

А. П. СТЕПАНОВ, В. Н. ФЕДОТОВ, В. И. БАЛДИН, Н. Б. ЮНУСОВ

ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРОТОНОВ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cr(V) И Mo(V) В СЛАБЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

(Представлено академиком Е. К. Завойским 23 I 1970)

Ранее одним из авторов была исследована динамическая поляризация ядер (д.п.я.) в растворах этиленгликолевого комплекса Cr(V) и комплекса Mo(V) в диоксане в магнитном поле 3300 эрст. (¹). Э.п.р. этих соединений изучался в работах (^{2, 3}). Указанные соединения представляют интерес для специальных исследований в физике высоких энергий. Так, например, высокая степень поляризации протонов в этиленгликолевом комплек-

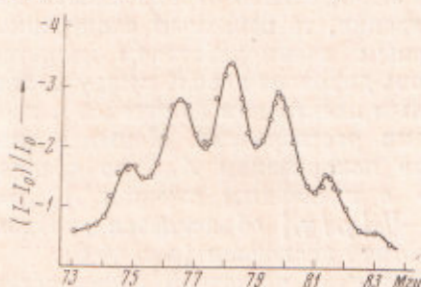


Рис. 1

Рис. 1. Дополнительная сверхтонкая структура от протонов лигандов комплекса хрома в слабом магнитном поле

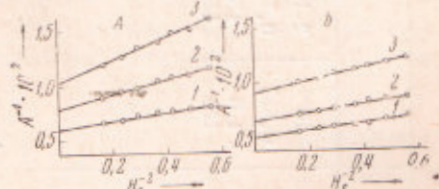


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость A^{-1} от H_0^{-2} для комплекса хрома в этиленгликоле в слабых магнитных полях (при 21° С) для различных концентраций (мол/л). 1 — 10^{-2} , 2 — 10^{-3} , 3 — 10^{-4} . А — $H = 33,8$ эрст. Б — 24,2 эрст.

се Cr позволила использовать его в качестве перспективного рабочего вещества ядерной поляризованной мишени (⁴).

Настоящая работа выполнена с целью получения более детальных сведений об электронно-ядерных взаимодействиях и преобладающем виде молекулярных движений в таких системах. Основные результаты были получены на установке, работающей в области слабых магнитных полей (⁵).

В слабо концентрированных растворах этиленгликолевого комплекса Cr(V) ($C < 10^{-3}$ мол/л) при изменении частоты облучения ν , в пределах ширины центральной линии э.п.р. с $I = 0$ в регистрируемом сигнале я.м.р. от протонов растворителя наблюдалась дополнительная сверхтонкая структура (д.с.т.с.) от восьми атомов водорода хелатных групп комплекса. Эта д.с.т.с. обязана скалярному взаимодействию неспаренного 3d-электрона Cr с протонами лигандов и обнаруживается через диполь-дипольную связь между магнитными моментами неспаренного электрона и протонов растворителя. Из выявленных методом э.п.р. на $\nu = 9320$ Мгц девяти линий д.с.т.с. с интенсивностями 1:8:28:56:70:28:8:1 и константой $a = 0,64$ эрст. (²), в спектре, полученном из д.п.я., наблюдается только шесть из-за уменьшения чувствительности в области столь слабых магнитных

Таблица 1

H_0 (гор.)	24,2			23,4			33,8		
C (мол/л)	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
f^*	0,607	0,755	0,886	0,938	0,933	0,875	0,524	0,687	0,846
$-A_{\max}$	140	170	190	200	190	170	110	130	140
	135	160	180	—	—	160	100	120	135
p		0,33				0,34		0,29	
		0,31				0,27		0,23	
$\tau_r \cdot 10^3$ (сек.)	$+21^\circ$	3,1	2,9			2,9		2,6	
	$+5^\circ$	3,4	3,4			3,4		3,4	
$\tau_l \cdot 10^3$ (сек.)	$+21^\circ$	4,3	4,3			4,3		4,2	
	$+5^\circ$	5,1	5,1			5,9		6,9	

полей (рис. 1). Очень малая величина a , а следовательно, и ширины линии отдельного спинового пакета $\Delta\omega$, не только характеризует малую величину связи неспаренного электрона металла с протонами лигандов, но и свидетельствует также о том, что время корреляции химического обмена τ_h протонов комплекса не может быть меньше, чем

$$(\Delta\omega_i)^{-1} \approx (a\gamma_s)^{-1} \sim 10^{-7} \text{ сек.}$$

Типичная зависимость обратной величины поляризации A^{-1} от обратного квадрата напряженности насыщающего поля H_1^{-2} для комплекса Cr(V) в слабом поле приведена на рис. 2. Основные данные для Cr, полученные из эксперимента по д.п.э., приведены в табл. 1.

