самом деле отвечает реальному плечу на этой частоте. Остальные ясно выраженные особенности линии определены, в согласии с вышесказанным, следующими функциями сингулярностей: $\nu_{s,1} = \nu(1,1)$, $\nu_{p,2} = \nu(e,1)$, $\nu_{p,1} = \nu(1,e)$, $\nu_{\min} = \nu(-1,e)$. Теперь,

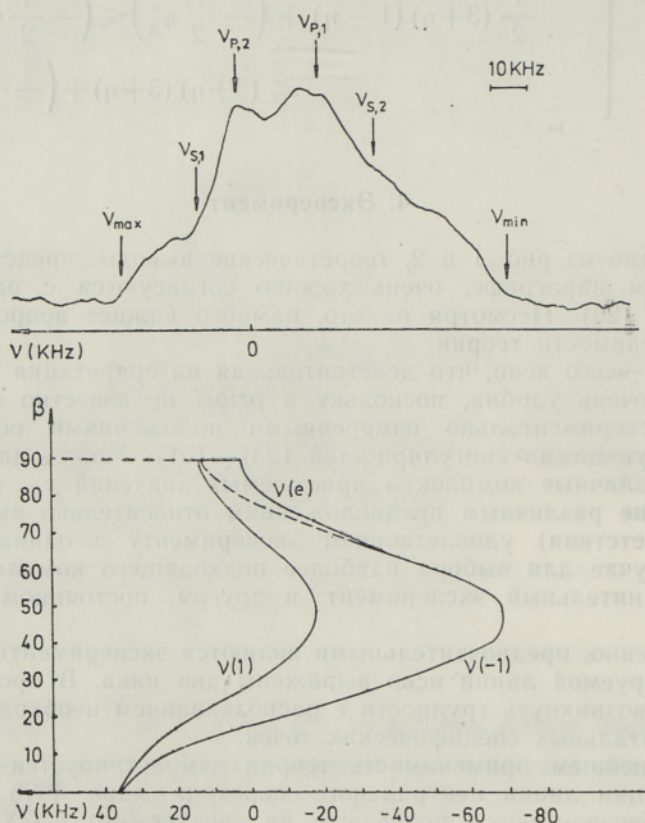


Рис. 5. Экспериментальная центральная линия ^{41}Nb ($I = \frac{9}{2}$) порошка SrNb_2O_6 (вверху). $\nu_L = 48,9$ МГц. Отмеченные положения особых точек и формы β -интервалов (внизу), в пределах которых монокристаллы дают вклад в интенсивность линии на фиксированной частоте, рассчитаны с использованием следующих значений параметров: $\varphi_1 = -2$, $\varphi_2 = -\frac{2}{3}\eta_{CS}$, $\frac{e^2 Q q}{h} = 23,40$ МГц, $\eta = 0,59$, $\delta_{CS} = 6,3 \cdot 10^{-4}$, $\eta_{CS} = 0,73$.

используя расстояния $v_{\max,s} - v_{s,1} = 22$ кГц, $v_{\max,s} - v_{p,2} = 31$ кГц, $v_{s,1} - v_{p,1} = 28,4$ кГц, $v_{\max,s} - v_{\min} = 119,5$ кГц, достаточно хорошо удовлетворяющие экспериментальной кривой, для спектральных параметров, получаем следующие значения: $v_Q = 14,48$ кГц, $\eta = 0,65$, $\left(-\frac{1}{2}\varphi_1^*\right) = 3,492$, $\left(-\frac{1}{2}\varphi_2^*\right) = 1,03$. Отсюда для параметров взаимо-

действий имеем $\frac{e^2Qq}{h} = 28,56$ МГц, $\eta = 0,65$, $\delta_{CS} = 1,4 \cdot 10^{-3}$, $\eta_{CS} = 0,88$.

При этом $v_{\max} = v(0) = 76,5$ кГц и $v_{\max,s} = 22,8$ кГц.

