

УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ФИЛИПОВ, 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, водноацетоновых и водноглицериновых растворов хлорида ванадила различной концентрации (0,01—6,6 М) 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 М 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 М линия э.п.р. значительно уширяется, а с концентрации ~2,5 М 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 водноацетонового раствора концентрации 3М наблюдается самая узкая линия э.п.р. (210 э) по сравнению с другими исследуемыми растворами той же концентрации. С дальнейшим разбавлением раствора до ~2 М линия э.п.р. значительно уширяется (до 357 э), а с концентрации ~1,8 М начинает разрешаться с.т.с. Однако при наложении давления в 6 кат. уменьшение ширины линии для раствора концентрации 3 М составляет ~7 э, а для раствора концентрации 2М ~12 э (рис. 1).

Водноглицериновый раствор концентрации 3М 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 зеемановского) 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 содержится 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 связано в основном вращательному движению.

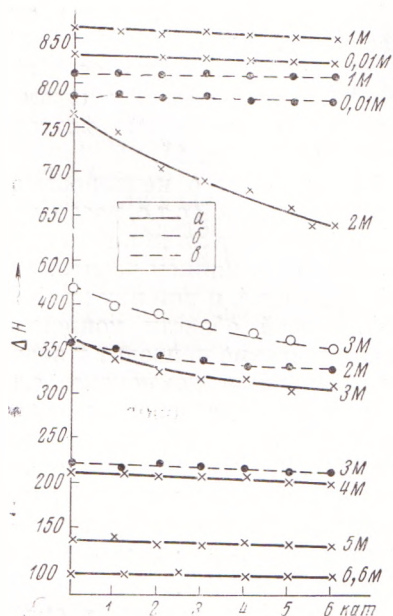


Рис. 1

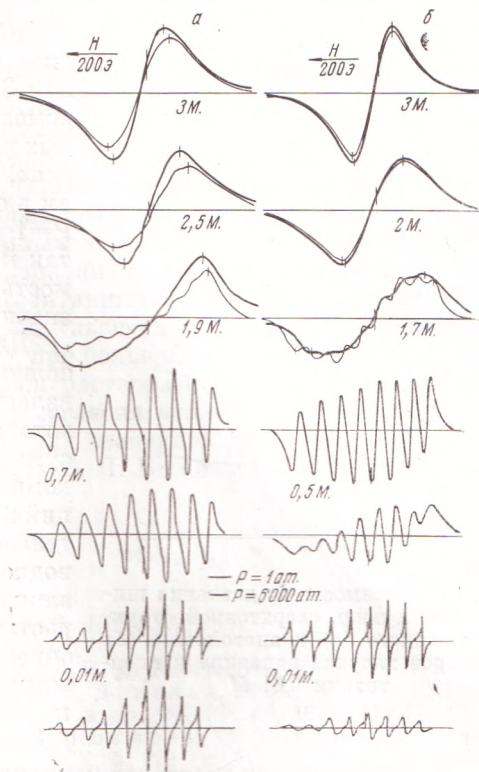


Рис. 2

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

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

При высоких концентрациях (6,5–4 М) влияние теплового движения незначительно (⁷) и незначительное сужение линии э.п.р. под давлением можно объяснить только изменением ω_e , зависящим от концентрации. При промежуточных концентрациях (4–2 М) 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 макровязкости (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 обменного взаимодействия ⁽⁵⁾. Поэтому влияние давления на ширину линии э.п.р. ванадила в ацетоновом растворе концентрации 3 М значительно слабее, чем в эквимольных водных и водноглицериновых растворах. Между тем полностью не ясно, почему сужение линии с давлением в области концентрации 2 М, где при $P=1$ ат. обмен значительно ослаблен, так невелико, в то время как сжимаемость ацетона и увеличение вязкости значительны (см. табл. 1).

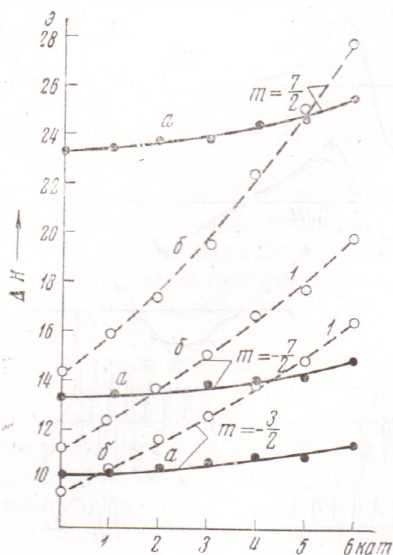


Рис. 3. Зависимость от давления ширины линий э.п.р. сверхтонкой структуры водного (а) и ацетонового (б) растворов хлорида ванадила концентрации 0,01 М

Для концентрации с неполностью 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 $T_2^{-1} \sim 1/\tau_1 \sim 1/\eta(P)$ ⁽¹¹⁾.

Для разбавленных растворов концентрации 0,01 М 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 М 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 $g_P=1,964\pm0,001$ для воды и от $g_0=1,969\pm0,001$ до $g_P=1,971\pm0,001$ 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 гамильтониана: $\sim a_{\parallel}=188,6$ и $a_{\perp}=82$ 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 ширины 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 СССР

Поступило
9 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Филиппов, И. С. Донская, Б. М. Козырев, ДАН, 202, 1138 (1972); 205, 138 (1972). ² А. И. Филиппов, И. С. Донская, 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. Замаараев, А. Т. Никитаев, ДАН, 188, 1084 (1969). ⁷ Р. Х. Тиммеров, 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).