

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС γ -КИСЛОРОДА

Е. П. Юдин

В работе приведена методика получения γ -кислорода откачкой паров жидкого кислорода. Описан спектр электронного парамагнитного резонанса γ -кислорода.

Как известно [1] твердый кислород имеет три модификации: существует α -фаза (до 23,9К), β -фаза (от 23,9 до 43,8К) и γ -фаза (от 43,8 до 54,4К). Исследование этих фаз кислорода методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) до сих пор не производилось. Исключение представляет детальное изучение [2] методом ЭПР смесей, в которых молекулярный кислород малой концентрации содержится в азотной и аргонной матрицах при низких температурах. Измерения показали наличие узкого (до 70 Гс в трехсантиметровом диапазоне СВЧ) сигнала ЭПР несимметричной формы при полях около 11 кэ, что согласуется с теорией ЭПР хаотически-расположенных в матрице триплетных состояний, имеющих константу расщепления в нулевом поле, близкую к константе расщепления первого вращательного состояния молекулы газообразного кислорода. При этом оказалось, что с повышением концентрации кислорода или с повышением температуры сигнал уширяется и при температуре примерно 25К регистрация его становится невозможной.

Тем не менее, исследование методом ЭПР (если это окажется возможным) α -, β - и γ -фазы кислорода будет иметь принципиально важное значение. Дело в том, что метод ЭПР может дать, в принципе, прямую информацию о характере взаимодействий спинов в этих состояниях и об изменении этих взаимодействий в точках фазовых переходов. Наиболее важным, на наш взгляд, является, получение спектра ЭПР γ -фазы при температуре, близкой к точке перехода твердого кислорода в жидкий. Это поможет сопоставить спектры твердого и жидкого кислорода и проследить изменение характера взаимодействия между молекулами.

Для получения спектра ЭПР γ -кислорода нами была выбрана следующая методика. Кварцевый сосуд Дюара 1 (см. рис. 1) с отростком 7 окружался другим сосудом Дюара 2 и отросток помещался в резонатор H_{012} спектрометра ЭПР с высокочастотной модуляцией магнитного поля. Спектр, записываемый на самописце, имел форму, близкую к производной сигнала поглощения. Максимальное значение постоянного магнитного поля при зазоре между полюсами магнита 25 мм достигало 12 кэ. Частота клистрона с автоподстройкой частоты по собственной частоте нагруженного резонатора порядка $96 \cdot 10^9$ мц.

После откачки сосуда Дюара 1 форвакуумным насосом через вентиль 3 над притертым шлифом сосуда 1, в сосуд Дюара 2 заливался жидкий азот и включался нагреватель в сосуде Дюара с жидким азотом 4.

Поток проходил через П-образный сосуд Дюара 5 и через отверстие внизу резонатора обтекал отросток кварцевого сосуда Дюара 1. По про-

шестви примерно 1 часа сосуд Дюара 1 охлаждался до азотной температуры. Затем открывался кран 6 при закрытом вентиле 3 и газообразный кислород при давлении ~ 500 тор поступал в сосуд Дюара 1, где и сжижался, заполняя отросток. После закрывания крана 6 и установления равновесия отмечалось давление насыщенных паров жидкого кислорода (~ 160 тор).