Дополнительный эксперимент в другом постоянном магнитном поле позволяет распознать явно нереальный комплект значений параметров. Так, последний комплект обеспечивает для случая $v'_L = 2,5 \times 48,9$ МГц (рис. 6) следующие значения положений граней линии $v'_{\min} = v'(1,1) = -133,1$ кГц, $v_{\max,s} = v'(-1,1) = 0,96$ кГц. Отсюда ширина главной части линии составляет 134 кГц. Следовательно, рассмотренный комплект значений не подходит.

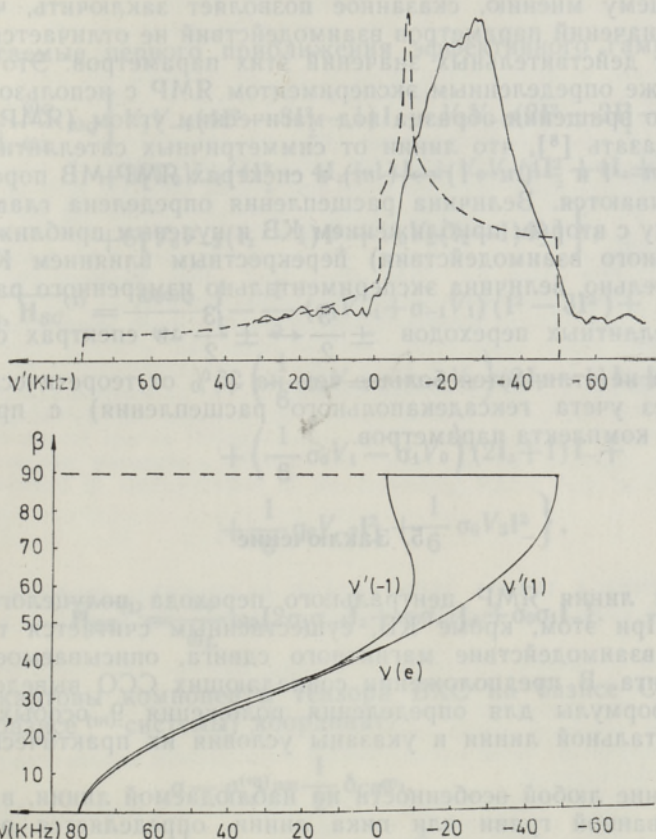


Рис. 6. Экспериментальная центральная линия ^{41}Nb ($I = \frac{9}{2}$) порошка SrNb_2O_6

(вверху, сплошная линия) при $v'_L = 122,25$ МГц. Рассчитанные на основе уравнений (18) и (20) форма линии (вверху, пунктирная линия) и форма β -интервалов (внизу) соответствуют комплекту значений параметров, идентичному использованному на рис. 5.

$\left(\frac{e^2Qq}{h} = 23,40$ МГц, $\eta = 0,59$, $\delta_{CS} = 6,3 \cdot 10^{-4}$, $\eta_{CS} = 0,73$, $\varphi_1 = -2$, $\varphi_2 = -\frac{2}{3}\eta_{CS}\right)$.

В то же время первый комплект значений параметров допускает достаточно хорошую интерпретацию дополнительного эксперимента. Действительно, согласно общим представлениям, главная часть линии должна находиться между $v'_{\min}=v'(1,1)=-50,2$ кГц и $v'_{\max,s}=v'(-1,1)=-3,0$ кГц. Эти значения положений граней линии достаточно хорошо совпадают с экспериментально наблюдаемыми, если признать, что хвост линии скрыт в шуме. Согласно теоретическим представлениям, вершина главной части линии должна быть довольно плоской со сравнительно слабым копьевидным пиком в положении $v'_{p,1}=v'(-1,e)$. Расчеты предсказали существование максимума на линии при $v(-1,e)=-10,7$ кГц, что не подтвердилось экспериментом. Наличие слабовыраженного пика на экспериментальной линии можно предположить в район частоты -28 кГц. Кроме того, согласно теории, на этой линии должны существовать еще три особые точки: $v'_{s,1}=v'(1,t)=-6,6$ кГц на главной части линии и $v'_{s,2}=v'(i)=7,2$ кГц и $v'_{s,3}=v'(-1,t)=15,2$ кГц на части линии, скрытой в экспериментальном шуме. Эти особенности четко не проявляются даже в форме расчетной линии.

