

Г. П. ВИШНЕВСКАЯ, И. С. ДОНСКАЯ, А. Ф. КАРИМОВА,
член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ

ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСТВОРАХ СОЕДИНЕНИЙ Cr(III)

В работе продолжено исследование зависимости времени спин-решеточной релаксации τ_L от температуры и величины внешнего магнитного поля для ионов хрома в водных растворах $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, толуоловых растворах диэтилдитиофосфата $\text{Cr}(\text{III})$ (ДДФ) и диэтилфосфата $\text{Cr}(\text{III})$ в диэтилфосфорной кислоте (ДФ) (^{1, 2}). Измерение нерезонансного парамагнитного поглощения проводилось в диапазоне частот от 12 до 50 МГц (^{3, 4}). Времена спин-решеточной релаксации определялись при различных значениях напряженности постоянного магнитного поля H_0 и в широком диапазоне температур. Экспериментальные данные приведены на рис. 1*.

Для анализа времен релаксации τ_L и τ_S , получаемых методом параллельных полей, как показано в работах (^{5, 6}), можно пользоваться формулами теории спин-решеточной релаксации для продольного и поперечного времен релаксации T_1 и T_2 . Температурную зависимость T_1 и T_2 можно объяснить теориями электронной спин-решеточной релаксации для ионов $\text{Cr}(\text{III})$ в жидкостях: Альтшулера — Валиева (^{7, 8}), Мак-Гарви (⁹) и Кивелсона — Аткинса (¹⁰).

В механизме Альтшулера — Валиева спин-решеточная релаксация вызывается внутренними колебаниями комплекса, возмущаемыми броуновским движением окружающих комплекс частиц жидкости.

В работе (¹¹) при учете влияния агармоничности внутренних колебаний комплекса на зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры получена формула

$$T_1^{-1} = \gamma^2 \langle Q_a^2 \rangle \tau_r / (1 + \omega^2 \tau_r^2) \quad (1)$$

и $\langle Q_a^2(T) \rangle$ приведено в виде графической зависимости при $\omega_j = 100, 200, 500 \text{ см}^{-1}$. Здесь γ^2 — некоторый параметр этой теории, ω — значение резонансной частоты, ω_j — частота собственных колебаний комплекса, $\tau_r = \tau_0 e^{E/kT}$ — характеристическое время броуновского вращения комплекса, E — энергетический барьер вращательного движения комплекса.

Мак-Гарви (⁹) предложил иной механизм, который объясняет релаксацию для ионов со спином $S > 1/2$ модуляцией компонент тензора тонкого расщепления D вращательным движением комплекса. Результаты работы (⁹) уточнены Мак-Лечланом (¹²), который показал, что каждая линия является суперпозицией нескольких лоренцевых линий с различными ширинами и интенсивностями, а также ввел некоторую среднюю ширину для составной линии и среднее время спин-решеточной релаксации, которое для спина $S = 3/2$ дается выражением:

$$\langle T_1^{-1} \rangle = \frac{6\Delta^2}{25} (I_1 + 4I_2), \quad (2)$$

где $I_\alpha = 2\tau_r / (1 + \alpha^2 \omega^2 \tau_r^2)$, а $\Delta^2 = 2/3 (D^2 + 2E^2) / \hbar^2$ — шпур квадрата тензора тонкого расщепления.

* На рис. 1 сплошные линии проведены по экспериментальным точкам; пунктирные линии представляют зависимость, рассчитанную в предположении совместного действия релаксационных механизмов Мак-Гарви и Кивелсона — Аткинса; штрих-пунктирная линия на рис. 1, III рассчитана из релаксационного механизма Альтшулера — Валиева.

Из этой формулы видно, что при условии $\omega\tau_r > 1$ (область низких температур) скорость релаксации возрастает с увеличением температуры, а при $\omega\tau_r < 1$ убывает. Такую температурную зависимость T_1^{-1} можно наблюдать для вязких растворов (ветви *a*, *б* для ДФ Сг(III) в диэтилфосфорной кислоте).

