

концентрации $1,8M$ разрешение с.т.с. более значительно, но и оно почти полностью снимается давлением 4000 ат. (рис. 3). Полная ширина линии э.п.р., т. е. расстояние между крайними пиками с.т.с., начиная с концентрации $0,125M$ и ниже уменьшается лишь на $3-4$ э. С концентрации $0,03M$ ширина отдельных компонент с.т.с. практически не зависит от дальнейшего разведения.

Для изучения влияния давления на ширину линий с.т.с. была взята концентрация $0,01M$. Давление до 6000 ат. почти не влияет на константу с.т.с. $\langle a \rangle$. Для разбавленного раствора концентрации $0,01M$ наблюдается лишь незначительное уменьшение ($1-2$ э) суммарной постоянной Σa , что согласуется с результатом для монокристалла ⁽³⁾. Зависимость ширины 1-й и 4-й линий с.т.с. (со стороны слабых полей) от давления приведена на рис. 4.

Ширина линий э.п.р. при больших концентрациях определяется диполь-дипольным взаимодействием спинов. Увеличение ширины линии с давлением должно быть пропорционально росту вязкости раствора $\eta(p)$ и увеличению плотности частиц $n(p)$, обусловленному сжимаемостью жидкости. Подобная зависимость наблюдается только для растворов нитрата хрома при концентрации $3M$. Возможной причиной замедления роста ширины линии марганца может быть образование ассоциатов молекул ⁽⁹⁾. Качественное объяснение наблюдаемому изменению ширины линии может также дать теория ⁽⁴⁾, согласно которой уширение линии обусловлено диполь-дипольным взаимодействием спинов, модулируемым тепловым движением и обменным взаимодействием. Обменное взаимодействие, в свою очередь, также зависит от теплового движения частиц. Ширина линии определяется характеристическим временем $K = \tau_c / (1 + \tau_1 \tau_c \omega_e^2)$, τ_c — время корреляции броуновского движения, пропорциональное вязкости раствора, $\tau_1 \sim \tau_c$ — время, в течение которого реализуется обменное взаимодействие, ω_e — обменная частота. Уширение линии нитрата марганца ($3M$) в $\sim 1,02$ раза ($\eta_p / \eta_1 = 1,56$) при $p = 6000$ ат., объясняется этой теорией, если принять $\omega_e Mn = 0,38 \cdot 10$ сек. и $\tau_c = 2 \cdot 10^{-14}$ сек. при атмосферном давлении. С уменьшением концентрации влияние факторов, ослабляющих диполь-дипольные взаимодействия (образование ассоциатов или обменные взаимодействия), уменьшается и при концентрации $\sim 2M$ барометрическая зависимость ширины линии становится сильнее. Однако окончательное заключение о причинах, обуславливающих ширины линий при высоких концентрациях, можно сделать, лишь зная изменение вязкости высоко концентрированного раствора под давлением, которое, вероятно, отличается от увеличения вязкости чистой воды.

При малых концентрациях (меньше $0,5M$ для хрома и $\sim 0,12M$ для марганца) ширина линии будет обусловлена только одночастичным взаимодействием. Для парамагнитных ионов с электронным спином $S > 1/2$ и анизотропным тензором тонкого расщепления ширина линии определяется механизмом релаксации Мак-Гарви ⁽⁵⁾, а для комплексов с высокой симметрией кристаллического поля — механизмом Альтшулера — Валиева ⁽⁶⁾.