По нашему мнению, сказанное позволяет заключить, что первый комплект значений параметров взаимодействий не отличается катастрофически от действительных значений этих параметров. Это подтверждается также определенным экспериментом ЯМР с использованием механического вращения образца под магическим углом (ЯМР МВ). Так, можно показать [8], что линии от симметричных сателлитных переходов ($m \leftrightarrow m-1$ и $-(m-1) \leftrightarrow -m$) в спектрах ЯМР МВ порошка точно не перекрываются. Величина расщепления определена главным образом (наряду с вторым приближением КВ и нулевым приближением гексадекапольного взаимодействия) перекрестным влиянием КВ и ВХС. И действительно, величина экспериментально измеренного расщепления линий сателлитных переходов $\pm \frac{5}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ в спектрах с МВ этого же образца не отличается больше чем на 25% от теоретической, вычисленной (без учета гексадекапольного расщепления) с применением указанного комплекта параметров.

5. Заключение

Изучена линия ЯМР центрального перехода полуцелого спина в порошке. При этом, кроме КВ, существенным считается также анизотропное взаимодействие магнитного сдвига, описываемое тензором второго ранга. В предположении совпадающих ССО выведены аналитические формулы для определения положения 9 особых точек на экспериментальной линии и указаны условия их практической реализации.

Положение любой особенности на наблюдаемой линии, в том числе и фиксированной грани или пика линии, определяется различными функциями сингулярности, которые зависят от условий эксперимента и параметров взаимодействий. Варианты этого соответствия и условия появления линий с двумя пиками на ней показаны на рис. 3 и 4.

По отмеченной выше причине практическая интерпретация порошковых линий в терминах главных значений взаимодействий сложнее, чем в случае влияния одного только КВ. Действительно, в настоящем случае соответствие между функциями сингулярностей и экспериментально измеренными положениями особых точек линии заранее не известно. Фактически может оказаться, что экспериментальной линии удовлетворяют различные комплекты значений параметров, вытекающие из

различных предположений относительно этого соответствия. Для выбора более реального комплекта требуется дополнительный эксперимент в другом поляризирующем магнитном поле. В качестве практического примера рассматривается центральная линия ^{41}Nb в порошке SrNb_2O_6 .

Отметим, наконец, что когда ССО обоих взаимодействий не совпадают, то количество параметров, определяющих положения особых точек, увеличивается на три. В этом случае невозможно аналитическое задание положения особых точек. В то же время точное их определение не имеет практического значения, поскольку вряд ли удастся распознать необходимое число особых точек на экспериментальной линии. В этом случае единственным методом уточнения параметров взаимодействий является, очевидно, численное моделирование линии. При этом значения параметров, полученные в приближении совпадающих ССО, могут быть использованы как начальные.

ПРИЛОЖЕНИЕ

I. Слагаемые первого приближения эффективного гамильтониана:

$$\begin{aligned} \overline{H}_Q^{(1)} = & -\frac{1}{18} \frac{\omega_Q}{\omega_L} \omega_Q \left\{ V_1 V_{-1} (4I_z^2 - 8I_z^2 - 1) I_z - V_2 V_{-2} (2I_z^2 - 2I_z^2 - 1) I_z + \right. \\ & + 3[V_0 V_{-1} (4I_z^2 - 4I_z + 1) I_+ + V_0 V_1 (4I_z^2 + 4I_z + 1) I_-] + \\ & \left. + 6[V_0 V_{-2} (I_z - 1) I_+^2 + V_0 V_2 (I_z + 1) I_-^2] \right\}, \quad (\text{П1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{H}_{Q, H_{SC}}^{(1)} = & \frac{\omega_0 \omega_Q}{\omega_L} \left\{ -\frac{1}{3} (\sigma_1 V_{-1} + \sigma_{-1} V_1) (I^2 - 3I_z^2) + \right. \\ & + \left(\frac{1}{6} \sigma_0 V_{-1} - \sigma_{-1} V_0 \right) (2I_z - 1) I_+ + \\ & + \left(\frac{1}{6} \sigma_0 V_1 - \sigma_1 V_0 \right) (2I_z + 1) I_- + \\ & \left. + \frac{1}{6} \sigma_0 V_{-2} I_+^2 + \frac{1}{6} \sigma_0 V_2 I_-^2 \right\}, \quad (\text{П2}) \end{aligned}$$

$$\overline{H}_{CS}^{(1)} = \frac{\omega_0}{\omega_L} \omega_0 \{ 2\sigma_1 \sigma_{-1} I_z + \sigma_0 \sigma_{-1} I_+ + \sigma_0 \sigma_1 I_- \}. \quad (\text{П3})$$