Б

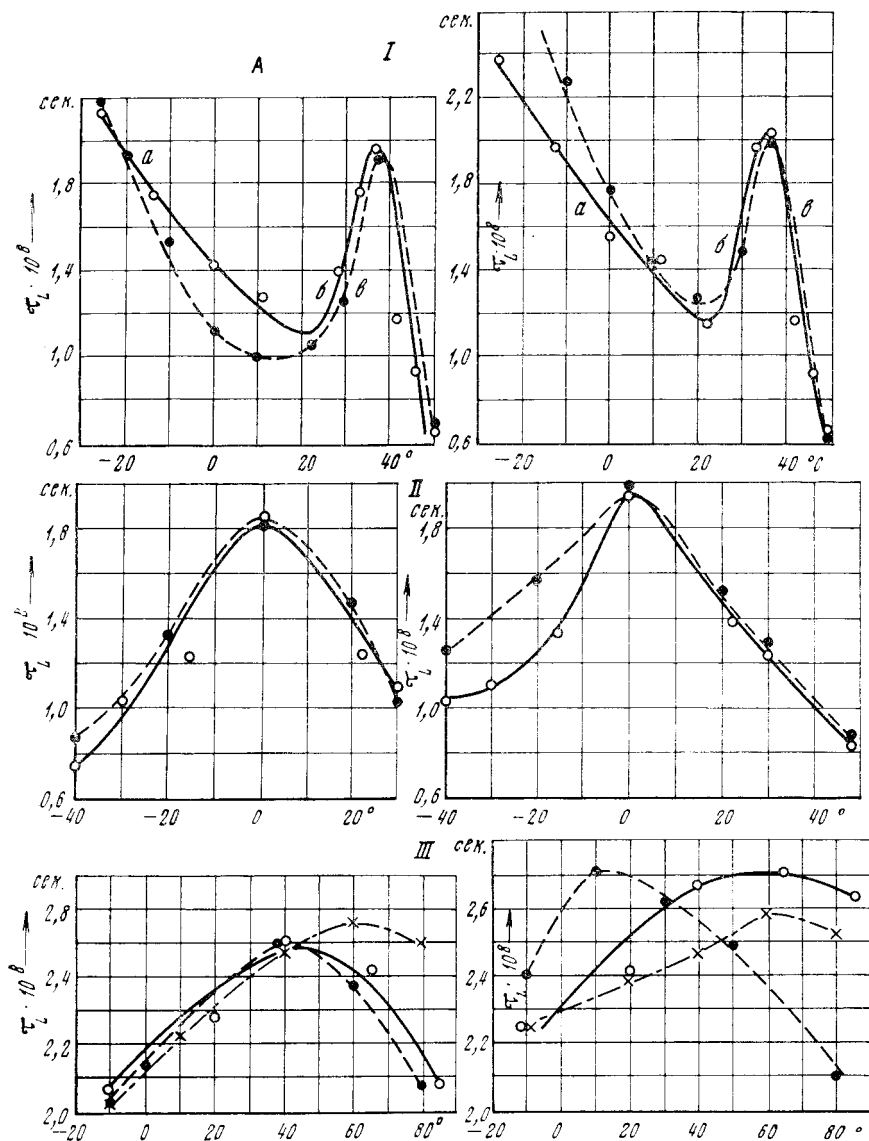


Рис. 1. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации τ_L при $H_0 = 3200$ э (А) и 4400 э (Б) для раствора ДФ Сг(III) в ДФ-кислоте (I), для толуолового раствора ДДФ Сг(III) (II) и для водного раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (III)

Высокотемпературное уменьшение времени спин-решеточной релаксации T_1 можно объяснить спин-вращательным механизмом релаксации Кивелсона — Аткинса. Для молекулы с кубической симметрией в работе Ниберга (¹³) получено выражение для T_1^{-1}

$$T_1^{-1} = 1/9 (\Delta g : \Delta g) \tau_r^{-1}, \quad (3)$$

где $(\Delta g : \Delta g) = 2,0023 - g$ — скалярное внутреннее произведение тензора (g — значение g -тензора данного иона). В этой же работе показано, что формально этот результат можно применять для ионов со спином $S > 1/2$.

