Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ФИЗИКА

А. И. РИВКИНД

ПРОТОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В ПАРАМАГНИТНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 31 III 1955)

Экспериментальному изучению протонной релаксации в парамагнитных растворах посвящено лишь несколько работ. Первые исследования в этой области ([1], [2]) дали удовлетворительное согласие с теорией ([1]). Однако теоретическая трактовка на самом деле является не вполне достаточной.

1. Б. М. Козырев и автор ([3]) показали, что на эффект протонного резонанса в растворах парамагнетиков существенно влияет образование комплексных ионов. Как следует из измерений автора ([4]), обнаруженное явление не укладывается в рамки теории. В табл. 1 по данным работы ([4]) сопоставлены молекулярный вес парамагнитных частиц, образованных в водных растворах трехвалентного железа, и квадрат эффективного магнитного момента $\mu^2_{эфф}$. Последний характеризует укорачивающее действие, которое парамагнитные частицы производят на продольное время протонной релаксации T_1 ([1]).

Таблица 1

Зависимость параметра $\mu^2_{эфф}$ от молекулярного веса парамагнитных частиц ($T \sim 290°$ K)

Тип комплекса	Мол. вес (м. в.)	$\mu^2_{эфф}$, (в ед. μ^2_B)	$\mu^2_{эфф} \times$ $\times$(м. в.) (в условн. ед.)
Простой ион Fe^{+3}	56	34,8	1,00 (принято)
$[FeF_3]$	113	17,4	1,01
$[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$.	320	8,3	1,36
$[Fe(H_4C_4O_6)_3]^{-3}$	500	4,0	1,03

Комплексы, приведенные в табл. 1, достаточно симметричны и имеют плотную упаковку, что позволяет приближенно принять молекулярный вес пропорциональным кубу линейного размера a частицы. Из таблицы следует $\mu^2_{эфф} \sim 1/a^3$, или, что равнозначно,

$$T_1 \sim a^3 *. \qquad (1)$$

Теория же ([1]) не допускает изменения T_1 более резкого, чем $T_1 \sim a$.

2. Остановимся на других фактах. В работе ([5]) сообщается об аномально широкой линии протонного резонанса в водных растворах солей Mn^{+2}. Отношение продольного времени релаксации протонов T_1 к поперечному T_2 оказалось равным 8,8, а согласно теории ([1]) это отношение всегда должно быть порядка единицы. Автор работы ([5]) предположительно относит свой результат за счет комплексообразования, якобы происходящего между ионами Mn^{+2} и молекулами воды и отсутствующего в водных растворах других ионов. Однако с таким объяснением нельзя согласиться: наличие комплексообразования должно

* Изменение статических магнитных моментов ионов за счет комплексообразования было пренебрежимо мало и не могло сказаться на характере этой зависимости ([4]).

было бы сказаться и на времени релаксации T_1 ([3], [4]), чего в действительности нет ([5]).

Мы определили отношение T_1/T_2 для ряда растворов. Данные сведены в табл. 2. Как все результаты настоящей работы, они получены при частоте осциллирующего магнитного поля $\nu = 1 \cdot 10^7$ гц. Примененная аппаратура и методика измерения T_1 были описаны ранее ([3]). Для нахождения времени релаксации T_2 измерялась относительная интенсивность протонных линий χ'' в зависимости от концентрации парамагнетика N: $\chi'' = f(N)$. Выбранная амплитуда осциллирующего поля обеспечивала отсутствие насыщения, истинная ширина линий всегда превышала неоднородность поля электромагнита; чувствительность измерительной схемы в процессе опытов сохранялась неизменной. При указанных условиях интенсивность линии, отнесенная к числу протонов в образце, характеризует величину T_2. Водные растворы Mn^{+2} служили в качестве калибровочных. Значения T_2N и T_1N для них (см. табл. 2) взяты из абсолютных измерений ([5]). Для нахождения T_1N в других растворах использовались данные по эффективным моментам $\mu_{эфф}$, полученные в работе ([3]). В растворах солей $Cr(NO_3)_3$ и $CrCl_3$ $\mu_{эфф}$ были измерены дополнительно, так как в работе ([3]) эти растворы не изучались.

