

Н. С. ГАРИФЬЯНОВ и Б. М. КОЗЫРЕВ

**СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА ЛИНИЙ ПАРАМАГНИТНОГО  
РЕЗОНАНСА В РАСТВОРАХ СОЛЕЙ  $Mn^{++}$  И  $VO^{++}$**

*(Представлено академиком А. Н. Терениным 1 VI 1954)*

Сверхтонкая структура линий парамагнитного резонансного поглощения была впервые обнаружена в жидких растворах солей  $Mn^{++}$  и  $Cu^{++}$  в 1948 г. С. А. Альтшулером, С. Г. Салиховым и одним из авторов (<sup>1,2</sup>). Их опыты ставились при частотах осциллирующего поля порядка  $10^8$  гц и при невысоких концентрациях парамагнитных ионов, т. е. в условиях, соответствующих эффекту Зеемана в слабых полях. Позже сверхтонкая структура наблюдалась в растворах солей  $Mn^{++}$  при частотах порядка  $10^{10}$  гц, т. е. в условиях, соответствующих случаю сильных полей (<sup>3-5</sup>). Для жидких растворов, содержащих другие парамагнитные ионы, данные по сверхтонкой структуре отсутствуют.

Предпринятое нами исследование было произведено при частоте осциллирующего поля  $\nu = 9,444 \cdot 10^9$  гц. Источником высокочастотных колебаний служил клистронный генератор. Для измерений был использован метод проходящей волны. Капиллярные сосуды с изучаемыми растворами помещались в резонансную полость вдоль магнитных силовых линий высокочастотного поля. Сильное статическое магнитное поле  $H$ , перпендикулярное к высокочастотному магнитному полю, создавалось электромагнитом и обладало вполне достаточной для наших опытов однородностью. Поле  $H$  модулировалось магнитным полем частоты 200 гц и небольшой амплитуды.

Значения поля  $H = H^*$ , отвечающие каждому максимуму парамагнитного поглощения, определялись при помощи протонного резонанса. Частота сконструированного для этой цели генератора могла плавно изменяться от  $\sim 1 \cdot 10^7$  до  $\sim 2 \cdot 10^7$  гц. Измерения протонного резонанса производились при помощи предложенного Е. К. Завойским (<sup>6</sup>) метода реакции на генератор с использованием низкочастотной модуляции статического поля  $H$ . Возможные экспериментальные ошибки в определении положения отдельных пиков на кривой парамагнитного поглощения  $\chi''(H)$  не превосходили 0,1%.

Для исследования были взяты водные растворы хлорида марганца  $MnCl_2$ , хлорида ванадила  $VOCl_2$  и сульфата ванадила  $VOSO_4$ . Измерения парамагнитного резонанса были сделаны при комнатной температуре в широком интервале концентраций — от нескольких молей до нескольких тысячных моля на литр. Положения пиков сверхтонкой структуры могли быть определены с наибольшей уверенностью при концентрациях порядка 0,1 мол/л. Следует отметить, что из солей ванадила хлорид дает более узкие линии, чем сульфат; проводимые ниже величины  $g$  и  $A$  для иона  $VO^{++}$  основаны главным образом на измерениях в растворах хлорида.

В соответствии со значениями ядерного спина  $J = 5/2$  для  $Mn^{55}$  и  $J = 7/2$  для  $V^{51}$  при исследовании растворов  $MnCl_2$  было обнаружено

6 пиков сверхтонкой структуры, а при исследовании растворов солей ванадила 8 пиков. Расстояния между пиками оказались в обоих случаях закономерно возрастающими от начала спектра к его концу.

Положения пиков сверхтонкой структуры как для растворов  $MnCl_2$ , так и для растворов солей ванадила очень хорошо описываются выражением

$$H^* = H_0 - Am - \frac{A^2}{2H_0} [J(J+1) - m^2] - \frac{A^2}{2H_0} m(2M-1) \quad (1)$$

для переходов  $M, m \rightarrow (M-1), m$ . Здесь  $A$  — константа сверхтонкого расщепления;  $m$  и  $M$  — магнитные квантовые числа ядра и электронной оболочки исследуемого иона;  $H_0 = h\nu/g\beta$ , где  $g$  есть фактор спектроскопического расщепления. Учет только первых двух членов правой части формулы (1) дает  $2J+1$  равноотстоящих пиков; учет третьего члена вносит поправку, определяющую отклонение от эквидистантности; наконец, четвертый член может влиять лишь на ширину пиков, но не на их положение в спектре.

Формула (1) вытекает из общей теории структуры линий парамагнитного резонанса (7) при допущении, что тонкое расщепление линий, обязанное действию локальных электрических полей, отсутствует или весьма мало сравнительно с сверхтонким расщеплением. Ионы  $Mn^{++}$  и  $VO^{++}$  удовлетворяют этому требованию. У  $Mn^{++}$ , имеющего основное  ${}^6S_{5/2}$  состояние, взаимодействия с локальными электрическими полями могут происходить лишь за счет эффектов второго порядка (отклонения от рессел-саундерсовской связи) и поэтому очень малы.