Предположим, что в наших растворах релаксация обусловлена совместным действием механизмов Мак-Гарви и Кивелсона — Аткинса. Тогда, пользуясь формулами (2) и (3) и подбирая для каждого вещества значения энергии активации E и параметра τ_0 , которые соответствовали бы наблюдаемому изменению τ_L с температурой при $H_0 = 3200$ э, можно построить теоретические кривые температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации $\tau_L(t^0)$ (рис. 1). Значения постоянной тонкого расщепления D , g -фактора, а также времени корреляции τ_r при $t = 0^\circ \text{C}$, при которых удалось получить наилучшее согласие теоретической кривой с экспериментальной при $H_0 = 3200$ э для растворов ДФ Сг(III) и ДДФ Сг(III), приведены в табл. 1. Различие теоретических и экспериментальных значений g -фактора (табл. 1) можно объяснить тем, что главные значения g -тензора неизвестны и замена $(\Delta g : \Delta g) \rightarrow 3(\Delta g)^2$ не точна. Величина постоянной тонкого расщепления D соответствует по порядку величины значению D в кристаллах ($\sim 0,05 \text{ см}^{-1}$). Для раствора ДФ Сг(III) нами так же, как и в работе (2), получено три различных значения энергии активации, соответствующие трем ветвям на графике температурной зависимости $\tau_L(t^0)$; однако полученные ранее значения энергии активации оказались заниженными и не обеспечивают наблюдаемой скорости изменения τ_L с температурой. Различные значения энергии активации для ДФ комплексов Сг(III) в диэтилфосфорной кислоте можно объяснить струк-

Таблица 1

Значения постоянной тонкого расщепления D , g -фактора и времени корреляции τ_r (при $t = 0^\circ$), использованных для получения теоретических кривых $\tau_L(t^0)$

Вещество	$D, \text{ см}^{-1}$	$\tau_r \cdot 10^{11} \text{ сек}$	$E, \text{ ккал/моль}$	$g_{\text{теор}}$	$g_{\text{эксп}}$
ДФ Сг (III) в ДФ-кислоте	0,047	1,99	5,3;23;27	1,977	$1,973 \pm 0,002$
ДДФ Сг (III) в толуоле	0,048	0,13	6	1,976	$1,970 \pm 0,002$

турными изменениями, происходящими в растворе при нагревании: возникновением полимерных образований при низких температурах и их разрушением при более высоких (14).

Далее, пользуясь теми же значениями параметров, нами построена теоретическая кривая $\tau_L(t^0)$ при $H_0 = 4400$ э. Из приведенных графиков видно, что для растворов ДФ и ДДФ Сг(III) совпадение теоретических и экспериментальных результатов для нового значения постоянного поля H_0 удовлетворительно. Для водного же раствора нитрата хрома при значениях $D = 0,033 \text{ см}^{-1}$, $E = 3 \text{ ккал/моль}$, $g = 1,97$, которые хорошо описывают экспериментальную зависимость $\tau_L(t^0)$ при $H_0 = 3200$ э, наблюдается большое несоответствие в области температур $t > 10^\circ \text{C}$ при $H_0 = 4400$ э. Таким образом, предположение, что релаксация обусловлена совместным действием механизмов Мак-Гарви и Кивелсона — Аткинса, оказавшееся оправданным для растворов ДФ и ДДФ, неверно для водных растворов нитрата хрома.

Нами построена теоретическая кривая $\tau_L(t^0)$ для водного раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, пользуясь формулой (1) из теории Альтшулера — Валиева и следующими значениями основных параметров: $E = 2,5 \text{ ккал/моль}$, $\omega_j = 100 \text{ см}^{-1}$, $\tau_r^{283^\circ \text{K}} = 0,81 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$, $\gamma = 0,065 \text{ см}^{-1}$. Из сопоставления теоретических кривых с экспериментальными при двух различных значениях постоянного поля H_0 можно видеть, что механизмы Альтшулера — Валиева более точно передает температурную зависимость $\tau_L(t^0)$. Это мож-