Таблица 2

Отношение времен релаксации T_1/T_2 для протонов в водных растворах парамагнитных солей ($T \sim 290°$ K)

Тип растворенной соли	Интервал концентрации (мол/л), в котор. определялось T_2	$T_2N \cdot 10^5$ (сек·мол/л)	$T_1N \cdot 10^5$ (сек·мол/л)	T_1/T_2
$VOSO_4$	1,0÷1,6	15,5	256	16,5
$MnSO_4$; $MnCl_2$	—	1,64 (принято)	14,4 (принято)	8,8
$Cr(NO_3)_3$ (фиолетовые растворы) . . .	0,3÷0,5	5,5	19,3	3,5
$CrCl_3$ (зеленые растворы) .	0,5÷0,6	19,7	23	~1,2
$FeNH_4(SO_4)_2$.	0,3	11,5	14,4	~1,2
$CuSO_4$	1,0÷1,2	94	114	~1,2

Как видно из табл. 2, «аномальное» расширение резонансных линий не является исключением. Особенно примечательны растворы ванадила, где $T_1/T_2 = 16{,}5$. Возможно единственное объяснение: в водных растворах солей ванадила, марганца и хрома (фиолетовые растворы) времена корреляции ([1]) вблизи парамагнитных ионов гораздо длиннее того значения, которое соответствует хаотическому броуновскому движению ($\tau_c \sim 10^{-11}$ сек.) и на котором базируется теория. В результате флуктуирующее локальное поле, создаваемое парамагнитными ионами, в меньшей степени усредняется за период ларморовской прецессии ядерного спина, что и расширяет линию. Далее необходимо учесть, что растворы, для которых $T_1/T_2 \gg 1$, имеют наиболее длинные времена электронной парамагнитной релаксации $\rho = 2\pi\tau \sim 10^{-8}$ сек. В отношении растворов Mn^{+2} это неоднократно отмечалось ([6-8]). Как показали предварительные измерения в параллельных полях*, релаксационная область для водных растворов VO^{+2} и Cr^{+3} (фиолетовых) также лежит в диапазоне частот осциллирующего магнитного поля

* Измерения выполнены П. Г. Тишковым.

$\leqslant 10^8$ гц. Мы приходим к следующей картине. Каждый парамагнитный ион в растворе окружен сольватной (гидратной) атмосферой — слоем молекул, взаимная подвижность которых ниже, чем у остальной массы молекул растворителя. При этом в пределах некоторого расстояния от иона преобладающим по скорости оказывается изменение квантования электронного спина относительно внешнего статического магнитного поля H_0. Характеристическое время последнего процесса $\rho/2\pi$ должно ограничивать значение времени корреляции τ_c вблизи парамагнитных ионов. Ситуация частично близка к имеющей место в диамагнитных ионных кристаллах, загрязненных парамагнетиком ([9]). Наиболее существенное отличие заключается в том, что в растворах отпадает необходимость в рассмотрении эффекта, подобного диффузии ядерных спинов в кристаллах([9]), так как благодаря тепловому движению протоны всех молекул непосредственно взаимодействуют с парамагнитными ионами.

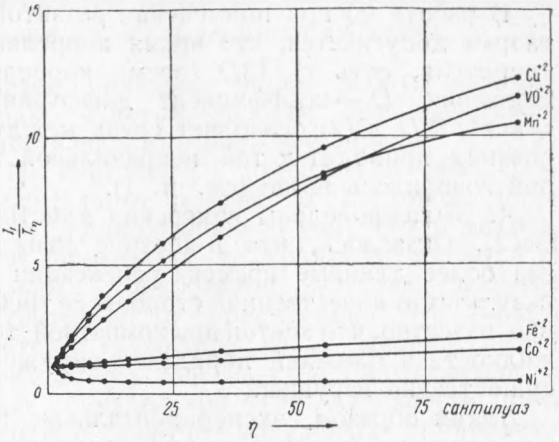


Рис. 1. $T_1/T_{1\eta}$ — отношение времен релаксации T_1 в водном и водно-глицериновом растворах парамагнитной соли. Кривые для соответствующих ионов получены в водноглицериновых растворах: 0,007 мол/л $CuCl_2$; 0,02 мол/л $VOSO_4$; 0,001 мол/л $MnCl_2$; 0,13 мол/л $FeSO_4\,(NH_4)_2SO_4$; 0,35 мол/л $CoCl_2$ (повторно 0,35 мол/л $Co(NO_3)_2$); 0,12 моль/л $NiSO_4$ (повторно 0,02 мол/л $NiSO_4$). $T \sim 290°$ K

3. Сделанный вывод находит ряд подтверждений. В спиртовых растворах Mn^{+2} время релаксации ρ короче, чем в водных ([10]). В соответствии с этим отношение T_1/T_2, измеренное для растворов Mn^{+2} в метиловом и этиловом алкоголях, оказывается порядка единицы. Рис. 1 иллюстрирует влияние механической вязкости*. Определяющим фактором опять является ρ: растворы Fe^{+2}, Co^{+2} и Ni^{+2}, в которых увеличение вязкости η почти в 100 раз вызывает сравнительно ничтожное изменение T_1, характеризуются очень короткими временами $\rho < 10^{-11}$ сек.**.

