

Д О К Л А Д Ы

АКАДЕМИИ НАУК СССР

1972

т. 202, № 5

A. I. Filippov, I. S. Donskaya and B. M. Kozyrev
"Effect of High Pressure on the g Factor and
EPR Line Width of an Aqueous Solution of Copper
Nitrate," Dokl. Akad. Nauk SSSR, 202, 1138-9
(1972)

NOV 16 1973

УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

A. I. FILIPPOV, I. S. DONSKAYA
А. И. ФИЛИПОВ, И. С. ДОНСКАЯ

член-корреспондент АН СССР Б. М. КОЗЫРЕВ

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА g -ФАКТОР И ШИРИНУ ЛИНИИ Э. П. Р. ВОДНОГО РАСТВОРА НИТРАТА МЕДИ

Известно лишь несколько (¹⁻³) работ по выяснению влияния внешнего давления на характер спектров э.п.р. в жидких системах.

В данной работе сообщается о влиянии высокого гидростатического давления (до 500 кГ/см²) на g -фактор и ширину линии ΔH водного раствора нитрата меди. Измерения проводились при комнатной температуре (23° С) на радиоспектрометре РЭ-1301, оборудованном специально сконструированной приставкой, измерительной ячейкой в которой является спираль, а высокочастотная модуляция введена внутрь сосуда высокого давления витком, огибающим спираль. При изучении зависимости ширины линии э.п.р. водного раствора нитрата меди мы исходили из предварительно полученной концентрационной зависимости $\Delta H(M)$:

M , мол/л	5	4	3	2	1	0,5	0,25	0,12	0,06	0,03
ΔH , э	86	86	90	98	128	136	140	142	142	142

При изменении концентрации от 4 до 0,5 M наблюдается значительное уширение линии, а в областях $M > 4$ и $M < 0,5$ ΔH почти не зависит от M .

Для исследования под давлением были выбраны три концентрации: $M = 0,12$; 1; 4 (см. рис. 1), причем резкая зависимость от давления до $\sim 5 \cdot 10^3$ кГ/см² наблюдалась только при $M = 1$. Для всех изученных концентраций отмечено незначительное уменьшение g -фактора от 2,195 при $P = 1$ кГ/см² до 2,188 при $P = 5000$ кГ/см². Из сопоставления значений $\Delta H(P)$ для различных концентраций с исследованной Г. П. Вишневецкой (⁴) зависимостью ширины линии водного раствора нитрата меди и температуры $\Delta H(T)$ виден аналогичный ход изменений. Можно предположить, что зависимость ширины $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ от давления в основном определяется спин-спиновым обменным взаимодействием.

Влияние возрастающего давления на уменьшение ширины линии, обусловленной спиновым обменом $\sum J_{i,j} S_i S_j$ ($J_{i,j}$ — обменный интеграл) можно понять, используя результаты работы (⁵). Движение молекул в жидкости может быть охарактеризовано временем $\tau_1 = \pi \eta \lambda^3 / KT$, в течение которого частицы находятся друг от друга в пределах эффективного радиуса взаимодействия R , и временем между столкновениями молекул $\tau_2 = 750 \eta / RTM$ (λ — длина свободного пробега молекул). При условии $\tau_1 / \tau_2 \ll 1$ и $J^2 \tau_1^2 \gg 1$ ширина линии пропорциональна $1 / \tau_2 \sim RM / \eta$, т. е. ширина линии должна уменьшаться с ростом давления, которое вызывает увеличение вязкости и концентрации. Пользуясь данными о сжимаемости воды и изменении вязкости под давлением (⁶), мы построили теоретическое отношение ширины при различных давлениях $P(\Delta H_P)$ к ширине при атмосферном давлении (ΔH_c) для $M = 1$ (см. рис. 2).

Согласие теории и эксперимента можно считать удовлетворительным, если учесть, что причины влияния давления на растворы чрезвычайно сложны. Для объяснения ряда экспериментов приходится предположить сжимаемость и деформацию самих молекул. При высокой концентрации и