

УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ФИЛИППОВ, И. С. ДОНСКАЯ, член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ

Э.П.Р. В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ВАНАДИЛА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В предыдущих сообщениях ^(1, 2) нами изложены результаты исследований методом э.п.р. водных растворов солей меди, марганца и хрома при высоком давлении.

В данной работе экспериментально изучена барометрическая зависимость спектров э.п.р. водных, водноакетоновых и водноглицериновых растворов хлорида ванадила различной концентрации ($0,01$ — $6,6 M$) при давлении до 6 кат. и при комнатной температуре.

Растворы солей ванадила были исследованы ранее различными методами э.п.р. ⁽³⁻⁶⁾.

В области концентраций $6,64 M$ VO^{2+} в воде нами наблюдалось лишь небольшое сужение линии э.п.р. с давлением. Концентрационная зависимость ширины линий э.п.р. в этой области также незначительная (рис. 1). Эти результаты подтверждают наличие сильных обменных взаимодействий в данной области концентраций ⁽³⁾. При дальнейшем разведении от 4 до $2 M$ линия э.п.р. значительно уширяется, а с концентрации $\sim 2,5 M$ начинается разрешение с.т.с. (рис. 1, 2), что свидетельствует об ослаблении обменных взаимодействий с разведением. С повышением давления полная ширина линий э.п.р. в этой области концентрации уменьшается особенно сильно, а начавшееся разрешение с.т.с. «стирается» давлением (рис. 1, 2).

Для водноакетонового раствора концентрации $3 M$ наблюдается самая узкая линия э.п.р. (210 э) по сравнению с другими исследуемыми растворами той же концентрации. С дальнейшим разбавлением раствора до $\sim 2 M$ линия э.п.р. значительно уширяется (до 357 э), а с концентрации $\sim 1,8 M$ начинает разрешаться с.т.с. Однако при наложении давления в 6 кат. уменьшение ширины линии для раствора концентрации $3 M$ составляет ~ 7 э, а для раствора концентрации $2 M$ ~ 12 э (рис. 1).

Водноглицериновый раствор концентрации $3 M$ имеет максимальную ширину линии э.п.р. (422 э) при $P=1$ ат. и наибольшее сужение с давлением в 6 кат. ~ 71 э (рис. 1). Ширина обменносуженной линии э.п.р. в растворах как и при сильном обмене, так и для случая, когда появляется влияние теплового движения на обменные взаимодействия, описывается теорией ⁽⁷⁾. Согласно ⁽⁷⁾, вклад в ширину линии T_2^{-1} от различных (диполь-дипольного, анизотропного, сверхтонкого и зеemanовского) взаимодействий пропорционален $E_n \sigma^2$ ($n=0, 1, 2$), где σ^2 — характеристический параметр данного взаимодействия, а E_n принимает следующие значения:

при быстром тепловом движении

$$E_n = K \frac{1}{1+n^2 \omega_0^2 K^2}; \quad K = \frac{\tau_c}{1+\omega_e^2 \tau_c \tau_1}, \quad \tau_c^{-1} \gg \sigma,$$

и при медленном тепловом движении

$$E_n = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \omega_e^{-1} \exp\left(-\frac{n^2 \omega_0^2}{2 \omega_e^2}\right), \quad \tau_c^{-1} \ll \sigma.$$

Здесь τ_1 — корреляционное время обменного взаимодействия; τ_c — характеристическое время теплового движения; ω_e — обменная частота. Зависимость T_2 от давления содержитя в K через зависимость τ_c и τ_1 от вязкости $\eta(P)$, а также ω_e и σ^2 для вклада от дипольного взаимодействия через $N(P)$, так как содержание парамагнитных комплексов в единице обмена $N(P)$ будет возрастать при уменьшении объема $V(P)$, τ_1 связано с трансляционным движением в растворе и пропорционально $\eta(P)$, τ_1 обязано в основном вращательному движению.