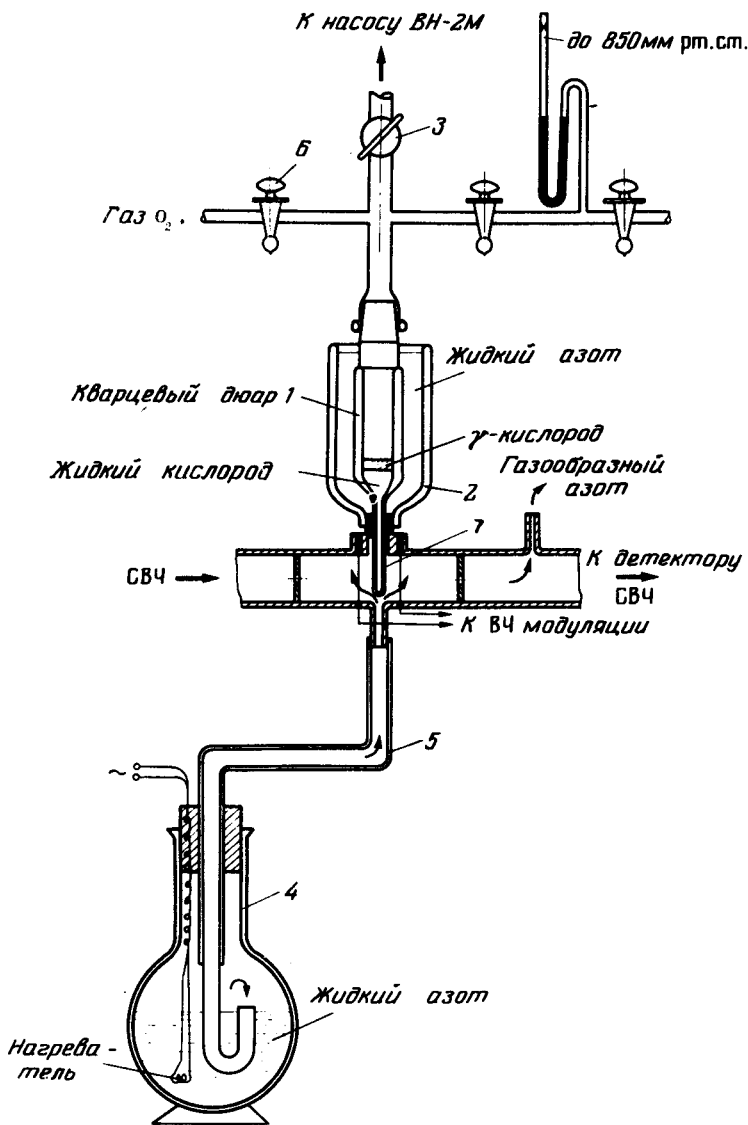


Рис. 1. Установка для получения спектра ЭПР γ -кислорода

Мощный форвакуумный насос типа ВН-2МГ, соединенный через трубопровод диаметром 60 мм с вентилем 3 сосуда Дюара 1, предварительно откачивался насосом типа РВН-20. Затем вентиль 3 открывался и происходила откачка насосом ВН-2МГ паров жидкого кислорода из сосуда Дюара 1. Давление паров кислорода быстро становилось меньше 1,2 тор (давление паров твердого кислорода в точке, близкой к точке

плавления) и происходило образование твердой фазы. Процесс полного превращения жидкого кислорода в твердый в отростке 7 при откачке занимал около 1 часа.

В результате γ -кислород получался в кончике отростка 7 в форме прозрачной оливки нежноголубого цвета размером около $7 \times 3 \times 3 \text{ мм}^3$ и медленно возгонялся при откачке. Процесс образования γ -кислорода наблюдался как непрерывно, в прозрачной системе, имитирующей резонатор с поддувом, так и непосредственно в рабочих условиях, периодически, при извлечении кварцевого сосуда Дюара с кислородом после снятия спектров.

Полученный спектр γ -кислорода (производная линии поглощения) показана на рис. 2.

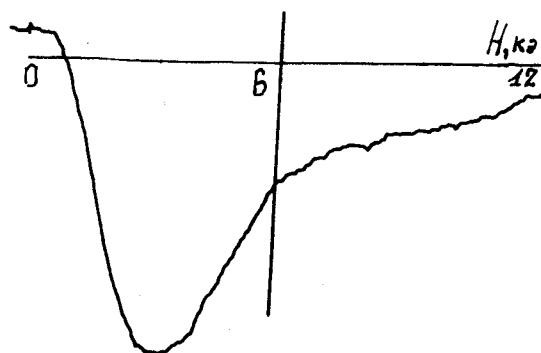


Рис.2. Спектр ЭПР γ -кислорода

Спектр представляет собой широкую несимметричную линию с максимумом при магнитном поле равном нулю.

Автор благодарит академика И.В.Обреимова за постановку задачи и постоянный интерес к работе, а также Ю.Н.Павлова за помощь в монтаже вакуумной части установки.

Институт общей
и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
3 августа 1977 г.

Литература

- [1] А.С.Боровик-Романов, М.П.Орлова, П.Г.Стрелков. ДАН СССР, **99**, 699, 1954.
- [2] R.Simoneau, J.S.M. Harvey, G.M.Graham. J.Chem. Phys., **54**, 4819, 1971.