Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

ФИЗИКА

Н. С. ГАРИФЬЯНОВ

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 9 V 1955)

На частоте 9560 Мгц и при температуре 90 °К исследовано парамагнитное резонансное поглощение в переохлажденных растворах VO^{++}, Mn^{++}, Cu^{++}, Cr^{+++}, Fe^{+++}, Ni^{++} и Co^{++}. В качестве растворителей использовались этиловый спирт, глицерин и ацетон. Несмотря на быстрое охлаждение, в изученных растворах происходит частичная кристаллизация (1).

1. VO^{++}. Сверхтонкая структура линий парамагнитного (с. т. с.) резонанса в водных растворах солей VO^{++} была исследована на частоте 9444 Мгц при комнатной температуре Б. М. Козыревым и автором (2). Положение 8 резонансных линий с. т. с. (рис. 1 *а*), соответствующих ядерному спину ($I = {}^7/_2$) V^{51}, хорошо описывается выражением

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

здесь H^* — резонансное значение статического магнитного поля H; A — константа сверхтонкого расщепления; m и M — магнитные квантовые числа ядра и электронной оболочки исследуемого иона, соответственно; $H_0 = h\nu/g\beta$. Наилучшее согласие с опытом получено при $A = 116$ эрст. и $g = 1{,}962 \pm 0{,}002$. Константа A оказалась несколько зависящей от растворителя. Для растворов $VOCl_2$ в смеси ацетона с водой она оказалась равной 110 эрст., g-фактор остался неизменным в пределах ошибок эксперимента (3). В спиртовых, глицериновых и ацетоновых растворах солей ванадила при комнатных температурах с. т. с. не разрешается из-за ширины линий.

В переохлажденных растворах солей VO^{++} в спирте, глицерине и ацетоне, начиная с 2 мол/л, наблюдается сложный спектр, состоящий из 13 линий (рис. 1 *б*). Нужно отметить, что резонансные значения H^* этих 13 линий не зависят ни от растворителя, ни от растворенной соли ($VOSO_4$ и $VOCl_2$). Как видно из рис. 1 *б*, 8 пиков более узких и интенсивных расположены в средней части спектра. Они могут быть приближенно описаны формулой (1) при $A = 76$ эрст. и $g = 1{,}960 \pm 0{,}003$. Остальные 5 гораздо более широких и слабых пиков расположены по краям спектра: 2 в начале и 3 в конце его. Вероятно, их можно приписать второй с. т. с. VO^{++}. Недостающие 3 пика второй с. т. с. не удается наблюдать, так как они перекрываются интенсивными и узкими пиками первой с. т. с. Этим, очевидно, и обусловливается неодинаковая интенсивность линий первой структуры.

Положение пиков второй с. т. с. может быть определено лишь грубо вследствие большой ширины линий. Они расположены приблизительно эквидистантно с $A = 200$ эрст. и $g = 1{,}92$. В более концентрированных переохлажденных растворах солей VO^{++} наблюдается

также довольно широкая кривая поглощения, обязанная частичной кристаллизации соли. Эта кривая приподнимает спектры первой и частично второй структуры. Сложный характер магнитного радиоспектра солей ванадила и изменчивость константы A, повидимому, нужно отнести за счет молекулярной природы иона VO^{++}.

2. Mn^{++}. Сверхтонкая структура линий парамагнитного резонанса в водных растворах Mn^{++} изучалась рядом авторов ([4], [5]).

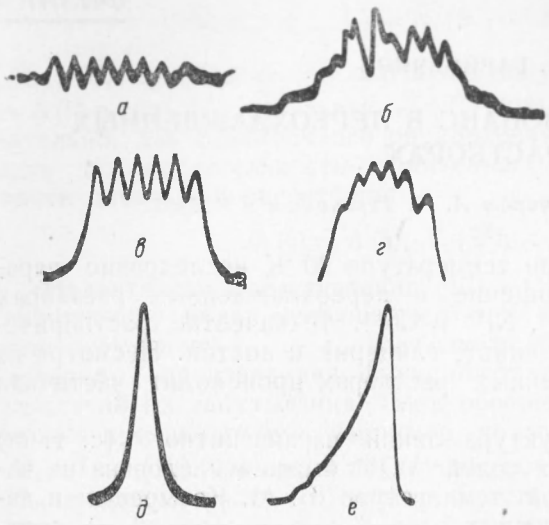


Рис. 1. $а$ — $VOCl_2$ в воде, 0,3 мол/л; $б$ — $VO \cdot SO_4$ в глицерине, 1,5 мол/л 90°K); $в$ — $MnCl_2$ в воде 0,5 мол/л; $г$ — $MnCl_2$ в спирте, 0,05 мол/л (90°K); $д$ — $Cu(NO_3)_2$ в воде 1 мол/л; $е$ — $Cu(NO_3)_2$ в спирте, 0,2 мол/л (90°K). Точное определение положения отдельных резонансных линий в магнитном поле H^* производилось при узкополосном усилии сигнала. Магнитное поле H градуировалось по протонному резонансу

Измерения Б. М. Козырева и автора ([2]), проведенные в водных растворах солей марганца на частоте 9444 Мгц при комнатной температуре оказались в хорошем согласии с данными ([4], [5]). Резонансные значения H^* всех 6 линий с. т. с. (рис. 1 $в$), соответствующих ядерному спину ($I = 5/2$) Mn^{55}, хорошо описываются формулой (1) при $A = 96{,}5$ эрст. и $g = 2{,}000 \pm \pm 0{,}002$. В высококонцентрированных растворах Mn^{++} в спирте, глицерине, ацетоне ([6]) и в силикатных стеклах, содержащих Mn^{++}, на частотах ~ 10000 Мгц при комнатной температуре наблюдается кривая резонансного поглощения с $g = 2$. Уже небольшое разведение раствора, как показал Б. М. Козырев ([6]), вызывает резкое расширение линий, эффект парамагнитного резонанса становится ненаблюдаемым.

