

## НЕОДНОРОДНОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР В УСЛОВИЯХ БЫСТРОЙ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

П. А. Стунжас, В. Б. Стрюков, В. А. Бендерский,  
С. Т. Кириллов

В [1, 2] было обнаружено, что при насыщении неоднородно-уширенных линий ЭПР монохроматическим импульсом СВЧ накачки по контуру линий возникает несколько провалов, ширина которых значительно меньше ширины огибающей. Это явление, названное дискретным насыщением, было объяснено [2, 3] наличием запрещенных переходов, возникающих за счет сверхтонкого дипольного взаимодействия электронного спина парамагнитного центра с ядерными спинами твердой матрицы. В этих экспериментах, однако, ширина огибающей, как правило, была больше ядерной зеемановской частоты  $\Delta H > \gamma_n H_0$ , так что запрещенные переходы, отвечающие одновременному перевороту электронного и ядерного спинов, не могли быть выделены, так как находились в пределах огибающей линии ЭПР. Кроме того, не был исследован процесс распространения насыщения внутри неоднородно-уширенной линии ЭПР (ее гомогенизация). В настоящей работе на примере спектра ЭПР стабильного иминоксильного радикала в пластическом кристалле показано, что дискретное насыщение действительно связано с запрещенными переходами и сопровождается в этом случае быстрой гомогенизацией. Выбор пластического кристалла в качестве матрицы диктовался возможностью разделения в спектре ЭПР разрешенных и запрещенных переходов [4] за счет сужения линий в условиях быстрой вращательной диффузии, являющейся характерной для пластических кристаллов, имеющих, как правило, глобулярные молекулы и высокосимметричные кубические решетки [5]. Исследования проведены в кристаллах циклогексана и камфоры в пластической области. Результаты оказались качественно одинаковыми и ниже приводятся данные для циклогексана, в ко-

торый в концентрации  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  вводился радикал  $\begin{matrix} \text{СН}_3 \text{СН}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - 0 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{СН}_3 \text{СН}_3 \end{matrix}$ , при-

менявшийся ранее для исследования вращательной диффузии в вязких и полимерных средах [6, 7]. Измерения проведены методом двойного электрон-электронного резонанса ЭДР, развитым в [8]. Метод ЭДР состоит в стационарном насыщении одной из линий многокомпонентного спектра ЭПР сильным СВЧ полем накачки и наблюдении влияния этого насыщения на интенсивность других линий спектра с помощью слабого СВЧ поля другой частоты. Спектрометр ЭДР с  $\nu_0 \sim 9300 \text{ МГц}$  описан в [9]. Сигнал ЭДР выделялся путем модуляции накачки с частотой  $330 \text{ Гц}$ , на которой и производилось наблюдение. На рис. 1, а дан спектр ЭПР<sup>1)</sup>, на котором отмечены линии запрещенных переходов,

<sup>1)</sup> Все результаты приведены для  $T = 230^\circ \text{К}$  и амплитуды поля накачки  $\gamma_e H_1 \approx 0,8 \text{ МГц}$ .

отстоящие от основных линий (обусловленных сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядром  $N^{14}$  с  $I = 1$ ) на  $\Delta f_3 = \gamma_n H_0 = 14,2 \text{ МГц}$ . Ширина линий  $\Delta H = 6 \text{ МГц}$ . По виду спектра СТС можно сделать заключение [6], что радикал находится в условиях быстрой вращательной диффузии с временем корреляции  $\tau_c < 5 \cdot 10^{-11} \text{ сек.}$  На том же рис. 1