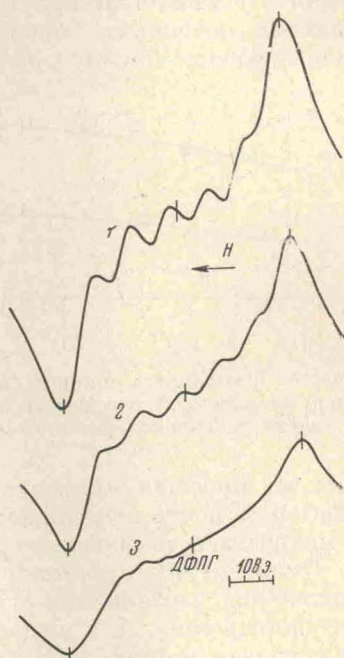


Рис. 3. Влияние давления на спектр э.п.р. водного раствора нитрата Mn^{2+} концентрации $1,8 M$. 1 — $p = 1$ ат., 2 — 4200 ат., 3 — 4000 ат.

Водный комплекс марганца имеет октаэдрическую симметрию и ширина линии выражается соотношением (6)

$$T_2^{-1} \simeq \gamma \tau_r \operatorname{cth} \frac{h\omega_j}{2kT}, \quad \omega_0 \tau_r \ll 1, \quad (1)$$

где $\omega_j \sim 100-800 \text{ см}^{-1}$ — частота собственных колебаний комплекса, γ — характеристический параметр данной теории. Величины, определяющие его, как было установлено для октаэдрических комплексов кобальта (7), меняются с давлением незначительно, поэтому параметр γ можно считать постоянным при всех значениях p . Не располагая данными о влиянии давления на колебательную структуру оптического спектра вещества, предполагаем, что при комнатной температуре, когда $\operatorname{cth}(h\omega_j/2kT) \sim 1$, некоторое изменение частоты нормальных колебаний не повлияет на ширину линии (8). Таким образом, при малых концентрациях зависимость ширины линии марганца от давления определяется в основном корреляционным временем поворотного движения τ_r .

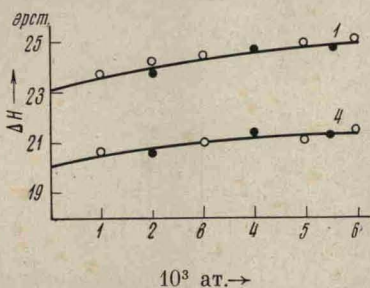


Рис. 4. Зависимость ширины линии э.п.р. сверхтонкой структуры водного раствора нитрата Mn^{2+} от давления

низя, не имеющая уширения от сверхтонкого взаимодействия, оказывается для $0,01M$ почти постоянной при всех значениях p , то τ_r , а следовательно, и микровязкость зависят от давления незначительно.

Отметим, что несоответствие изменения скорости вращательного движения под давлением и макровязкости отмечалось также при изучении ядерного резонанса в жидкостях под высоким давлением (11). В отличие от случая марганца, линия хрома испытывает значительное уширение при малых концентрациях. Предполагая, что микровязкость здесь также почти постоянна, наблюдающееся увеличение ширины можно объяснить увеличением постоянной тонкого расщепления $D(p)$. Парамагнитный ион Mn^{2+} , в отличие от иона Cr^{3+} , находится в основном состоянии 6S и поэтому электрическое поле, создаваемое лигандным окружением, приводит к расщеплению энергетических уровней иона только с учетом высших порядков теории возмущения. Очевидно, поэтому же влияние искажения симметрии кристаллического поля комплекса под давлением, сильнее скажется на постоянной тонкого расщепления хрома, находящегося в состоянии 4F , чем марганца.

В этом случае уширение линии нитрата хрома при концентрации $0,05M$ можно объяснить релаксационным механизмом Мак-Гарви (5)

$$1/T_2 \sim D^2(p)\tau_r, \quad \omega_0 \tau_r < 1, \quad (2)$$

если считать, что $D(p)$ увеличивается в 1,31 раза. Допустимость такого увеличения постоянной тонкого расщепления подтверждается в работах Уолша (12), изучавшего э.п.р. в твердых солях хрома под давлением до $10\,000 \text{ ат.}$ и наблюдавшего приращение распределения в кристаллическом поле $\delta = 2D$ на 30%.

Авторы выражают благодарность Г. П. Вишневецкой за обсуждение результатов.