

ИССЛЕДОВАНИЕ ШИРИНЫ ЛИНИИ ЭЛЕКТРОННОГО  
ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НИТРАТА МАРГАНЦА  
В ВЯЗКИХ РАСТВОРАХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

A. J. Filippov J. S. Donskaya  
А. И. Филиппов, И. С. Донская

Исследовано влияние гидростатического давления до 6 кат на ширины линий ЭПР водно-сахарных и водно-глицериновых растворов нитрата марганца. При концентрациях сахарозы до 2 м. и глицерина до 5,5 м. наблюдалось незначительное уширение линий ЭПР, почти не зависящее от изменения макрвязкости раствора давлением. Для концентрации глицерина ~12 м. наблюдалось уменьшение полной ширины линии ЭПР на ~9 э, обязанное незначительному увеличению  $\tau_r$  с давлением.

Вязкие растворы  $Mn^{2+}$  изучали методом ЭПР в работах [1, 2], где показано влияние вязкости и температуры на ширины резонансных линий.

В данной работе приводятся результаты исследования влияния гидростатического давления до 6 кат на спектры ЭПР водносахарных и водноглицериновых растворов нитрата  $Mn^{2+}$ . Измерения проводили при комнатной температуре на спектрометре РЭ-1301, оборудованном специальной приставкой для получения высокого гидростатического давления [3]. Концентрацию глицерина и сахарозы меняли в широком интервале (сахарозы до 2 м., глицерина до 12 м.). Результаты влияния давления на ширины линий ЭПР водного раствора нитрата  $Mn^{2+}$  изложены ранее [4].

При концентрации сахарозы до 1,1 м. и глицерина до 2,2 м. наблюдается спектр, состоящий из шести сверхтонких компонент, обязанных взаимодействию электронного спина  $S = 5/2$  с ядерным спином  $^{55}Mn$  ( $I = 5/2$ ). Измеряемая ширина  $\Delta H$  представляет собой расстояние между максимумом и минимумом первой производной кривой поглощения. С ростом давления наблюдается постоянное незначительное уширение первой и четвертой линий сверхтонкой структуры (нумерация линий следует направлению увеличения напряженности постоянного поля). Ширины этих линий при давлении 6 кат превышают свою величину при атмосферном давлении всего на 2—3 э. При концентрациях сахарозы 2 м. и глицерина 5,5 м., когда линии сверхтонкой структуры разрешаются не полностью, рассматривали только общую ширину линии, которая увеличивалась с ростом давления на ~8 э для обоих растворов. В этих опытах концентрация марганца сохранялась постоянной и составляла 0,03 м.

Очень слабая зависимость уширения линии с ростом давления при различном содержании глицерина и сахарозы является неожиданной. Существующая теория ЭПР парамагнитных ионов в растворах устанавливает связь ширины линии с корреляционным временем теплового движения комплекса в жидкости, которое пропорционально макрвязкости раствора  $\eta$ . К сожалению, мы не располагаем данными об изменении вязкости водносахарных и водноглицериновых растворов нитрата марганца данной концентрации под давлением. Поскольку температурная зависимость вязкости существенно различна для этих веществ [1], то надо ожидать подобное различие и в барометрической зависимости  $\eta$ , которое должно проявиться в изменении ширины линии с ростом давления.

Известно, что давление оказывает на вращательное движение частиц в жидкости значительно более слабое влияние, чем на трансляционное [5]. Это объясняется тем, что при уменьшении свободного объема энергетический барьер для трансляционного движения увеличивается сильнее, чем для вращательного. Вероятно, релаксация ионов  $Mn^{2+}$  обусловлена вращательным движением комплекса, и давление незначительно изменяет корреляционное время вращательного движения  $\tau_r$ . Этот вывод показывает, что механизм релаксации Бломбергера — Моргана [6], в котором скорость релаксации связана с подвижностью молекул растворителя, не точно отражает природу релаксационных процессов в октаэдрических комплексах марганца.

При максимальной концентрации глицерина 12 м. и концентрации двухвалентного марганца 0,1 м. с ростом давления до 6 кат наблюдали уменьшение общей ширины линии на ~9 э и улучшение разрешения сверхтонкой структуры. Этот эффект аналогичен наблюдаемому в [1] сужению линии при понижении температуры ниже 290° К и концентрации глицерина больше 11 м. Очевидно, что при данных условиях  $\omega_0 \tau_r \gg 1$  ( $\omega_0$  — частота ларморовой прецессии), ширина линии обратно пропорциональна  $\tau_r$  и наблюдаемое сужение обязано незначительному увеличению  $\tau_r$  с давлением.

Отметим также, что мы наблюдали уменьшение суммарной постоянной сверхтонкой структуры  $\Sigma a$  на 2—3 э с ростом давления, почти не зависящее от концентрации глицерина или сахарозы.



#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Вишневская, Б. М. Козырев, А. Ф. Каримова, Ж. структ. химии, **12**, 40, 321, 1971.
  2. L. Burlamacchi, J. Chem. Phys., **55**, 1205, 1971.
  3. А. И. Филиппов, Ю. В. Яблоков, Приборы и техника эксперимента, № 6, 161, 1971.
  4. А. И. Филиппов, И. С. Донская, Б. М. Козырев, Докл. АН СССР, **205**, № 1, 1972.
  5. G. Benedek, E. M. Purcell, J. Chem. Phys., **22**, 2003, 1954.
  6. N. Bloembergen, L. O. Morgan, J. Chem. Phys., **34**, 842, 1961.
-