

# 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 (<sup>1-3</sup>) 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/см<sup>2</sup>) на  $g$ -фактор и ширину линии  $\Delta H$  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 предварительного полученной концентрационной зависимости  $\Delta H(M)$ :

|                |    |    |    |    |     |     |      |      |      |      |
|----------------|----|----|----|----|-----|-----|------|------|------|------|
| $M$ , мол/л    | 5  | 4  | 3  | 2  | 1   | 0,5 | 0,25 | 0,12 | 0,06 | 0,03 |
| $\Delta H$ , 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  $M < 0,5$   $\Delta H$  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/см<sup>2</sup> наблюдалась только при  $M = 1$ . Для всех изученных концентраций отмечено незначительное уменьшение  $g$ -фактора от 2,195 при  $P = 1$  кГ/см<sup>2</sup> до 2,188 при  $P = 5000$  кГ/см<sup>2</sup>. Из сопоставления значений  $\Delta H(P)$  для различных концентраций с исследованной Г. П. Вишневской (<sup>4</sup>) 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 (<sup>5</sup>). 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  $\tau_2 = 750 \eta / RTM$  ( $\lambda$  — 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 (<sup>6</sup>), мы построили теоретическое отношение ширины при различных давлениях  $P(\Delta H_P)$  к ширине при атмосферном давлении ( $\Delta H_c$ ) 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