

## ПАРАМАГНИТНАЯ АБСОРБЦИЯ В РАСТВОРАХ ПРИ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Е. Завойский

### 1. Введение

Гортер [1-6] показал, что наложение на парамагнетик постоянного магнитного поля, параллельного осциллирующему полю, меняет величину потерь и коэффициент при мнимой части магнитной восприимчивости может быть найден по уравнению

$$\chi'' = \frac{\chi_0 F \nu \rho}{1 + \nu^2 \rho^2}, \quad (1)$$

где  $\chi_0$  — статическая магнитная восприимчивость,  $\rho$  — время спин-решеточного взаимодействия,  $\nu$  — частота осциллирующего поля,  $F = aH^2/(b + aH^2)$ ,  $a$  и  $b$  — константы.

Термодинамическая теория Казимира и дю-Пре, как известно, приводит тоже к уравнению (1), давая простое толкование отношению  $b/a$  как квадрату внутреннего поля.

В уравнении (1) величина  $\rho$  есть функция напряженности  $H$ , известная для весьма ограниченного круга веществ, главным образом квасцов и некоторых солей марганца.

В 1940 г. Тейниссен и Гортер [5] сделали неудачную попытку обнаружить парамагнитную релаксацию в растворах при комнатной температуре. Ими был исследован водный раствор сернокислого марганца концентрацией 3,15 моль/л. Этот раствор не дал никаких признаков подавления восприимчивости постоянным магнитным полем. При охлаждении его до 263° К твердая эвтектика показала наличие нормального эффекта подавления. Тейниссен и Гортер объяснили результаты своих экспериментов влиянием неправильных внутренних полей вокруг магнитных ионов раствора на величины  $\rho$  и  $F$ . По их мнению, в растворах  $\rho$  очень мало или  $F$  велико, но, возможно, растворение вообще как-то сильно изменяет  $\rho$  и  $F$  по сравнению с твердой солью.

Нам удалось показать, что отрицательный результат измерений Тейниссена и Гортера объясняется двумя основными причинами: 1) малым значением частоты осциллирующего поля  $\nu = 1,67 \cdot 10^6$  герц их установки, 2) неудачно выбранной концентрацией раствора. Действительно, для растворов область дисперсии смещается в сторону коротких волн, и, кроме того, концентрированные растворы сернокислого марганца имеют слабую зависимость абсорбции от постоянного магнитного поля, в то время как сильно разведенные растворы обладают значительным поглощением на один магнитный ион. Этот факт сам по себе крайне интересен с точки зрения теории растворов.

Не обсуждая вопроса о применимости к растворам теории Казимира и дю-Пре, можно допустить справедливость для них уравнения (1). Действительно, теория Казимира и дю-Пре придала простой физический смысл функции  $F$  и показала независимость  $b/a$  от  $H$ . Но последнее не может казаться обязательно справедливым для растворов. Наши измерения пока не дают ответа на вопрос о постоянстве внутреннего поля при внешних полях, а поэтому не могут служить аргументом в пользу этой теории. Ниже мы

используем уравнение (1), что находит оправдание как в общей теории дисперсии Дебая, так и в экспериментах Гортера по парамагнитной релаксации.

## 2. Метод измерений

Калориметрический способ измерения потерь не является пригодным для растворов с хорошей электропроводностью, поэтому был использован чисто электрический метод, принципиальное описание которого дано в прежней работе<sup>1</sup>. Масса исследуемых растворов не превышала 0,1 г. Растворы запаивались в герметические ампулы из тонкого целлулоида и заполняли весь внутренний объем измерительной катушки генератора.

Так как методика измерений не позволяла непосредственно находить абсолютные значения абсорбции, что было нужно для вычисления времени релаксации  $\rho$ , то установка градуировалась по абсорбции хлористого или сернокислого марганца, для которых дисперсия считалась известной по данным Тейниссена и Гортера [5] и Старра [7].

Метод градуировки состоял в следующем: при двух частотах генератора  $\nu$  и  $\nu'$  производились серии измерений абсорбции для растворов и одновременно для препарата четырехводного хлористого или четырехводного сернокислого марганца. Так как чувствительность установки меняется при переходе от частоты  $\nu$  к  $\nu'$ , но дисперсия этих веществ хорошо известна, то измеренные абсорбции растворов могут быть приведены к одинаковым единицам измерений путем элементарного пересчета.