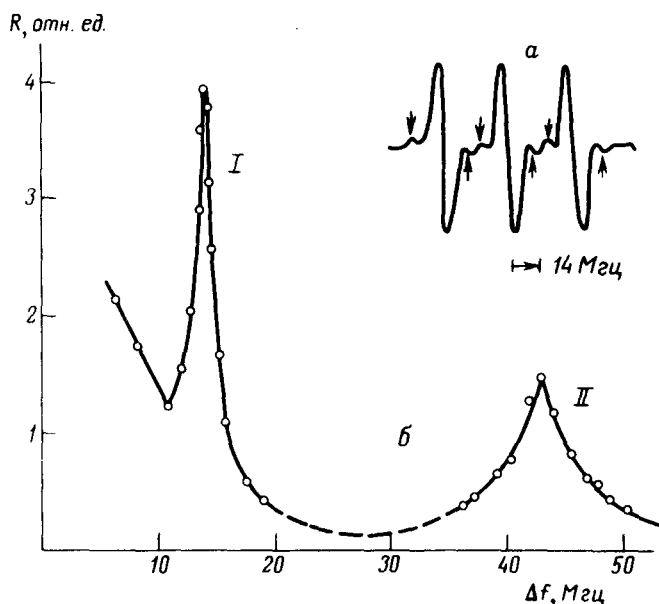


Рис. 1. *a* – Спектр иминоксильного радикала в циклогексане, *б* – зависимость амплитуды сигнала ЭДР компоненты СТС с  $m_{N^{14}} = 0$  от разности частот накачки и наблюдения (I) – насыщение в области запрещенного перехода, (II) – насыщение соседней линии СТС азота

показана зависимость амплитуды сигнала ЭДР, полученного при свипировании магнитного поля через резонанс от фиксированной разности частот наблюдения и накачки. Относительные изменения линий ЭПР на рис. 1, *б* при этом составляют 1 – 4%. Из сравнения спектров ЭПР и ЭДР видно, что ширина линии ЭДР (I), отвечающей насыщению запрещенного перехода ( $\delta \approx 1,5 \text{ МГц}$ ), значительно меньше как линий ЭПР, так и линии ЭДР (II), отвечающей насыщению соседней разрешенной линии сверхтонкого расщепления  $\Delta f_p = 44 \text{ МГц}$ . На рис. 2 приведены спектры ЭДР, полученные при свипировании частоты наблюдения и фиксированного магнитного поля и частоте накачки. Спектры 1 ÷ 3 соответствуют разному положению насыщаемой точки на запрещенной линии. При этом на фоне широкой линии, близкой по ширине к  $\Delta H$ , отвечающей уменьшению интенсивности всей разрешенной линии, возникает узкая линия ( $\delta = 1,4 \div 1,6 \text{ МГц}$ ), отстоящая по частоте от линии накачки на  $\Delta f_3 = 14,2 \text{ МГц}$ . Когда же частота накачки установлена на частоте сосед-

ней линии разрешенного перехода ( $\Delta f_p$ ), в спектре ЭДР наблюдается только широкая линия ( $\Delta H$ ), в соответствии с результатом рис. 1, б. Из экспериментальных данных можно сделать вывод, что линии ЭПР как разрешенного, так и запрещенных переходов неоднородно уширены и состоят из спин-пакетов с шириной  $\delta \sim 1,5$  МГц. Одновременное наблюдение широкой и узкой линий ЭДР рис. 2 показывает, что гомогенизация происходит путем передачи насыщения на большую часть линии, а не между соседними спин-пакетами. Этой же причиной объясняется отсутствие узкой линии при  $\Delta f_p = 44$  МГц. В этом случае сам эффект ЭДР обусловлен процессом спин-решеточной релаксации ядер в отдельном спиновом пакете, гомогенизация линии накачки приводит к тому, что на соседнюю линию передается действие накачки не только в точке насыщения, а уже распределенное по линии. Таким образом, в зависимости от условий насыщения линия ЭПР ведет себя либо как однородно ( $\Delta f_p$ ),

