Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

ФИЗИКА

Б. М. КОЗЫРЕВ

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

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

Электронный парамагнитный резонанс был изучен в жидких растворах солей ионов группы железа и иона гадолиния на ряде частот осциллирующего поля от $\sim 10^{10}$ до 10^7 гц в широком интервале концентраций. Бóльшая часть измерений проводилась в водных растворах при комнатной температуре. В отдельных случаях применялись другие растворители (этиловый спирт, глицерин, ацетон); на нескольких примерах было выяснено влияние температуры раствора на эффект. Значительное парамагнитное резонансное поглощение было отмечено в растворах солей Mn^{++}, Cu^{++}, VO^{++}, Cr^{+++} и Gd^{+++}.

Соли Mn^{++} в водных растворах обнаруживают легко измеримый при комнатной температуре эффект, начиная от самых высоких концентраций до $\sim 10^{-3}$ *М*. Повышение температуры сужает эти кривые, охлаждение расширяет их. В не слишком концентрированных растворах (от ~ 4 *М* и ниже) при низких частотах ($\nu \approx 10^7$ гц) ширина линий приблизительно пропорциональна квадратному корню из концентрации Mn^{++}; при концентрациях $\leqslant 0{,}05$ *М* она становится постоянной и при комнатной температуре близка к 40 эрст. ([1,2]).

Высококонцентрированные растворы солей Mn^{++} в спирте, ацетоне и глицерине при комнатной температуре дают значительное поглощение с единственным резонансным пиком; разведенные растворы при комнатной температуре вследствие очень большой ширины кривых поглощения не дают измеримого эффекта; охлаждение сужает эти кривые.

Достаточно разведенные водные растворы солей Mn^{++} обнаруживают сверхтонкую структуру линий поглощения, открытую С. А. Альтшулером, С. Г. Салиховым и автором еще в 1948 г. ([3–5]).

В водных растворах солей ванадила при комнатной температуре и при концентрации иона VO^{++} ниже 3 *М* также наблюдается сверхтонкая структура; она была открыта и изучена Н. С. Гарифьяновым и автором ([5]). Эффект был обнаружен не только в чисто водных, но и в смешанных растворах, причем константа сверхтонкой структуры оказалась несколько зависящей от растворителя ([6]). При концентрациях VO^{++} выше 3 *М* сверхтонкая структура исчезает; наблюдается единственный и довольно узкий резонансный пик с фактором спектроскопического расщепления $g = 1{,}962$.

В растворах солей меди парамагнитный резонанс при комнатных температурах легко обнаруживается в ряде растворителей в области концентраций от самых высоких до $\sim 0{,}5$ *М*; интенсивность эффекта быстро убывает с разведением, и при концентрациях ниже 0,1 *М* он исчезает полностью.

Во всех случаях наблюдается единственный пик поглощения без сверхтонкой структуры, отвечающий *g*-фактору, несколько большему 2.

Точное значение g-фактора изменяется в зависимости от ближайшего окружения иона Cu^{++}; так, водные растворы $Cu(NO_3)_2$ дают $g=2{,}184$; у растворов в глицирине $g=2{,}087$; в ацетоне $g=2{,}17$. Комплексообразование также влияет на положение линии поглощения в растворах солей Cu^{++}, что дало возможность использовать метод электронного парамагнитного резонанса для изучения этого явления. Попытки обнаружить эффект, отвечающий основному состоянию $^2D_{5/2}$ свободного иона Cu^{++}, привели к отрицательному результату. Это показывает, что электрические поля в растворах солей Cu^{++} не имеют шаровой симметрии.

Ширина линий поглощения ΔH была изучена в водных и глицериновых растворах солей меди; она практически не зависит от концентрации иона Cu^{++} и от частоты осциллирующего поля. Для растворов $Cu(NO_3)_2$ в воде $\Delta H=140$ эрст. Для растворов $CuCl_2$ в глицерине $\Delta H=210$ эрст. С понижением температуры ΔH практически не изменяется. На высоких и средних частотах интенсивность эффекта при комнатной температуре достаточно велика, но при понижении частоты до $\sim 10^7$ гц она резко падает.

У солей трехвалентного хрома достаточно узкую линию поглощения дают лишь растворы фиолетовой модификации. Растворы зеленой модификации дают гораздо более широкие, трудно измеримые кривые поглощения. Ширина линий в фиолетовых водных растворах хрома с разведением сначала убывает, а при концентрациях ниже 1 M становится постоянной (~ 200 эрст.). Эффективный g-фактор для фиолетовых водных растворов солей хрома оказался равным 1,972.

