

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Том XLVII

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

Filippov, A. I. and I. S. Donskaya
"Electron Para Magnetic Resonance Line
Width of Manganese Nitrate in Viscous
Solutions under High Pressure,"
Zh. Fiz. Khim., 47, 1271-2 (1973)

5

МОСКВА · 1973

NOV 16 1973

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

A. V. 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 τ_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 ΔH 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 η . 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 η , 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 τ_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 $\omega_0 \tau_r \gg 1$ (ω_0 — частота ларморовой прецессии), ширина линии обратно пропорциональна τ_r и наблюдаемое сужение обязано незначительному увеличению τ_r с давлением.

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

Казанский физико-технический институт Академии наук СССР

Поступила
15.V.1972

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.
-