

УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ФИЛИПОВ

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС РАСТВОРОВ
ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА МЕДИ В БЕНЗОЛЕ
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

(Представлено академиком Л. Ф. Вережагиным 16 IV 1973)

Влияние давления до 1000 ат. на растворы диэтилдитиокарбамата меди $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в толуоле, пиридине и их смесях обсуждено в работе (¹). В этой работе сообщается о результатах, полученных при исследовании методом э.п.р. под высоким давлением растворов $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле.

На рис. 1 приведены спектры э.п.р. растворов $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле концентраций 0,01 и 0,003 мол/л при различных величинах давлений. На рис. 1, Ia видно, что для концентрации 0,01 мол/л изотропный спектр раствора, состоящий из четырех линий с.т.с. соответственно ядерному спину $I = 3/2$ атома меди, под влиянием давления при комнатной температуре переходит в анизотропный спектр поликристаллического образца с $g_{\parallel} = 2,089 \pm 0,001$ и $g_{\perp} = 2,023 \pm 0,001$.

В области промежуточных давлений наблюдается спектр с небольшой амплитудой, представляющей собой суперпозицию изотропного спектра раствора и анизотропного спектра поликристаллической фазы. Восстановление изотропного спектра раствора при снятии давления также проходит через область суперпозиционных спектров (рис. 1, Ib). Для концентрации 0,003 мол/л (рис. 1, IIa, б) практически при тех же давлениях, что и для концентрации 0,01 мол/л спектр раствора с параметрами спинового гампльтона $\bar{g} = 2,045 \pm 0,01$ и $\bar{a} = (79,9 \pm 0,5)$ э переходит в спектр, имеющий уширенные линии с.т.с. с значительно упавшими амплитудами.

Суперпозиция со спектром поликристаллической фазы для концентрации 0,003 мол/л менее значительна, чем для концентрации 0,01 мол/л. С повышением давления линии с.т.с. раствора исчезают. При снятии давления (рис. 1, IIб) со стороны сильных полей по спектру появляется неуширенная линия с.т.с., обязанная переходу $m = -3/2$, и хорошо виден спектр поликристаллической фазы с указанными выше параметрами. Дальнейшее восстановление спектра проходит через суперпозиционные спектры двух фаз.

На рис. 1 приведены величины давлений передающей давление среды (масла) в момент регистрации спектров э.п.р. Фактически в наших экспериментах при плавном изменении давления в интервале меньшем 50 ат на осциллографе наблюдался скачок ширин и амплитуд линий с.т.с. Это изменение ширины для одной линии с.т.с. ($m = -1/2$) показано на рис. 2.

Поскольку свойства растворов могут несколько отличаться от свойств растворителя (чтобы правильно судить о причинах, вызывающих переход растворенного вещества в поликристаллическую фазу), нами был проведен ряд специальных опытов, в том числе и опытов, основанных на регистрации разрыва непрерывности в движении поршня при фазовых переходах (²). Эти опыты показали, что давление порядка 1000 ат. при комнатной темпе-