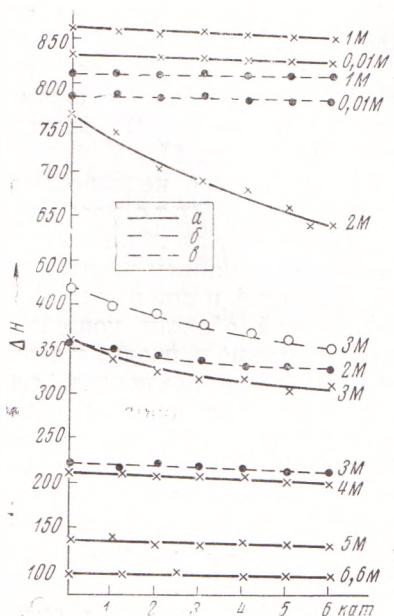


Рис. 1

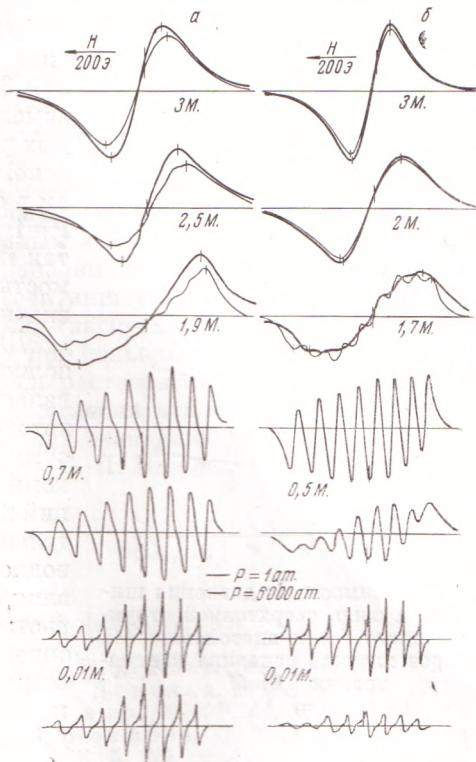


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость от давления ширины линий э.п.р. водного (а), водоацетонового (б) и водноглицеринового (в) растворов хлорида ванадила. Цифры у кривых концентрация растворов

Рис. 2. Влияние давления на спектры э.п.р. водного (а) и водноацетонового (б) растворов хлорида ванадила

При высоких концентрациях ($6,5-4\text{ M}$) влияние теплового движения несущественно ⁽⁷⁾ и незначительное сужение линии э.п.р. под давлением можно объяснить только изменением ω_e , зависящим от концентрации. При промежуточных концентрациях ($4-2\text{ M}$) из-за ослабления обменных взаимодействий ширина линии обусловлена совместным действием обмена и теплового движения и оценивается соотношением $T_2^{-1} \sim \sigma^2 / \tau_1 \omega_e^2$. Так как $\tau_1 \sim \eta(P)$, ожидается заметное сужение линии при увеличении вязкости под давлением. Однако экспериментально наблюдаемое сужение линии э.п.р. оказалось существенно зависящим от природы растворителя и только качественно согласуется с изменением макривязкости (табл. 1).

Из данных табл. 1 можно заключить, что имеет место существенное количественное несогласие величины сужения линия э.п.р. и увеличения вязкости с ростом давления. По-видимому, в исследуемых растворах VO^{2+} су-

ществуют некоторые дополнительные факторы, влияющие на обменные взаимодействия.

Известно, что обмен в растворах ванадила осуществлялся в ассоциатах (⁹), поэтому энергия сольватации и строение сольватной оболочки существенно сказывается на величине обменных взаимодействий. Возможно, на сольватную оболочку влияет изменение диэлектрической постоянной ϵ с давлением (⁸).

В ацетоне энергия сольватации ниже, чем в водном растворе, что способствует возникновению обменных пар и ассоциатов и усилению обменно-го взаимодействия (⁵). Поэтому влияние давления на ширину линии э.п.р. ванадила в ацетоновом растворе концентрации 3 M значительно слабее, чем в эквивимолярных водных и водноглицериновых растворах. Между тем полностью не ясно, почему сужение линии с давлением в области концентрации 2 M, где при $P=1$ ат. обмен значительно ослаблен, так невелико, в то время как сжимаемость ацетона и увеличение вязкости значительны (см. табл. 1).

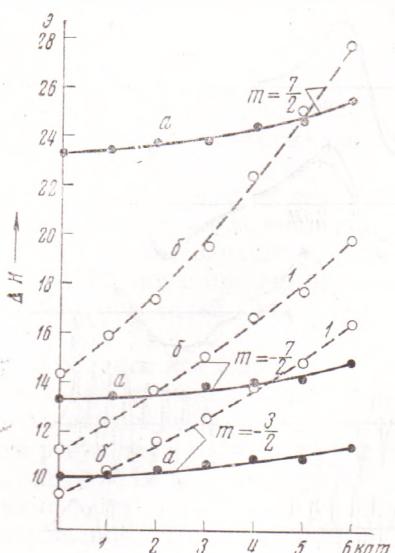


Рис. 3. Зависимость от давления ширины линий э.п.р. сверхтонкой структуры водного (a) и ацетонового (б) растворов хлорида ванадила концентрации 0,01 M

Для концентраций с неполнотой и полностью разрешенной с.т.с. рассматривалась полная ширина линии, изменение которой связано с влиянием давления на сумму констант с.т.с. и ширину крайних компонент. В этой области концентраций высокое давление приводит к значительному уширению компонент с.т.с. водноацетоновых растворов и слабо влияет на ширину линий с.т.с. водных растворов (рис. 2). Ширину линии здесь определяет (¹⁰) диполь-дипольный вклад, возрастающий с ростом вязкости $\eta(P)$, и вклад от обменных взаимодействий T_2^{-1} обм $\sim 1/\tau_1 \sim 1/\eta(P)$ (¹¹).

Для разбавленных растворов концентрации 0,01 M рассматривалась ширина индивидуальных компонент с.т.с. (рис. 3). При этой концентрации VO_2^{+} определено влияние давления на параметры спинового гамильтониана.