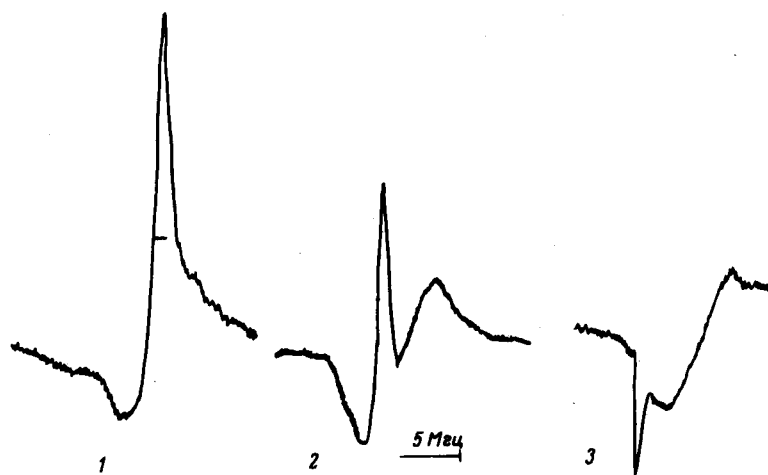


Рис. 2. Спектры ЭДР компоненты с  $m_{N14} = 0$  при насыщении запрещенного перехода и свипировании частоты наблюдения. Спектры (1–3) соответствуют смещению точки насыщения по линии

либо неоднородно ( $\Delta f_3$ ) уширенная. Неоднородное уширение линии ЭПР, по-видимому, обусловлено диполь-дипольным взаимодействием неспаренного электрона радикала с протонами циклогексана, что связано с относительной неподвижностью центров тяжести молекул в пластическом кристалле [5]. Анизотропное же сверхтонкое взаимодействие как с собственными протонами, так и с ядром  $N^{14}$  усредняется до очень малой величины ( $\sim 0,3$  МГц) быстрой вращательной релаксацией радикала. Естественным условием проявления неоднородного уширения линии ЭПР в одновременном наблюдении узкого и широкого сигнала ЭДР будет соотношение  $T_{1e} V_h \lesssim 1$ , где  $T_{1e}$  – время спин-решеточной релаксации электронов, а  $V_h$  – скорость гомогенизации. Используя значения  $T_{1e} \sim 10^{-6}$  сек [4] получим, что  $V_h / 2\pi \lesssim 0,1$  МГц. Эта оценка

показывает, что ширина узкого сигнала, по-видимому, обусловлена изотропным сверхтонким взаимодействием с протонами самого радикала. Отсутствие концентрационной зависимости ширины широкой компоненты рис. 2 говорит о том, что гомогенизация линии связана с изменением ориентации спинов протонов циклогексана, окружающих радикал. В данном случае это изменение, по-видимому, происходит благодаря процессам молекулярной диффузии, коэффициенты которой в пластической области на несколько порядков превышают [5] коэффициенты диффузии спиновой [10].

Благодарим М.А.Кожушнера и Э.И.Рашба за полезные обсуждения.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
16 мая 1973 г.

### Литература

- [1] П.И.Бекаури, Б.Г.Берулава, Т.И.Санадзе, Э.Ц.Хаханашвили. ЖЭТФ, 52, 447, 1967.
- [2] Н.А.Ефремов, М.А.Кожушнер, В.И.Соколов. Письма в ЖЭТФ, 7, 742, 1968.
- [3] Т.И.Санадзе, П.Р.Хуцишвили. ЖЭТФ, 56, 454, 1969.
- [4] Н. Verdun, В. Mesrobian, F. Volino, J. Chem. Phys., 57, 2414, 1972.
- [5] Дж. Астон в книге Физика и химия твердого состояния органических соединений стр. 475, М., изд. Мир, 1972.
- [6] В.Б.Стрюков. ДАН СССР, 179, 641, 1968; Л.И. Анциферова, А.В.Лазарев, В.Б.Стрюков. Письма в ЖЭТФ, 12, 108, 1970.
- [7] В.Б.Стрюков. Стабильные радикалы в химической физике. М., изд. Знание, 1971.
- [8] П.А.Стунжас, В.А.Бендерский, Л.А.Блюменфельд, Е.А.Соколов. Оптика и спектроскопия. 28, 278, 1970; В.А.Бендерский, П.А.Стунжас, А.И.Ракоед. Molec. Phys., 24, 449, 1972.
- [9] Е.А.Соколов, В.А.Бендерский. ПТЭ, №2, 232, 1969.
- [10] I. S. Lowe, S. Gade. Phys. Rev., 156, 817, 1967.