II. Декартовы компоненты тензора ВХС на базисе ССО тензора ГЭП (на базисе $^{(m)}$ -системы) координат:

$$\begin{aligned} \sigma - \sigma_{zz}^{(m)} &= \frac{1}{2} \delta_{CS} \varphi_1, \\ \frac{1}{2} (\sigma_{xx}^{(m)} - \sigma_{yy}^{(m)}) &= \frac{3}{4} \delta_{CS} \varphi_2, \\ \sigma_{xy}^{(m)} &= \frac{3}{4} \delta_{CS} \varphi_3, \\ \sigma_{xz}^{(m)} &= \frac{3}{4} \delta_{CS} \varphi_4, \\ \sigma_{yz}^{(m)} &= \frac{3}{4} \delta_{CS} \varphi_5. \end{aligned} \quad (\text{П4})$$

$$\varphi_1 = (1 - 3 \cos^2 \mu) + \eta_{CS} \sin^2 \mu \cos 2\nu,$$

$$\varphi_2 = \cos 2\lambda \sin^2 \mu - \frac{1}{3} \eta_{CS} [\cos 2\lambda (1 + \cos^2 \mu) \cos 2\nu - \\ - 2 \sin 2\lambda \cos \mu \sin 2\nu],$$

$$\varphi_3 = \sin 2\lambda \sin^2 \mu - \frac{1}{3} \eta_{CS} [\sin 2\lambda (1 + \cos^2 \mu) \cos 2\nu + \\ + 2 \cos 2\lambda \cos \mu \sin 2\nu], \quad (\text{П5})$$

$$\varphi_4 = \cos \lambda \sin 2\mu + \frac{1}{3} \eta_{CS} [\cos \lambda \sin 2\mu \cos 2\nu - \\ - 2 \sin \lambda \sin \mu \sin 2\nu],$$

$$\varphi_5 = \sin \lambda \sin 2\mu + \frac{1}{3} \eta_{CS} [\sin \lambda \sin 2\mu \cos 2\nu + \\ + 2 \cos \lambda \sin \mu \sin 2\nu].$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Siderer, Y., Luz, Z. // J. Magn. Reson., 1980, 37, 449—463.
2. Goc, R., Fiat, D. // Phys. stat. sol. (b), 1987, 140, 243—250.
3. Ebert, H., Abart, J., Voithländer, J. // J. Chem. Phys., 1983, 79, 4719—4723.
4. Taylor, P. C., Baugher, J. F., Kriz, H. M. // Chem. Rev., 1975, 75, 203—240.
5. Baugher, J. F., Taylor, P. C., Oja, T., Bray, P. J. // J. Chem. Phys., 1969, 50, 4914—4925.
6. Kundla, E. // Proc. Acad. Sci. ESSR. Phys. Math., 1985, 34, № 1, 68—76.
7. Самосон А. Неопубликованные экспериментальные спектры.
8. Kundla, E. IXth AMPERE Summer School. Abstracts (R. Z. Sagdeev). Novosibirsk, 1987, 112.

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/VII 1988

E. KUNDLA

$I > 1/2$ SPINNIGA TUUMA TSENTRAALSE ÜLEMINEKU JOONE KUJUST PULBRITE TMR-SPEKTRIS ANISOTROOPSE MAGNETILISE NIHKE OLEMASOLUL

Pulberproovis sisalduvate poolearvulise spinniga tuumade TMR-spektrites tsentraalse ülemineku vastava joone kuju uurimisel peetakse lisaks kvadрупoolinteraktsioonile oluliseks ka teist järku tensoriga kirjeldatud magnetilise nihke interaktsiooni. On esitatud analüütilised avaldised üheksa võimaliku singulaarse punkti asendi määramiseks spektrijoonel ja tingimused nende realiseerimiseks eksperimendis, eeldades interaktsioonide peateljete kokkulangevust.

