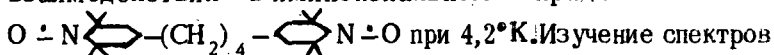


ПРИРОДА НЕВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СПИНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПАРАМАГНЕТИКАХ

А.В.Зварыкина, В.Б.Стрюков, Д.Н.Федутин,
А.Б.Шалиро

Обнаружена сверхтонкая структура дефектов обменного взаимодействия в иминоксиальном бирадикале



ЭПР при 4,2°К показывает, что "дефектные" радикалы сохраняют симметрию кристаллической решетки бирадикала и, по-видимому, находятся вблизи молекулярных вакансий.

В последние годы установлено, что дефекты магнитной структуры органических парамагнетиков (стабильные свободные радикалы, комплексы ТЦХМ) определяют ряд их магнитных и электрических свойств [1]. Однако практически отсутствуют экспериментальные данные по изучению микроскопической структуры такого рода нарушений. Удобными объектами для исследования методом ЭПР локальных структурных искажений, приводящих к изменению обменных взаимодействий между неспаренными электронами, являются стабильные иминоксильные радикалы [2]. В них неспаренный электрон полностью локализован на фрагменте NO, и имеется сильная анизотропия сверхтонкого взаимодействия с ядром азота.

В настоящем сообщении приводятся данные по исследованию нарушений обмена в стабильном иминоксильном бирадикале [2]. $O \cdot N \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} (CH_2)_4 \text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---} N \cdot O$

На рис. 1 представлена температурная зависимость парамагнитной восприимчивости бирадикала, измеренной на весах Фарадея в температурном интервале 1,3 - 400°К (вычисленная $\chi_{dia} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{моль}$). Высокотемпературный рост и затем падение восприимчивости хорошо описывается парным гайзенберговским обменом с $J = 33,5^\circ K$. Наблю-

даемый ниже 10°K рост восприимчивости описывается законом Кюри и должен быть отнесен к невзаимодействующим спином. Вычисленная концентрация таких дефектных спинов составляет $\sim 3,5\%$. Мы исследовали угловую зависимость спектров ЭПР ($\nu_0 = 9300 \text{ Мгц}$) ориентированных монокристаллов бирадикала при различных температурах (точность отсчета углов $\pm 3^\circ$). При 300°K спектр ЭПР состоит из одиночной линии с шириной 30 э . При 80°K линия уширяется до 60 э . Соотношение интенсивностей линий при этих температурах согласуется с температурной зависимостью магнитной восприимчивости. При дальнейшем понижении температуры линия ЭПР продолжает уширяться (до 30°K). Затем в области спада восприимчивости появляются линии, принадлежащие слабозаимодействующим триплетным возбуждениям, которые при понижении температуры до $4,2^\circ\text{K}$ пропадают. При температуре $4,2^\circ\text{K}$ спектр ЭПР принадлежит только невзаимодействующим спином. Он состоит из нескольких линий и имеет сильную угловую зависимость. Понижение частоты наблюдения до 480 Мгц не влияет на ширину и вид спектра. Это свидетельствует о том, что спектр ЭПР при гелиевых температурах обусловлен сверхтонким взаимодействием неспаренных электронов с ядрами N^{14} групп NO невзаимодействующих радикалов. Анализ угловой зависимости спектров ЭПР при $4,2^\circ\text{K}$ и сопоставление их с кристаллической структурой бирадикала [3] свидетельствует о том, что "дефектные" радикалы сохраняют симметрию кристаллической решетки. Структура бирадикала относится к моноклинной системе и принадлежит к пространственной группе $P 2_1/b$ т. е. в элементарной ячейке бирадикала имеется плоскость симметрии. Характерной особенностью структуры является наличие пар близко расположенных фрагментов NO , принадлежащих различным молекулам. Именно через эти фрагменты, по-видимому, и осуществляется наблюдаемый парный обмен [4].

При вращении вектора постоянного магнитного поля \mathbf{H}_0 в плоскости симметрии ab спектр ЭПР кристалла при $4,2^\circ\text{K}$ наиболее прост и состоит из трех равноотстоящих линий СТС атома азота N^{14} ($J = 1$) от симметрично расположенных невзаимодействующих радикалов (рис. 2). Угловая зависимость расщепления СТС (a) и величины g -фактора центральной компоненты спектра в плоскости симметрии (рис. 3) хорошо описываются выражениями

$$a^2 = A^2 n_z^2 + B^2 n_x^2 + C^2 n_y^2,$$

$$g^2 = g_{zz}^2 n_z^2 + g_{xx}^2 n_x^2 + g_{yy}^2 n_y^2$$

с главными значениями тензоров сверхтонкого взаимодействия (A, B, C) и g -фактора (g_{zz}, g_{xx}, g_{yy}), совпадающими с величинами, полученными в работе [5] для индивидуальных радикалов $A \approx 30 \text{ э}$, $B \approx C \approx 5,5 \text{ э}$, $g_{zz} = 2,003$, $g_{yy} = 2,006$, $g_{xx} = 2,009$. Оси главных значений x, y, z в согласии с [5] направлены, соответственно, x — по связи NO , z — перпендикулярно плоскости CNC , т. е. по p -орбитали атома азота, а $y \perp x, z$. При этом n_x, n_y, n_z — направляющие косинусы магнитного поля в этих координатах.

Возможность наблюдения СТС в концентрированном парамагнетике в данном случае связано с тем, что при температуре жидкого гелия

основная система спинов находится в антиферромагнитном спаренном состоянии. Вследствие этого межмолекулярные обменные взаимодействия неспаренных электронов, локализованных на „дефектных“ молекулах малы и не приводят к исчезновению сверхтонкой структуры.