но объяснить тем, что взаимодействие спина S иона Cr(III) с колебаниями комплекса проявляется при незначительном штарковском расщеплении, что имеет место для высокосимметричных октаэдрических водных комплексов хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Сопоставим полученные нами из анализа температурной зависимости $\tau_L(t^0)$ значения времен корреляции τ_r с вычисленными согласно формулам теории вращательной диффузии Дебая. Для водного раствора нитрата хрома, используя значения радиуса комплекса $r \approx 3 \text{ \AA}$ и вязкости $\eta = 1,005 \text{ спз при } t = 20^\circ \text{ C}$, получим $\tau_r = 2,79 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}$, что значительно превышает наш результат $\tau_r = 0,8 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}$ Возможной причиной этого несоответствия, очевидно, является основной недостаток теории Дебая: коэффициент вращательного трения вычисляется из уравнения Стокса — Эйнштейна для макроскопической сферы в непрерывной среде. При рассмотрении поворотного движения молекул в растворе, где молекулы растворителя и растворенного вещества отличаются незначительно, среднюю нельзя считать непрерывной. Спернол и Виртц⁽¹⁵⁾ ввели параметр микровязкости $f = [6r_p/r + 1/(1 + r_p/r)]^{-1}$, учитывающий дискретность среды (здесь r — радиус молекулы растворенного вещества, r_p — радиус молекулы растворителя). Для водных растворов хрома, используя значение $r_p = 1,38 \text{ \AA}$ и $r \approx 3 \text{ \AA}$, имеем $\tau_r \approx 0,9 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}$, что хорошо согласуется с нашим результатом. К сожалению, мы не располагаем данными о размерах и симметрии молекул диэтилфосфата и диэтилдитиофосфата Cr(III) ; однако для толуолового раствора ДДФ, пользуясь коэффициентом микровязкости, представляется маловероятным получить столь малое значение τ_r (20° C) $\approx 0,13 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}$, которое получено нами. Здесь можно обратиться к результатам работы Стила⁽¹⁶⁾, который показал, что коэффициент трения при вращении определяется угловой симметрией энергии межмолекулярного взаимодействия, и нет непосредственной связи между макроскопической вязкостью и молекулярным вращением. Для молекулы со сферически симметричным потенциалом коэффициент трения вращения равен нулю и вращение определяется только инерционными свойствами, причем нижний предел значения времени корреляции для молекул типа симметричного волчка дается выражением $\tau_r \sim \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{3kT} \right)^{1/2} I^{1/2} \sim 10^{-12} \text{ сек}$ (I — момент инерции данной молекулы). Кивелсон⁽¹⁷⁾ ввел некоторый эмпирический коэффициент $0 \leq K \leq 1$, являющийся мерой анизотропии межмолекулярного потенциала. Значение τ_r в теории Кивелсона определяется формулой $\tau_r = \frac{4\pi K r^3}{3kT} \eta$, где r — гидродинамический радиус молекулы. Эти две работы, являющиеся развитием теории вращательной диффузии с учетом межмолекулярного взаимодействия, позволяющие объяснить короткие времена корреляции, не соответствующие теории Дебая.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Р. Кесселю и Р. М. Юльметьеву за ценные советы и участие в обсуждении результатов.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
14 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Г. Тишков, ЖЭТФ, 36, 1337 (1959). ² П. Г. Тишков, Г. П. Вишневская, ЖЭТФ, 38, 335 (1960). ³ Г. П. Вишневская, А. Ф. Каримова, С. А. Лучкина, Теоретич. и эксп. хим., 6, 128 (1970). ⁴ Г. П. Вишневская, А. Ф. Каримова и др., Там же, 6, 657 (1970). ⁵ И. С. Донская, А. Р. Кессель, Укр. физ. журн., 14, 305 (1969). ⁶ Д. Ж. Пейк, Парамагнитный резонанс, М., 1965. ⁷ С. А. Альтшулер, К. А. Валиев, ЖЭТФ, 35, 947 (1958). ⁸ К. А. Валиев, М. М. Зарипов, ЖЭТФ, 41, 758 (1961). ⁹ В. McGarvey, J. Phys. Chem., 61, 1232 (1957). ¹⁰ Р. W. Atkins, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 44, 169 (1966). ¹¹ М. М. Зарипов, Оптика и спектроскопия, 18, 245 (1965). ¹² A. D. McLachlan, Proc. Roy. Soc., 280, 271 (1964). ¹³ G. Nyberg, Mol. Phys., 12, 68 (1967). ¹⁴ Ван Везер, Фосфор и его соединения, ИЛ, 1962. ¹⁵ A. Spornol, K. Wirtz, Zs. Naturforsch., 8a, 522 (1953). ¹⁶ W. A. Steel, J. Chem. Phys., 38, 2404 (1963). ¹⁷ D. Kivelson, J. Chem. Phys., 49, 3380 (1968).