Missugune singulaarsusfunktsioonidest (23)—(31) määrab eksperimentaalse spektrijooone konkreetse erilise punkti asendi, sealhulgas ka joone kantide ja piikide asendid, sõltub katsetingimustest. Selle vastavuse variandid ja ühtlasi tingimused kahe piigi ilmnemiseks spektrijoonel on esitatud joonistel 3 ja 4.

Nimetatud mitteühesus muudab spektrite praktilise interpretatsiooni eriliste punktide asendite alusel oluliselt tülilikamaks, võrreldes ainult kvadрупoolinteraktsiooni (või magnetilise nihke interaktsiooni) esinemise juhuga. Singulaarsusfunktsioonide ja eksperimentaalse joone spetsiifiliste punktide vahelise vastavuse erineva postuleerimise alusel saadud interaktsiooniparameetrite komplektide hulgast enamrealistliku komplekti välja-
valimiseks võib osutuda vajalikuks täiendav eksperiment muudetud tingimustes.

Praktilise näitena on vaadeldud SrNb_2O_6 pulbrist registreeritud ^{91}Nb ($I = \frac{9}{2}$) tsentraalse ülemineku joont.

Interaktsioonide peateljestike mitteühtivuse puhul on võimatu saada singulaarsuste asendite avaldisi analüütiliselt otstarbekalt käsitletaval kujul. Teisest küljest suureneb sel juhul ka interaktsioonide parameetrite arv nii, et vaevalt õnnestub eksperimentaalsel joonel ära tunda nende määramiseks vajalikus koguses erilisi punkte. Sel juhul tuleb ilmselt kasutada spektri joone numbrilist simuleerimist, kusjuures ühtivate teljestike eeldusel määratud parameetrite väärtused võiksid leida kasutamist lähtesuurstena.

E. KUNDLA

NMR CENTRAL TRANSITION POWDER PATTERN OF $I > 1/2$ NUCLEI IN THE PRESENCE OF AN ANISOTROPIC SHIFT

The NMR central transition powder pattern of a halfinteger spin is investigated. At that, in addition to quadrupolar interaction (QI), an anisotropic magnetic shielding interaction described by the second-rank tensor is considered as material. In the assumption of coincident PAS-s analytical formula of 9, in principle potential, singular point positions and the conditions of their actual occurrence on the powder pattern, are presented.

Depending on the experimental conditions, the position of every concrete specific feature on the powder pattern be it a fixed flank or peak, turns out to be determined by different singularity functions. The variants of this correspondence as well as the requirements for the appearance of the line with two peaks on it, are visualized by means of Figs 3 and 4.

Resulting from this phenomenon, the practical interpretation of powder pattern in terms of principal values of interactions is somewhat more complicated as compared to the case of QI acting only. Indeed, in the present case the correspondence between the singularity functions and the experimentally measured specific point positions is not known in advance. In effect, it may turn out that different sets of reasonable parameter values resulting from different assumptions concerning the above-mentioned correspondence, satisfy the experimental pattern to the same degree. In this case, to select the proper set of values, a supplementary experiment with a changed static magnetic field intensity is needed. As a practical example the central transition powder pattern of ^{41}Nb in SrNb_2O_6 is discussed.

When the PAS-s of both interactions do not coincide, the number of parameters determining the singular point positions increases by three. In this case to get a formula for singular point positions that might be even a little more readily treatable analytically seems next to impossible. On the other hand, their practical relevance to spectra interpretation is problematic as well, since the discovery of the urgently needed quantity of singular points on the experimental powder pattern seems hardly feasible. As it stands, the numerical spectra fitting appears as the only resultative method for specifying the interaction parameters. At that, the values of the principal parameters of interaction obtained in approximation of the coinciding PAS-s may be used as starting ones.