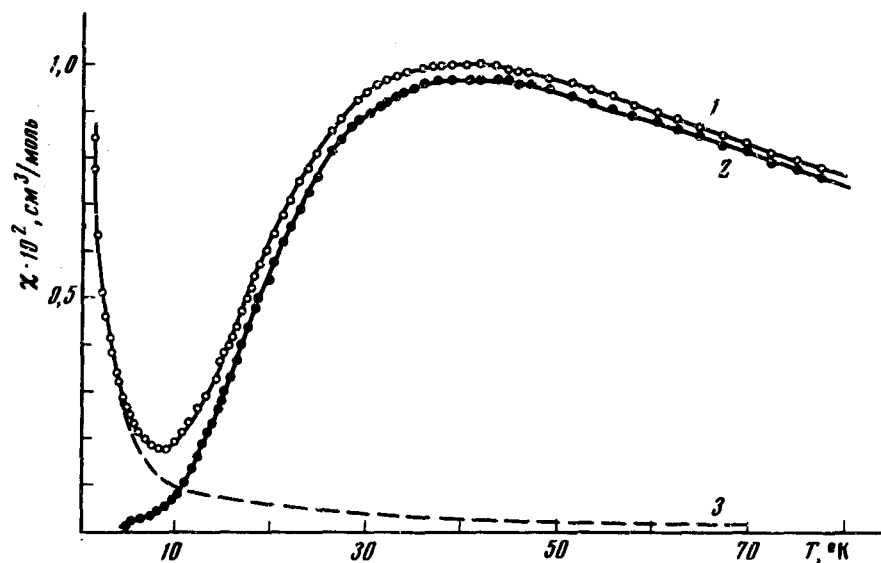


Рис. 1. 1 – Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости кристаллов бирадикала, 2 – восприимчивость обменно связанных пар спинов, 3 – вклад от дефектов магнитной структуры

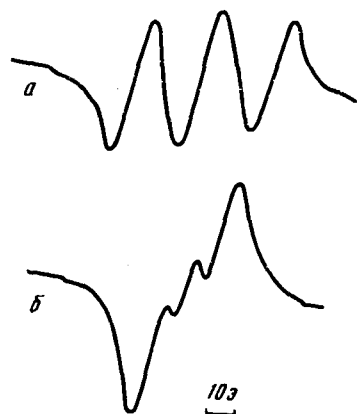


Рис. 2. Спектр ЭПР монокристалла при $4,2^\circ\text{K}$ для поля \mathbf{H}_0 в плоскости симметрии av : a – угол между \mathbf{H}_0 и осью a равен 145° , b – угол между \mathbf{H}_0 и осью a равен 30°

Отметим, что и внутримолекулярные обменные взаимодействия J' передаваемые по связям $-(\text{CH}_2)_4$ – оказываются меньше константы СТС'а, что соответствует $J' < 2 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{K}$, т. е. $J/J' > 10^4$. Легко оценить, что ширина компонент СТС $\sim 8 \text{ э}$ создается в основном дипольными взаимодействиями между соседними дефектными радикалами.

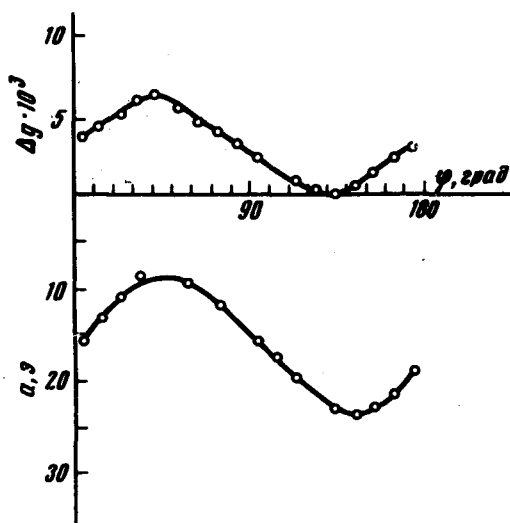


Рис. 3. Угловые зависимости смещения g -фактора центральной компоненты СТС (Δg) и постоянной СТС в плоскости симметрии ab : угол $\phi = 0^\circ$ соответствует $H_0 \parallel a$

Таким образом, при гелиевых температурах кристалл бирадикала играет роль диамагнитной матрицы, в которую включены дефектные в смысле обмена радикалы. Вблизи них, по-видимому, отсутствуют соседние радикалы, с которыми неспаренные электроны могли бы эффективно взаимодействовать.

В заключение авторы благодарят Р.П.Шибяеву за предоставление структурных данных и Л.П.Розенберг за ориентацию кристаллов, А.С.Боровика-Романова и И.Ф.Шеголева за обсуждение работы.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 октября 1973 г.

Литература

- [1] I. F. Shchegolov. Phys. stat. sol., 12, 9, 1972.
- [2] Э.Г.Розанцев. Свободные иминоксильные радикалы Изд. Химия, 1971; А.Б.Шапиро, М.Г.Гольдфельд, Э.Г.Розанцев. Изв. АН СССР, сер. хим., №4, 1973.
- [3] Р.П.Шибяева, Л.П.Розенберг. Ж. струк. химии, 7, 2111, 1973.
- [4] В.Б.Стрюков, С.Ю.Уманский, А.В.Зварыкина. Chem. Phys. Lett., 18, 240, 1973.
- [4] O. H. Griffith, P. W. Cornell, H. M. Mc. Connell. J. Chem. Phys., 43, 2909, 1965.