Из солей гадолиния был изучен нитрат в водных растворах. На высоких концентрациях обнаружена очень широкая кривая поглощения с эффективным g-фактором, близким к 2; при разведении интенсивность кривой быстро убывает.

Отсутствие измеримого резонансного эффекта при всех использованных частотах было констатировано в водных растворах солей Cr^{++}, Fe^{++}, Fe^{+++}, Co^{++}, Ni^{++}.

По отношению к жидким растворам солей законченной теории формы линии парамагнитного резонанса не существует. Была сделана попытка ([4]) использовать для интерпретации данных по электронному парамагнитному резонансу в растворах солей Mn^{++} теорию Бломбергена, Парселла и Паунда ([7]), построенную для случая протонного резонанса в жидкостях. Однако подавляющая часть изложенных выше экспериментальных данных не укладывается в рамки этой теории. Это естественно, ибо в случае электронного парамагнитного резонанса необходим учет влияния локальных электрических полей, создаваемых в точке, занимаемой парамагнитным ионом, его соседями. В твердых парамагнетиках эти поля, во первых, создают расщепления основного уровня парамагнитного иона, приводящие к тонкой структуре линии поглощения; во вторых, спин-решоточная релаксация в большинстве случаев осуществляется через модуляцию локальных электрических полей тепловым движением решетки. Влияние этих локальных полей на электронный резонанс, конечно, должно иметь место и в растворах. Между тем, теория ([7]) имеет дело с протонами, лишенными квадрупольного электрического момента. Поэтому единственным релаксационным механизмом здесь является влияние теплового движения жидкости, характеризуемого временем корреляции τ_c, на спин-спиновое взаимодействие. Отсюда вытекает зависимость ширины линии от вязкости раствора, от его температуры и концентрации парамагнитных ионов, совершенно не оправдывающаяся для большей части описанных выше явлений электронного парамагнитного резонанса в растворах электролитов. При этом нам кажется, что построение теории формы линий электронного резонанса в растворах не должно идти путем

учета влияния локальных электрических полей в рамках теории Бломбергена, Парселла и Паунда. Дело в том, что сопоставление полученных нами данных для жидких растворов парамагнетиков с данными для порошков аналогичных твердых растворов показывает очень близкое сходство между ними в характере кривых парамагнитного резонанса.

Вероятная причина этой аналогии заключается в том, что в жидких растворах солей каждый парамагнитный ион окружен сольватной оболочкой, время жизни которой сравнимо или больше, чем период колебаний внешнего осциллирующего поля, по крайней мере для частот $\nu \geqslant 10^7$ гц*. Если это так, то природа времени спин-решеточной релаксации в жидких растворах не должна существенно отличаться от случая кристаллических парамагнетиков. Форма кривых поглощения, наблюдаемых в растворах, должна определяться для парамагнетиков с длинным временем релаксации характером тонких расщеплений основного уровня парамагнитного иона, создаваемых локальными электрическими полями молекул сольвата. Поэтому мы должны ожидать, что, как правило, в жидких растворах будет наблюдаться широкая кривая парамагнитного резонанса, являющаяся результатом наложения спектров тонкой структуры, соответствующих всевозможным произвольным ориентациям локальных электрических полей относительно внешнего магнитного поля. Действительно, наблюдаемые в растворах кривые обычно очень широки. Появление узких кривых возможно при соблюдении двух условий: достаточно длинного времени спин-решеточной релаксации и наличии в магнитном спектре данного иона изотропных или слабо анизотропных линий тонкой структуры.

Рассмотрим изученные нами ионы. В твердых гидратированных солях Mn^{++} наблюдается очень длинное время спин-решеточной релаксации (порядка 10^{-7} сек. при комнатной температуре), а начальное тонкое расщепление δ очень мало ($\sim 10^{-3}$ см$^{-1}$). В соответствии с этим линии поглощения в разведенных водных растворах солей Mn^{++} узки**. Свободный ион Fe^{+++} имеет то же $^6S_{5/2}$ основное состояние, что и Mn^{++}; но благодаря большему электрическому заряду он имеет в твердых солях гораздо бо́льшую величину δ ($\sim 0{,}1$ см$^{-1}$). Времена релаксации в гидратированных солях железа несколько короче, чем в солях Mn^{++}. Соответственно этим свойствам кривая поглощения в жидких растворах солей Fe^{+++} чрезвычайно широка. Ион Gd^{+++} с основным состоянием $^8S_{7/2}$ также имеет в твердых солях константу $\delta \sim 0{,}1$ см$^{-1}$ и дает очень широкую кривую поглощения в водных растворах.