Так как в слабых полях наблюдается значительная отрицательная поляризация, то основным электронно-ядерным взаимодействием является диполь-дипольная связь между неспаренным электроном комплекса и протонами растворителя. Меньшее значение поляризации A_{max} по сравнению с идеальным случаем $A_{\text{max}} = -1/2 |\gamma_e \cdot \gamma_i|$ объясняется вкладом частотной дисперсии ($\omega_e \tau_e \neq 0$).

Изучение частотной зависимости наблюдаемых значений коэффициента связи ρ для двух моделей молекулярного движения: вращательной (⁷, ⁸) и трансляционной (⁸), позволил сделать вывод, что основным механизмом, модулирующим диполь-дипольное электронно-ядерное взаимодействие при комнатной температуре, для комплекса Cr(V) является трансляционная диффузия молекул растворителя, а для комплекса Mo(V) — вращательная диффузия со временем корреляции $\tau_c = 2,5 \cdot 10^{-9}$ сек. При повышении температуры в обоих комплексах преобладает трансляционная фаза движения. Подтверждением служит и то, что в сильном поле (¹) при 45° С наблюдается заметная отрицательная поляризация $A_{\max} = -50$, которая не должна была бы наблюдаться при временах корреляции, полученных из вращательной модели. Наши повторные измерения в сильных полях (рис. 3) показали, что при низкой температуре наблюдается как положительная ($\omega_s = \omega_0 - \omega_l$), так и

отрицательная ($\omega_s = \omega_0 + \omega_1$) поляризация с $|A_{\text{max}}| \approx 2$ при $T = -20^\circ$ (солид-эффект), что свидетельствует об отсутствии заметного скалярного вклада в д.п.я. предполагавшегося ранее ⁽¹⁾. Кроме того, измеренное нами отношение времен ядерной релаксации $T_1/T_2 \approx 1$.

Из температурной зависимости времен корреляции были определены энергии активации теплового движения: 6 ккал/моль для комплекса Cr(V) и 8 ккал/моль для комплекса Mo(V).

Времена электронной релаксации $\tau_e = (T_1 T_2)^{1/2}$, вычисленные из графиков зависимости A^{-1} от H_1^{-2} при больших насыщающих полях и больших концентрациях, находятся в согласии с результатами работы ⁽¹⁾ и равны $3 \cdot 10^{-8}$ сек. и $6 \cdot 10^{-9}$ сек. для Cr(V) и Mo(V) соответственно. При малых концентрациях парамагнитных частиц в растворе и слабых насыщающих полях эти времена равны $2,5 \cdot 10^{-7}$ сек. и $1,7 \cdot 10^{-8}$ сек. соответственно.

В заключение следует добавить, что этиленгликолевый комплекс Cr(V), наряду с солью Ферми ⁽²⁾, может быть использован в качестве рабочего вещества жидкостного лазера.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
6 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Федотов, ЖЭТФ, 53, 1982 (1967). ² Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев, В. Н. Федотов, ДАН, 178, 808 (1968). ³ Н. С. Гарифьянов, В. Н. Федотов, ЖСХ, 6, 712 (1962). ⁴ H. Glättli, M. Odehnalet al., Phys. Letters, 29A, 250 (1969). ⁵ А. П. Степанов, В. М. Стоцкий, А. И. Филатов, Приборы и техн. эксп., № 1, 128 (1966). ⁶ A. Abragam, J. Combrisson, I. Solomon, C. R., 245, 157 (1957). ⁷ А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963. ⁸ P. S. Hubbard, Proc. Roy. Soc., 291, 537 (1966). ⁹ J. Combrisson, On: Quantum Electronics, N. Y., 1960.

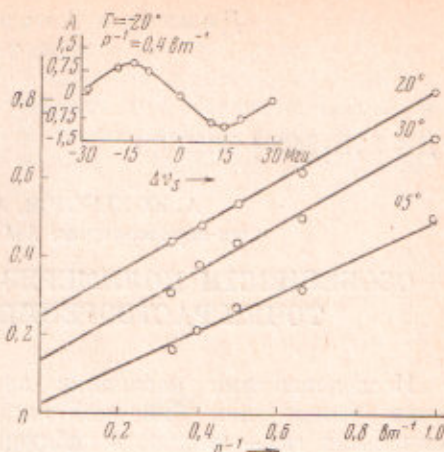


Рис. 3. Температурная зависимость усиления поляризации A для этиленгликолевого комплекса Cr(V) ($C = 0,002$ мол/д) в поле 3300 эрст.