Обозначим через  $Q_\nu$  и  $Q_{\nu'}$  величины абсорбции стандартного вещества, например хлористого марганца, при частотах  $\nu$  и  $\nu'$  в постоянном поле  $H$ , выраженные в относительных единицах для каждой частоты, а через  $q_\nu$  и  $q_{\nu'}$  — абсорбции изучаемого вещества, при тех же условиях. На основании уравнения (1) имеем:

$$\begin{aligned} Q_\nu &= B \frac{F\nu^2\rho}{1+\nu^2\rho^2} h^2, \\ Q_{\nu'} &= B' \frac{F\nu'^2\rho}{1+\nu'^2\rho^2} h'^2, \\ &= B \frac{F_1\nu^2\rho_1}{1+\nu^2\rho_1^2} h^2, \\ q_{\nu'} &= B' \frac{F_1\nu'^2\rho_1}{1+\nu'^2\rho_1^2} h'^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $B$  и  $B'$  — некоторые коэффициенты, зависящие от чувствительности установки к ваттной нагрузке генератора, массы препаратов и температуры,  $h$  и  $h'$  — амплитуды напряженности высокочастотных полей при частотах  $\nu$  и  $\nu'$ ,  $\rho$  и  $\rho_1$  — времена релаксации стандартного и изучаемого вещества,  $F$  и  $F_1$  — функции от  $H$  для этих веществ.

Из последних уравнений имеем:

$$\begin{aligned} \frac{Q_\nu}{Q_{\nu'}} &= \frac{Bh^2}{B'h'^2} \frac{\nu^2}{\nu'^2} \beta, \\ \frac{q_\nu}{q_{\nu'}} &= \frac{Bh^2}{B'h'^2} \frac{\nu^2(1+\nu'^2\rho_1^2)}{\nu'^2(1+\nu^2\rho_1^2)}, \end{aligned}$$

где

$$\beta = \frac{1+\nu'^2\rho^2}{1+\nu^2\rho^2}.$$

<sup>1</sup> Альтшулер, Завойский, Козырев. ЖЭТФ, 14, 407, 1944.

Эти уравнения дают

$$\frac{1 + \nu^2 \rho_1^2}{1 + \nu^2 \rho_1'^2} = \beta \frac{q_\nu Q_{\nu'}}{q_{\nu'} Q_\nu}$$

и

$$\rho_1 = \sqrt{\frac{\gamma - 1}{\nu^2 - \gamma \nu^2}}, \quad (3)$$

где

$$\gamma = \beta \frac{q_\nu Q_{\nu'}}{q_{\nu'} Q_\nu}.$$

В уравнении (3) все величины в правой части известны и  $\rho_1$  может быть вычислено.

Аналогично приведенному здесь расчету может быть найдено отношение  $b/a$  в уравнении для  $F$ . Действительно, при данной частоте осциллирующего поля, но для двух разных магнитных полей  $H$  и  $H'$ , находим

$$\frac{q_H}{q_{H'}} = \frac{F_H \rho_H (1 + \nu^2 \rho_{H'}^2)}{F_{H'} \rho_{H'} (1 + \nu^2 \rho_H^2)},$$

где  $q_H$ ,  $q_{H'}$ ,  $F_H$ ,  $F_{H'}$ ,  $\rho_H$ ,  $\rho_{H'}$  — значения  $q$ ,  $F$  и  $\rho$  изучаемого вещества для полей  $H$  и  $H'$ .

Вводя обозначение

$$\eta = \frac{q_H \rho_{H'} (1 + \nu^2 \rho_H^2)}{q_{H'} \rho_H (1 + \nu^2 \rho_{H'}^2)}$$

и раскрывая  $F$ , получаем

$$\frac{b}{a} = \frac{H'^2 (1 - \eta)}{\eta \left( \frac{H'}{H} \right)^2 - 1}.$$

Последнее уравнение позволяет вычислить величину внутреннего поля, если известна зависимость времени релаксации от напряженности магнитного поля.

Но эта зависимость должна быть изучена точно, так как небольшая погрешность в  $\rho$  сильно повлияет на результат вычислений. В настоящий момент наша аппаратура требовала градуировки величины абсорбции по какому-либо веществу, принятому за стандарт, что могло приводить к дополнительным систематическим ошибкам и тем самым не гарантировало правильности вычислений внутреннего поля. Поэтому мы ограничились ниже нахождением только времени релаксации и оценкой порядка величины  $b/a$ .

### 3. Результаты измерений и обсуждение их

На рис. 1 и 2 изображены зависимости отношений  $\chi''$  к значениям  $\chi_m''$  в максимуме, выраженные в процентах. Кривые 1 и 2 рис. 1 относятся к твердому азотнокислому марганцу при волнах 27,0 и 56,5 м<sup>2</sup>, кривые 3 и 4 — к его водному раствору с концентрацией  $c = 0,364$  г/см при волнах 28,0 и 56,5 м и кривая 5 отвечает водному раствору той же соли, но с концентрацией 0,13 г/см<sup>3</sup> при длине волны 28,0 м. Кривые 1 и 2 рис. 2 получены для одного раствора сернокислого марганца с концентрацией 0,249 г/см<sup>3</sup> при волнах, соответственно, 27,0 и 40,0 м. Характер всех кривых для растворов напоминает типичные зависимости для твердых солей. Вследствие относительности единиц измерений эти данные не могут послужить для вычисления времени релаксации.

<sup>2</sup> Парамагнитная релаксация в твердой соли азотнокислого марганца была недавно открыта Б. М. Козыревым.