

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СПЕКТРА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ЖИДКОГО КИСЛОРОДА

Е.П.Юдин

Исследована температурная зависимость спектра ЭПР жидкого кислорода в интервале $54,3 \pm 93\text{К}$. С понижением температуры ширина линии в спектре увеличивается и максимум смещается в сторону малых полей. При этом вид спектра ЭПР жидкого кислорода не испытывает скачка при фазовом переходе жидкость — γ -кислород.

При исследовании спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) жидкого кислорода в смесях с жидким азотом было отмечено [1], что с уменьшением концентрации кислорода в жидких смесях ширина линии ЭПР жидкого кислорода растет и максимум линии смещается в область малых магнитных полей. Это явление связывалось, в основном, с уменьшением величины обменного взаимодействия. При этом предполагалось, что для жидкого кислорода имеет место случай сильного обменного сужения спектральной линии из-за взаимодействия молекул кислорода между собой. Однако, наряду с обменным сужением линии в жидком кислороде должен действовать также механизм сужения спектральной линии ЭПР, связанный с увеличением теплового движения молекул при повышении температуры [2]. Если предположить, что в диапазоне температур от $54,3$ до $99,2\text{К}$ обменное взаимодействие не зависит от температуры, то представляется интересным попытаться в какой-то мере разделить эти два механизма сужения, что даст возможность оценить вклад каждого из них. Это, по-видимому, можно сделать, если измерить изменение ширины и положения максимума линии в спектре ЭПР жидкого кислорода с понижением температуры, вплоть до образования твердой фазы.

При проведении эксперимента была использована описанная ранее [3] установка для получения γ -кислорода путем откачки паров жидкого кислорода. Образование γ -кислорода происходило в отростке кварцевого дюара, который находился в резонаторе $H_{0,12}$ спектрометра ЭПР 3-сантиметрового диапазона с ВЧ модуляцией постоянного магнитного поля. После прекращения откачки из-за внешнего притока тепла γ -кислород плавился и образовавшийся жидкий кислород медленно нагревался. Температуру жидкого кислорода можно было определять по давлению его насыщенных паров [4]. Давление измерялось ртутным манометром. Одновременно происходила запись спектра ЭПР жидкого кислорода на самописце. В начале и в конце записи спектра отмечалось давление насыщенных паров жидкого кислорода, и эти давления позволяли определить интервал, в котором изменялась температура для снимаемого спектра. В результате была получена температурная зависимость спектров ЭПР жидкого кислорода в диапазоне $54,3 \pm 93\text{К}$.

При обработке снятых спектров измерялись условная ширина (УШ) — расстояние между максимумом и минимумом производной сигнала поглощения по полю и положение максимума сигнала поглощения (нуля производной) в эрстедах. Оказалось, что с понижением температуры

УШ линии в спектре ЭПР жидкого кислорода растет и максимум сдвигается в область малых полей. Это говорит о том, что наряду с сильным обменным сужением линии имеет место значительное сужение, обусловленное тепловыми движениями молекул.

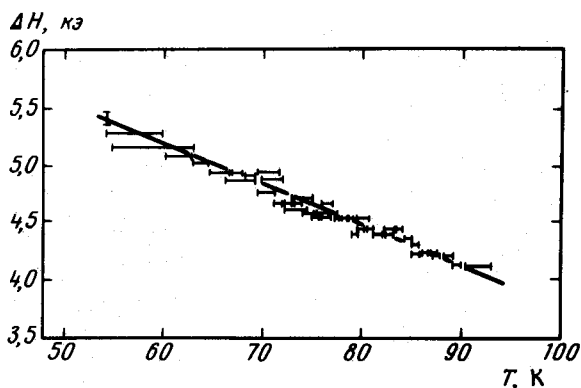


Рис. 1. График зависимости УШ спектра ЭПР жидкого кислорода от температуры. Горизонтальные отрезки на графике отмечают интервал температуры, которая изменялась при нагреве жидкого кислорода во время снятия данного спектра ЭПР; вертикальные отрезки показывают ошибку в измерении УШ

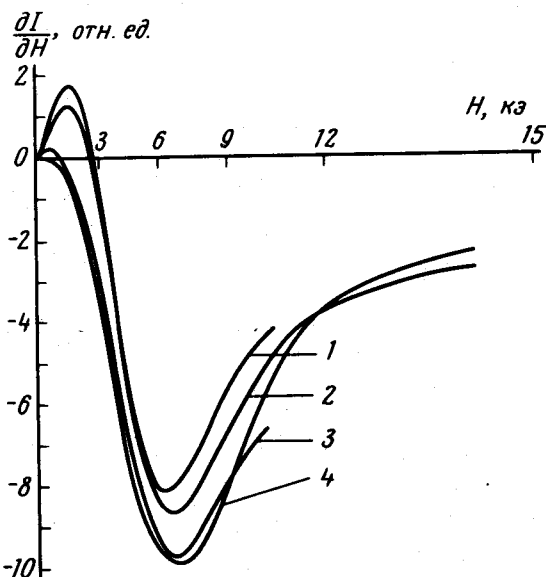


Рис. 2. Вид спектров ЭПР жидкого кислорода при различных температурах: 1 — $T = 88 \div 89\text{K}$, 2 — $T = 162\text{K}$, 3 — $T = 55\text{K}$, 4 — $T = 54,3\text{K}$ (γ -кислород)

График зависимости УШ от температуры показан на рис. 1. В пределах экспериментальных ошибок эту зависимость можно описать прямой линией с наклоном (36 ± 4) э/град.

Надо отметить, что с понижением температуры спектр ЭПР жидкого кислорода непрерывно деформируется, не испытывая в пределах точности эксперимента скачка в положении максимума и в условной ширине при фазовом переходе жидкость — кристалл.

На рис. 2 показаны спектры, снятые при различных температурах и нормированные к одинаковой величине условной интенсивности (расстоянию между максимумом и минимумом кривых по интенсивности).

Представляется очень вероятным, что недавно обнаруженный спектр ЭПР γ -кислорода [3] является предельным видом спектра ЭПР жидкого кислорода при понижении температуры жидкого кислорода до точки фазового перехода в γ -кислород.

В заключение автор приносит благодарность академику И.В.Обреимову за постановку задачи и постоянный интерес к работе.

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

Поступила в редакцию
12 декабря 1977 г.

Литература

- [1] Е.П.Юдин. ДАН СССР, 217, 63, 1974.
 - [2] N.Vloembergen, R.V.Pound. E.M.Purcell. Phys. Rev., 73, 679, 1948.
 - [3] Е.П.Юдин. Письма в ЖЭТФ, 26, 477, 1977.
 - [4] V.F. Dodge, H.N.Davis, J.Amer. Chem. Soc., 49, 610, 1927.
-