Таблица 1

Экспериментальные значения ширины линий э.п.р. в растворах VOCl_2 для концентрации 3 M при атмосферном давлении (ΔH_0) и при давлении 6000 ат. (ΔH_P), отношение $\Delta H_P/\Delta H_0$ и относительное изменение объемов V_P/V_0 и вязкостей η_P/η_0 (⁸) для чистых растворителей при указанных давлениях

Растворитель	$t=25^\circ$			V_P/V_0	$t=30^\circ$ η_P/η_0
	ΔH_0 (э.)	ΔH_P (э.)	$\Delta H_P/\Delta H_0$		
Глицерин	422	351	0,83	0,91 ($t=30^\circ$)	25,1
Вода	362	305	0,84	0,86 ($t=25^\circ$)	1,6
Ацетон	218	210	0,96	0,82 ($t=20^\circ$)	6,6

на. Высокое давление (6 кат.) вызывает уменьшение суммы констант с.т.с. от $\Sigma a_0 = (818 \pm 3)$ э до $\Sigma a_P = (807 \pm 3)$ э для водного раствора и от $\Sigma a_0 = (770 \pm 3)$ э до $\Sigma a_P = (762 \pm 3)$ э для ацетонового раствора. Кроме того, имеет место слабое увеличение g -фактора с давлением от $g_0 = 1,962 \pm 0,001$

до $g_p=1,964 \pm 0,001$ для воды и от $g_0=1,969 \pm 0,001$ до $g_p=1,971 \pm 0,001$ для ацетона. Здесь a_0 и g_0 — при атмосферном давлении и a_p и g_p — при давлении в 6 кат.

В водноглицериновых растворах VO^{2+} концентраций меньших 3 М при комнатной температуре наблюдается анизотропный спектр со следующими параметрами спинового гамильтонiana: $\sim a_{\parallel}=188,6$ э, $g_{\parallel}=1,931$ и $g_{\perp}=1,996$. При наложении высокого давления (6 кат.) на раствор 0,5 М разрешение с.т.с. улучшается и при комнатной температуре спектр э.п.р. характеризуется несколько отличными параметрами $a_{\parallel}=203$ и $a_{\perp}=79$ э, $g_{\parallel}=1,922$ и $g_{\perp}=1,991$, которые близки к параметрам для застеклованных водноглицериновых растворов при обычном давлении $a_{\parallel}=201,5$ и $a_{\perp}=76$ э, $g_{\parallel}=1,927$ и $g_{\perp}=1,986$.

В заключение отметим, что проведенные нами расчеты по формулам (12) показали, что изменение параметра ширины α под давлением не описывается теоретически рассчитанной зависимостью $\alpha'(P)+\alpha''(P)$. Можно предположить, что учет возрастания разности $(g_{\parallel}-g_{\perp})$ и $(a_{\parallel}-a_{\perp})$ под давлением улучшит результаты вычислений. Однако изменения параметров анизотропии в ацетоновом и водном растворах под давлением, вероятно, по порядку величины соответствуют приведенным здесь данным для водноглицеринового раствора и, как показывают дополнительные расчеты, не могут объяснить полученное расхождение рассчитанных и экспериментальных ширин линий с.т.с. Аналогичное расхождение экспериментальных и теоретических кривых для вкладов в ширину α , β , при больших значениях η/T для растворов ацетилацетоната ванадила в ряде растворителей отмечено в работе (13). Предполагаемой причиной этого несогласия является некорректность теории ширины линии э.п.р. при больших значениях вязкости.

Авторы выражают благодарность Г. П. Вишневской за обсуждение результатов работы.

Казанский физико-технический институт
Академии наук ССР

Поступило
9 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Филиппов, И. С. Донскаяя, Б. М. Козырев, ДАН, 202, 1138 (1972); 205, 138 (1972). ² А. И. Филиппов, И. С. Донскаяя, ЖФХ, 47, в. 5, 1271 (1973).
³ Н. С. Гарифьянов, Б. М. Козырев и др., ЖЭТФ, 41, 1076 (1961); 42, 1145 (1962). ⁴ Г. П. Вишневская, Б. М. Козырев, П. Г. Тишков, ДАН, 152, № 3 (1963). ⁵ Г. П. Вишневская, ЖСХ, 5, 779 (1964). ⁶ Р. И. Замараев, А. Т. Никитаев, ДАН, 188, 1084 (1969). ⁷ Р. Х. Тимеров, ДАН, 142, 870 (1962).
⁸ П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, М., 1935. ⁹ А. И. Ривкинд, А. П. Кузнецова, ДАН, 164, 860 (1965). ¹⁰ О. А. Анисимов, А. Т. Никитаев и др., Теоретич. и эксп. хим., 7, 682 (1971). ¹¹ D. Kivelson, J. Chem. Phys., 49, 3380 (1968). ¹² R. Wilson, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 44, 154 (1966).
¹³ J. Hwang, O. Kivelson, W. Plachy, J. Chem. Phys., 58, 1753 (1973).