Действительно, константы тонкого расщепления, измеренные в ряде твердых растворов солей  $Mn^{++}$ , заметно меньше величины  $A$ , сверхтонкая же структура почти изотропна (3,7). Поэтому в жидких растворах солей  $Mn^{++}$ , где локальные электрические поля распределены хаотически, тонкие расщепления могут производить лишь некоторые расширения резонансных пиков сверхтонкой структуры. Заметим, что наблюдаемая на опыте малая ширина этих пиков, повидимому, указывает, что в разведенных водных растворах солей  $Mn^{++}$  симметрия локальных электрических полей в среднем близка к шаровой. Что касается иона  $VO^{++}$ , то измерения, сделанные в его твердых солях (8), показали, что орбитальная доля магнетизма в нем почти полностью подавлена ( $g = 1,96$ ). Поскольку электронный спин этого иона равен  $1/2$ , тонкая структура не должна иметь места. Исказить картину явления в жидких растворах солей  $VO^{++}$  могла бы лишь значительная анизотропия  $g$ -фактора, подобная той, которая наблюдается, например, в солях  $Cu^{++}$ . Наши измерения показывают, однако, что в солях ванадила  $g$ -фактор, повидимому, практически изотропен.

Обратимся к численным результатам наших измерений. Согласие формулы (1) с опытными данными для растворов хлористого марганца оказывается наилучшим, если приписать фактору спектроскопического расщепления значение  $g = 2,000 \pm 0,002$ , а константе сверхтонкого расщепления значение  $A = 95,6$  гаусс.

Этот результат вполне удовлетворительно согласуется с найденными из аналогичных измерений для растворов солей  $Mn^{++}$  величинами:  $g = 2,001$ ;  $A = 95$  гаусс (4) и  $A = 98$  гаусс (3). Экспериментальное значение  $g = 2,000$  несколько меньше требуемой для свободного электрона величины  $g = 2,0023$ , однако это различие почти не выходит за пределы ошибок опыта.

Для растворов солей ванадила наиболее хорошо соответствуют опытным данным значения  $g = 1,962 \pm 0,002$  и  $A = 116$  гаусс. Определенный из наших измерений  $g$ -фактор практически совпадает с най-

денным ранее <sup>(8)</sup> для твердого сульфата ванадила значением  $g = 1,96$ . Величина константы сверхтонкого расщепления  $A$  для водных растворов солей ванадила существенно больше значения  $A = 96$  гаусс, полученного при исследовании твердых растворов солей  $V^{++}$  <sup>(9)</sup>. К сожалению, данных о сверхтонком расщеплении твердых растворов солей ванадила пока не имеется.

В заключение мы хотим отметить еще один интересный факт, относящийся к солям ванадила. Наши измерения парамагнитного резонанса в высококонцентрированном (5,8 мол/л) растворе  $VOCl_2$  показывают наличие довольно узкой кривой поглощения с единственным пиком, отвечающим эффективному  $g$ -фактору 1,96. При переходе же к более низкой концентрации (4 мол/л) кривая поглощения настолько расширяется, что определение  $g$ -фактора становится невозможным.

Повидимому, единственным объяснением этому может служить предположение, что при наивысших концентрациях жидкого раствора обменные взаимодействия между ионами  $VO^{++}$  играют еще весьма значительную роль и приводят к сужению резонансной кривой. Такое предположение не является слишком натянутым: хотя средние расстояния между ионами  $VO^{++}$  в насыщенном растворе приблизительно в 1,5 раза больше, чем в твердом  $VOCl_2$ , однако вследствие хаотического молекулярного движения в жидкости ионы  $VO^{++}$  могут достаточно часто сближаться друг с другом, чтобы могли проявиться значительные обменные взаимодействия между ними. Аналогичный факт обменного сужения был отмечен для высококонцентрированных растворов нитрата марганца <sup>(4)</sup>.

Физико-технический институт  
Казанского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
23 III 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, С. Г. Салихов, ДАН, 71, 855 (1950). <sup>2</sup> Б. М. Козырев, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 533 (1952). <sup>3</sup> T. S. England, E. E. Schneider, Physica, 17, 221 (1951). <sup>4</sup> M. Tinkham, R. Weinstein, A. Kip, Phys. Rev., 84, 848 (1951). <sup>5</sup> M. A. Garstens, S. H. Liebson, J. Chem. Phys., 20, 1677 (1952). <sup>6</sup> Е. К. Завойский, Докт. диссертация, ФИАН, 1944. <sup>7</sup> B. Bleaney, D. J. E. Ingram, Proc. Roy. Soc., A, 205, 336 (1951). <sup>8</sup> С. А. Hutchinson, Jr., L. S. Singler, Phys. Rev., 89, 256 (1953). <sup>9</sup> B. Bleaney, D. J. E. Ingram, H. D. E. Scovil, Proc. Phys. Soc., A, 64, 39 (1951).