

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

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. Вишневской (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

большой вязкости $\omega_e^2 \tau_1^2 \gg 1$ (ω_e — частота обменного взаимодействия), где выражение для ширины линии в растворах сводится к результату для твердых тел и влияние обмена учитывается корреляционной функцией $e^{-\omega_e^2/2\omega_e^2}$ (ω_0 — резонансная частота), т. е. при условии $\omega_e^2 \tau_1^2 \gg 1$ ширина линии не зависит от вязкости (давления); очевидно, это имеет место для зависимости $\Delta H(P)$ при $M \geq 4$. Изменение ширины с давлением при

$M = 0,12$ невелико ($\Delta H_0 - \Delta H_P \approx \approx 3\text{э}$), причем, как видно из концентрационной зависимости, здесь роль обменных взаимодействий мала. Для такой концентрации ширину линии можно объяснить

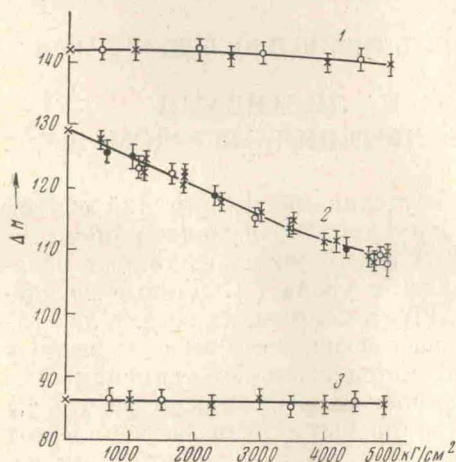


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость ширины линии водного раствора нитрата меди от давления. 1 — 0,12 М; 2 — 1 М; 3 — 4 М

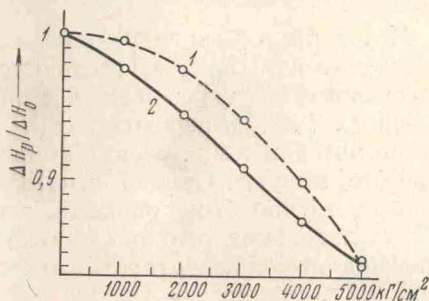


Рис. 2

Рис. 2. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимость $\Delta H_P/\Delta H_0$ ширины линий э.п.р. водного раствора нитрата меди ($M = 1$) от давления

совместным действием механизмов релаксации Кивелсона — Аткинса (7)

$$\Delta H = \frac{0,234 \cdot 10^{-24}}{r^3} (\Delta g_{\parallel}^2 + 2\Delta g_{\perp}^2) \frac{I}{\eta}$$

и Кивелсона — Мак-Коннела (5)

$$\Delta H = (a_1 + a_2 m_I + a_2 m_I^2) \sim \eta/T,$$

где $\Delta g_{\alpha} = 2,0023 - g_{\alpha}$; g_{\parallel} и g_{\perp} — главные значения g -тензора, m_I — проекция ядерного квантового числа, a_1, a_2, a_3 — параметры, зависящие от анизотропии зеемановского и сверхтонкого взаимодействий и корреляционно-го времени вращательного броуновского движения комплекса

$$\tau_r = \frac{4}{3} \frac{\pi \eta r^3}{T} \sim \eta/T \quad (r - \text{радиус комплекса}),$$

наблюдавшийся нами слабый эффект можно объяснить тем, что при увеличении давления возрастает вязкость раствора; кроме того, анизотропные параметры э.п.р. также могут изменяться с давлением, если допустить, что последнее способно вызывать деформацию комплекса.

Аналогичные измерения проведены нами в растворах ряда других ионов; полученные результаты будут обсуждены в другом сообщении.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 VIII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Edelstein, A. Kwok, A. H. Maki, J. Chem. Phys., 41, 179, 3473 (1964).
² А. И. Филиппов, Л. А. Былинская и др., ДАН, 198, № 5 (1971). ³ А. И. Филиппов, Ю. В. Яблоков, Приборы и техн. экп., № 6 (1971). ⁴ Г. П. Вишневецкая, Теоретич. и экп. хим., 6, № 5, 698 (1970). ⁵ D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094 (1960). ⁶ П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, 1935.
⁷ P. W. Atkins, D. Kivelson, J. Chem. Phys., 44, 169 (1966).

Академик АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКИЙ, Э. Д. РОМАНЕНКО, Л. И. БУДАРИН

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА ЛИГАНДАМИ В ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТЕ ЛЮТЕЦИЯ МЕТОДОМ Я.М.Р.

Метод я.м.р. был использован при изучении многих реакций обмена лигандов в комплексных соединениях. Этим методом изучался обмен этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЕДТА) в комплексах некоторых непереходных (¹, ²), *d*-переходных (³) металлов и урана (⁴). Данные по изучению методом я.м.р. реакций обмена ЕДТА в комплексах р.з.э. в литературе отсутствуют. Однако, основываясь на имеющихся немногочисленных работах, можно было ожидать, что этот метод окажется применимым и для исследования реакций обмена в комплексах р.з.э. Так, в работе (⁵) показана неэквивалентность протонов ацетатных групп в комплексах LnEDTA^- , где $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$. Это обстоятельство позволяет надеяться, что при определенных условиях (например, при повышении температуры) можно наблюдать обмен между неэквивалентными положениями.

Целью настоящей работы было изучение реакции обмена иона этилендиаминтетраацетата с этилендиаминтетраацетатом лютеция методом я.м.р. Спектры я.м.р. записывали на приборе JNM-C60L (рабочая частота 60 Мгц) с полевой разверткой. В качестве внутреннего эталона для измерения химических сдвигов использован бензол. Исследование проводилось в водном растворе. В работе использовались: азотнокислый лютеций и двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты марки ч.д.а.

Так как обмен лигандами предполагает наличие свободного ЕДТА в растворе, то эксперимент выполнен при соотношении реагирующих компонентов 1:3 (концентрация нитрата лютеция 0,02 мол/л, концентрация ЕДТА 0,06 мол/л) и при рН 9,7. В литературе есть указания на возможность образования в этих условиях комплекса состава 1:2 (⁶, ⁷), на это же указывает и изменение спектров поглощения в видимой области растворов хлорида неодима при изменении концентрации ЕДТА.

На рис. 1 показаны спектры я.м.р. раствора, содержащего 0,06 мол/л ЕДТА и 0,02 мол/л $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ (рН 9,5) при различных температурах. Положение сигналов *a* и *b* в спектре раствора при 21° совпадает с положением этих сигналов в спектре раствора ЕДТА, не содержащего лютеция и имеющего такие же температуру и рН. Сигналы *a* и *b* смещены в сторону слабых полей. Сигнал *b* представляет собой квартет, однако при низкой концентрации ЕДТА, как в нашем случае, в спектре проявляются только две наиболее интенсивные компоненты этого квартета.

Из рис. 1 видно, что повышение температуры приводит к постепенному слиянию расщепленных сигналов. Слияние сигналов происходит вследствие быстрого (в шкале времен я.м.р.) обмена ядер между магнитно неэквивалентными положениями (⁸). В том случае, когда расстояние между расщепленными сигналами соизмеримо с их шириной, скорость обмена ($1/\tau$) может быть определена следующим образом (⁹):

$$1/\tau = \pi \Delta\nu_0 \sqrt{2(1 - \Delta\nu^2/\Delta\nu_0^2)},$$