Согласно ([1]), при $2\pi\nu\tau_c \ll 1$ имеем:

$$\frac{1}{T_1(r)} = \frac{6}{5}\gamma^2\frac{\mu^2}{r^6}\tau_c. \qquad (2)$$

Здесь $T_1(r)$ — время релаксации протона, удаленного на расстояние r от парамагнитного иона; γ — протонное гиромагнитное отношение; μ — статический магнитный момент иона. Поскольку τ_c в явном виде неизвестно, T_1 из (2) вычислить нельзя. Однако в частном случае очень короткого ρ, когда отсутствует (мало) влияние вязкости, вкладом термического движения в τ_c можно пренебречь. Тогда $\tau_c = \rho/2\pi$ и

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{6}{5}\gamma^2\mu^2\frac{\rho}{2\pi}\,6\cdot10^{20}N\int_{a_0}^{\infty}\frac{1}{r^6}\,4\pi r^2dr = 4{,}8\cdot10^{20}\gamma^2\mu^2\rho\frac{N}{a_0^3}, \qquad (3)$$

* С целью повышения вязкости в водные растворы вводился глицерин.

** В оценке ρ мы исходили из того факта, что в жидких растворах Fe^{+2}, Co^{+2} и Ni^{+2} эффект электронного парамагнитного резонанса не обнаруживается во всем диапазоне частот осциллирующего магнитного поля вплоть до 10^{10} гц ([10]).

где a_0 — расстояние между парамагнитным ионом и протоном при максимально возможном сближении. Для водных растворов Co^{+2} $T_1N \approx 0{,}005$ сек·моль/л ([2]), $\mu \approx 5\mu_B$; полагая, кроме того, $a_0 \sim 10^{-8}$ см, из (3) получаем $\rho \sim 0{,}3 \cdot 10^{-12}$ сек., что и следовало ожидать. На основании (3) естественно объясняются длинные времена T_1 в растворах солей редкоземельных элементов ([2]), где наличие очень коротких ρ вполне установлено ([11], [12]).

В работе ([1]) при применении развитой теории к парамагнитным растворам допускается, что время корреляции, как и для чистого растворителя, есть $r^2/12D$ (время корреляции из теории броуновского движения, D — коэффициент диффузии). Кроме всего, подстановка $\tau_c = r^2/12D$ в (2) ослабляет связь между $T_1(r)$ и r и после интегрирования приводит к той неправильной зависимости T_1 от a, о которой говорилось выше (см. п. 1).

4. Были проведены измерения в ацетоновых растворах $Mn(NO_3)_2$ и $CuCl_2$. Оказалось, что в ацетоне ионы Mn^{+2} и Cu^{+2} производят в 12 раз более длинные времена релаксации T_1, чем в воде. Полученный результат с качественной стороны не требует специального объяснения, ибо известно, что ацетон при комнатной температуре близок к кипящей жидкости и ближний порядок в окружении ионов здесь должен быть существенно нарушен.

Таким образом, экспериментальные результаты доказывают влияние ближнего порядка на эффект протонной релаксации в парамагнитных растворах. Последнее обстоятельство открывает возможность изучения структуры растворов методом ядерного парамагнитного резонанса.

В заключение необходимо отметить, что установлено влияние ближнего порядка и на явление электронного парамагнитного резонанса в растворах ([10]).

Автор приносит благодарность Б. М. Козыреву за обсуждение работы.

Физико-технический институт
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
17 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev., **73**, 679 (1948). [2] R. L. Conger, P. W. Selwood, J. Chem. Phys., **20**, 383 (1952). [3] Б. М. Козырев, А. И. Ривкинд, ЖЭТФ, **27**, в. 1 (7), 69 (1954). [4] А. И. Ривкинд, ДАН, **100**, № 5, 933 (1955). [5] J. R. Zimmerman, J. Chem. Phys., **22**, 950 (1954). [6] Е. К. Завойский, ЖЭТФ, **15**, 253 (1945). [7] А. И. Ривкинд, Диссертация, Свердловск. гос. унив., 1952. [8] M. Tinkham, R. Weinstein, A. F. Kip, Phys. Rev., **84**, 848 (1951). [9] N. Bloembergen, Physica, **15**, 386 (1949). [10] Б. М. Козырев, ДАН, **103**, № 1 (1955). [11] С. А. Альтшулер, ЖЭТФ, **24**, 681 (1953). [12] С. А. Альтшулер, Докт. диссерт., ФИАН, М., 1955.