В магнитном радиоспектре твердых солей Cr^{+++} фиолетовой модификации, например у хромовых квасцов, среди линий тонкой структуры имеются бизкие к изотропным; в согласии с этим и растворы фиолетовых солей Cr^{+++} дают достаточно узкую, легко измеримую кривую поглощения. Порошки твердых солей Cr^{+++} зеленой модификации не дают совсем или дают очень слабый эффект парамагнитного резонанса; соответственно этому, кривая поглощения в зеленых растворах солей Cr^{+++} очень широка. Ионы Cr^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, не дающие измеримого резонансного эффекта в водных растворах, точно так же не позволяют обнаружить этот эффект и в гидратированных твердых солях при комнатной температуре.

---

* Известно, что время жизни сольвата $[Cr(H_2O)_6]^{+++}$, являющегося, правда, аномально устойчивым, измеряется часами ([10]).

** Разведенные растворы солей Mn^{++} в спирте и глицерине имеют более короткое время спин-решеточной релаксации; охлаждение, как и в твердых телах, должно удлинять его, в результате чего кривая поглощения должна сузиться, что и наблюдается на опыте. В высококонцентрированных растворах солей Mn^{++} время релаксации длиннее, чем в разведенных; это справедливо и для растворов солей Cu^{++}.

Особые условия должны иметь место в концентрированных жидких растворах парамагнетиков. Здесь возможно наличие заметных обменных взаимодействий между парамагнитными ионами. Роль обменных взаимодействий двояка. Во-первых, они влияют на форму единичной линии поглощения, вызывая ее сужение; во-вторых, и это наиболее важно для эффекта в растворах, они снимают тонкую и сверхтонкую структуру линии. В итоге в достаточно концентрированных растворах, содержащих ионы, способные к сильным обменным взаимодействиям, следует ожидать появления единственной и относительной узкой линии поглощения.

Такая линия действительно наблюдается в растворах солей Mn^{++} и VO^{++} ([5,6,9]). При этом значительное влияние обменных взаимодействий имеет место лишь при весьма больших концентрациях парамагнитных ионов, порядка нескольких молей на литр.

В растворах солей Gd^{+++} и Cr^{+++} эффектов обменного сужения отметить не удалось.

Наиболее сильны обменные эффекты в растворах солей меди. Формы линий в этих растворах (единственный пик с очень острой вершиной) не позволяет объяснить отсутствие сверхтонкой структуры малостью константы сверхтонкого расщепления. Поэтому приходится предположить, что обменные взаимодействия играют определяющую роль в парамагнитном резонансе вплоть до концентраций иона Cu^{++} порядка нескольких десятых молярных. Это можно допустить, если учесть, что обменные взаимодействия между ионами Cu^{++} особенно велики, что известно из данных по твердым солям. С другой стороны, возможность достаточного сближения ионов Cu^{++} в растворах сильно облегчается тем, что координационное число Cu^{++} равно 4. Есть основания предполагать, что эффект в растворах солей меди в основном обусловлен именно наличием близко расположенных пар ионов Cu^{++}, причем время жизни такой пары должно быть не короче 10^{-7} сек.

Казанский филиал
Академии наук СССР

Поступило
15 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. М. Козырев, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 533 (1952). [2] А. И. Ривкинд, Изв. Казанск. филиала АН СССР, сер. физ.-матем. и техн. наук, **3**, 44 (1953). [3] С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, С. Г. Салихов, ДАН, **71**, 755 (1950). [4] M. Tinkham, R. Weinstein, F. Kip, Phys. Rev., **84**, 848 (1951). [5] Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, ДАН, **98**, 923 (1954). [6] Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, Уч. зап. Казанск. унив. им. В. И. Ульянова-Ленина, **114**, кн. 8, 83 (1954). [7] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., **73**, 678 (1948). [8] Б. М. Козырев, А. И. Ривкинд, ЖЭТФ, **27**, 69 (1954). [9] M. A. Garstens, S. H. Liebson, J. Chem. Phys., **20**, 1677 (1952). [10] R. A. Plane, H. Taube, J. Phys. Chem., **56**, 33 (1952).