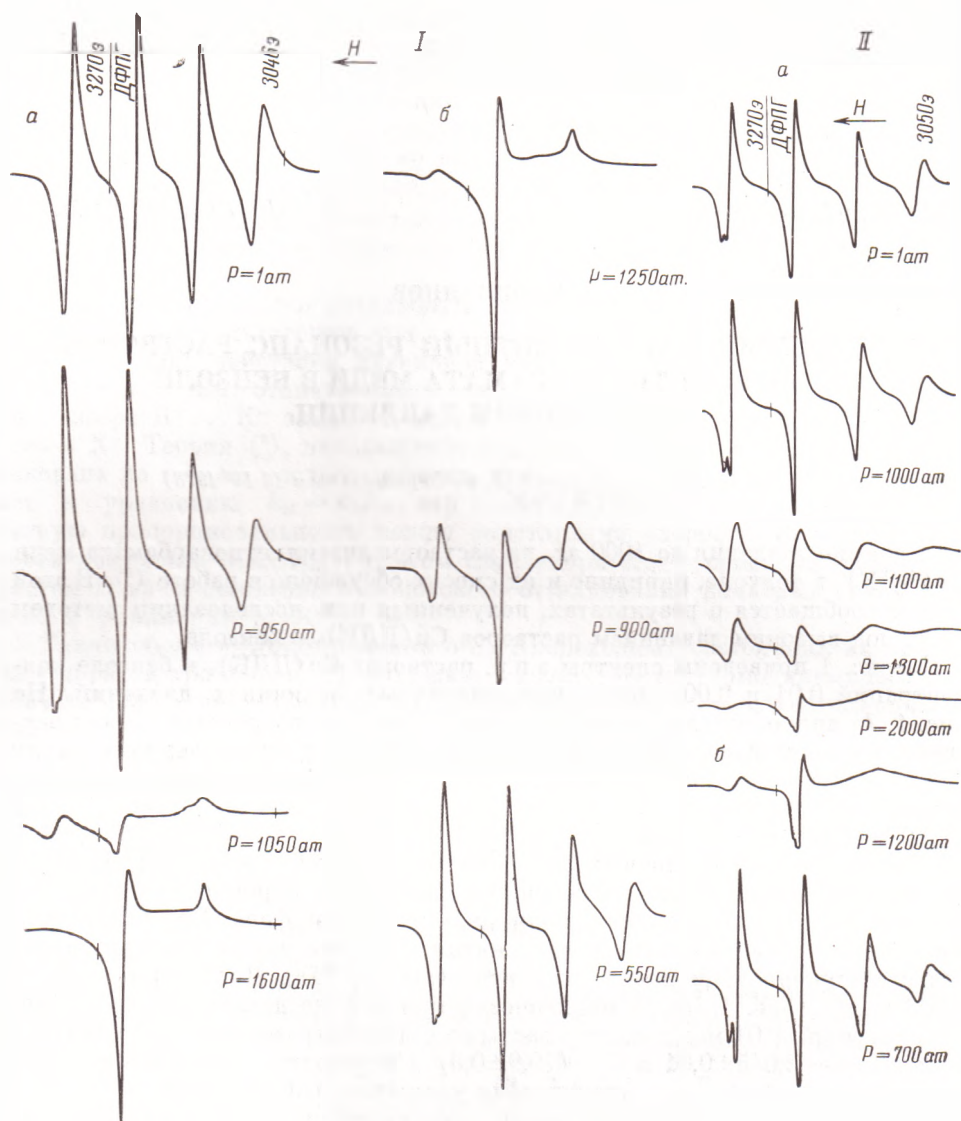


Рис. 1. Спектры э.п.р. растворов $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле при высоком давлении и концентрациях — 0,01 (I), 0,003 мол/л (II): а — повышение давления; б — снятие давления

ратуре приводит к затвердеванию и растворов и бензола. Этому моменту и соответствует скачок ширин и амплитуд линий с.т.с., так как под влиянием давления большая часть растворителя кристаллизуется, и скачком возрастает концентрация растворенной соли. Ширины линий с.т.с. принимают значения соответственно возникшей концентрации $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле ($m = -1/2$).

$[\text{Cu}(\text{ДДК})_2]$, мол/л	0,012	0,01	0,007	0,005	0,003	0,001
ΔH , э	16,5	12,4	10,9	9,5	8,8	8,5

В этот момент частицы растворенной соли оказываются настолько близки друг к другу, а броуновское движение настолько заторможено, что созда-

ются благоприятные условия для образования многих центров кристаллизации. Возникновение поликристаллической фазы вызывает асимметрию линий с.т.с., соответствующих $m = 1/2$ и $m = 3/2$, и приводит к отклонению спектра э.п.р. от нулевой линии со стороны слабых полей по спектру. Отметим также своеобразный характер образования поликристаллической фазы, наблюдаемый по спектрам э.п.р. после скачка ширины линий, и некоторое различие в спектрах при наложении и снятии давления. Из полученных результатов видно, что метод э.п.р. представляет богатые возможности для исследования явлений фазовых переходов и растворимости под влиянием давления. Большая наглядность и возможность контролировать микросостояния системы в любой момент процесса выгодно отличает его от других известных методов (², ³).

Эксперименты проводились при комнатной температуре на спектрометре РЭ-1301, оборудованном специальной приставкой (⁴), давление измерялось манганиновым манометром, регистрация спектров э.п.р. проводилась в установившемся режиме температур и давлений.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность Б. М. Козыреву за постоянное внимание к работе, а также И. В. Овчинникову за обсуждение результатов.

Казанский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
11 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Филиппов, Л. А. Былинская и др., ДАН, 198, № 5, 1146 (1971).
² П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, М., 1935. ³ К. Свенсон, Физика высоких давлений, М., 1963. ⁴ А. И. Филиппов, Ю. В. Яблоков, Приборы и техн. эксп., № 6, 161. 1971.

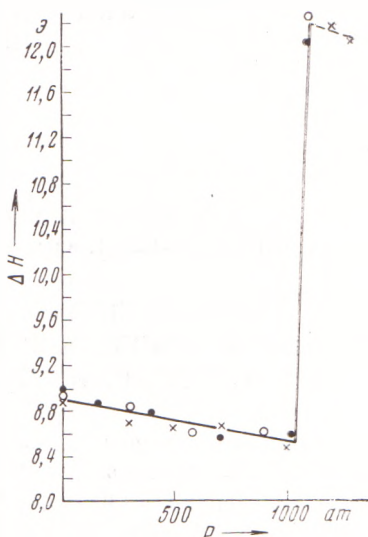


Рис. 2. Ширина линий с.т.с. ($m = -1/2$) спектра э.п.р. раствора $\text{Cu}(\text{ДДК})_2$ в бензоле концентрации 0,003 мол/л в зависимости от давления