В сильно разведенных переохлажденных растворах Mn^{++}, начиная от 1 мол/л, обнаруживается магнитный спектр (рис. 1 $г$), состоящий из 6 линий, хорошо описываемых формулой (1) при $A = 97$ эрст. и $g = 2{,}000 \pm 0{,}002$. В пределах точности эксперимента указанные величины сохраняются для растворов Mn^{++} в спирте, глицерине и ацетоне при 90°K и для водных растворов Mn^{++} при комнатной температуре. Таким образом, величина константы сверхтонкого расщепления для растворов Mn^{++} не зависит ни от растворителя, ни от температуры и близка к величине A для ионных кристаллов в различных твердых растворах, содержащих Mn^{++} ([7]). Необходимо отметить, что даже при концентрациях $\sim 0{,}5$ мол/л наблюдается обменный пик, обязанный частичной кристаллизации соли, что очень затрудняет разрешение линий с. т. с.

3. Cu^{++}. В высококонцентрированных переохлажденных растворах $CuCl_2$, $Cu(No_3)_2$ и $CuBr_2$ в спирте, глицерине и ацетоне наблюдается единственный пик с g-фактором, зависящим от концентрации Cu^{++}. Эти результаты совпадают с результатами, полученными Б. М. Козыревым ([6]) при исследовании резонансного поглощения Cu^{++} в воде и органических растворителях при комнатной температуре. Он показал существование обменного пика без с. т. с. во всем доступном измерению интервале концентраций Cu^{++}. Этот пик (рис. 1 $д$) обязан тем ионам Cu^{++}, между которыми имеются значительные обменные взаимодействия. Остальные ионы меди не дают измеримого эффекта вслед-

ствие короткого времени спин-решеточной релаксации ([6]). В достаточно разбавленных переохлажденных растворах Cu^{++} в органических растворителях автору удалось обнаружить, наряду с обменным пиком, отвечающим g-фактору $2{,}091 \pm 0{,}002$, четыре линии с. т. с. Как видно из рисунка 1 *е*, линии с. т. с. накладываются на кривую обменного пика. Положение резонансных значений этих 4 линий с. т. с., соответствующих спину ядра ($I = {}^3/_2$) Cu^{63} и Cu^{65}, описывается формулой (1) при $A = 130$ эрст. и $g = 2{,}369 \pm 0{,}003$. Константа с. т. с. в переохлажденных растворах Cu^{++} не зависит от растворителя. Аналогичная с. т. с. обнаруживается при 90 °К в силикатных стеклах, содержащих Cu^{++}.

4. Cr^{+++}. В переохлажденных растворах $Cr(NO_3)_3$ и $CrCl_3$ в глицерине обнаруживаются очень широкие кривые поглощения. В растворах $Cr(NO_3)_3$ в спирте ширина кривых резонансного поглощения уменьшается с разведением до концентрации 0,1 мол/л; дальнейшее разведение не уменьшает ширины кривой, которая остается равной 260 эрст.; g-фактор в этих растворах равен $1{,}980 \pm 0{,}003$. Эти результаты аналогичны результатам Б. М. Козырева ([6]). В переохлажденных растворах $CrCl_3$ в спирте, а также в силикатных стеклах, содержащих Cr^{+++}, удалось обнаружить очень широкую кривую поглощения с $g = 1{,}98$. В переохлажденных растворах Cr^{+++}, не обогащенных изотопом Cr^{53}, каких-либо признаков с. т. с. обнаружить не удалось.

Fe^{+++}. В переохлажденных растворах $FeCl_3$ в спирте удалось обнаружить очень широкую кривую парамагнитного поглощения с $g \sim 2$. При этом нужно отметить, что при растворении в спирте образцов, содержащих частично гидролизованную соль $FeCl_3$ или, при предварительном нагревании спиртового раствора $FeCl_3$ до изменения окраски в переохлажденных растворах наблюдается значительное уменьшение интенсивности максимума парамагнитного резонанса с $g \sim 2$ и появляется интенсивный максимум поглощения с $g = 4{,}33 \pm \pm 0{,}03$. При разбавлении спиртовых растворов $FeCl_3$ ширина последнего максимума уменьшается. Предположительно можно считать, что максимум поглощения с $g = 4{,}33 \pm 0{,}03$ обязан ферромагнетизму в коллоидных продуктах гидролиза. В силикатных стеклах, содержащих Fe_2O_3 и FeO при 90 °К, автору удалось обнаружить максимум поглощения с $g \sim 4$, который остался не обнаруженным в работе ([8]) вследствие большой ширины линии.

В переохлажденных растворах солей Ni^{++} и Co^{++} эффект резонансного поглощения не обнаруживается.

В заключение автор выражает благодарность Б. М. Козыреву за обсуждение результатов.

Физико-технический институт
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
7 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] D. Biyl, A. C. Rose-Innes, Phil. Mag., **44**, № 357, 1187 (1953). [2] Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, ДАН, **98**, 929 (1954). [3] Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, Уч. зап. Казанск. унив. им. В. И. Ленина, Юбилейн. сборн., 114, 83 (1954). [4] T. S. England, E. E. Schneider, Physica, **17**, 221 (1951). [5] M. Tinkham, R. Weinstein, A. Kip, Phys. Rev., **84**, 878 (1951). [6] Б. М. Козырев, ДАН, **103**, № 1 (1955 [7] B. Bleaney, K. W. Stevens, Rep. Progr. Phys., **16**, 108 (1953). [8] Н. С. Гарифьянов, ДАН, **101**, № 3 (1955).