

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ СДВИГ ЛИНИИ ЭПР В ОБМЕННОСВЯЗАННЫХ ГРУППАХ СПИНОВ

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

Изучен зависящий от температуры обменный сдвиг линии ЭПР в комплексном соединении иона меди $\text{Cu}(2)$ с двумя иминоксильными радикалами. Магнитная система комплекса состоит из триад обменносвязанных спинов. При $T > 30^\circ\text{K}$ положение линии ЭПР монокристалла определяется средним g -фактором $\bar{g} = (g_{\text{Cu}} + 2g_{\text{R}})/3$, а при $T = 4,2^\circ\text{K}$ – g -фактором ионов $\text{Cu}(2)$.

Температурно зависящие сдвиги линии ЭПР наблюдались в случае ориентации спинов сильным магнитным полем [1] и вблизи точки Нееля в антиферромагнетиках [2]. При достаточно сильных обменных взаимодействиях в системе спинов с неэквивалентными g -факторами различие в бoльцмановских заселенностях обменных мультиплетов может привести к температурному сдвигу линии ЭПР. В настоящем сообщении приведены результаты исследования зависящего от температуры обменного сдвига линии ЭПР в монокристаллах комплексного соединения иона меди $\text{Cu}(2)$ с двумя иминоксильными радикалами (R) [3]. Локализация неспаренного электрона на фрагменте $\text{N} - \text{O}$ делает иминоксильные радикалы удобными объектами для исследования парамагнетизма органических соединений [4]. Исследование магнитных свойств данного комплекса показало, что магнитная система комплекса состоит из триад обменносвязанных спинов $\text{R} - \text{R} - \text{Cu}(2)$, что в свою очередь подтверждается данными кристаллической структуры [5]. При этом спектры ЭПР при $4,2^\circ\text{K}$ и данные структуры показывают, что обменные взаимодействия $J_{\text{R}-\text{R}} = J_0$ значительно превышают взаимодействия $J_{\text{R}-\text{Cu}} = J'$, а из данных по температурному ходу статической магнитной восприимчивости кристаллов величина J_0/k равна $\sim 20^\circ\text{K}$. (Восприимчивость измерялась в интервале $1,3 - 300^\circ\text{K}$ на весах Фарадея). Исследование спектров ЭПР монокристаллов комплекса в области температур $4,2 - 300^\circ\text{K}$ производилось на модифицированном спектрометре РЭ – 1301 ($\nu_0 = 3300 \text{ Mгц}$). Во всем температурном интервале $4,2 - 300^\circ\text{K}$ спектр ЭПР монокристалла состоит из одной симметричной линии (рис. 1), положение которой зависит от ориентации и описывается аксиально симметричным g -фактором. Ширина линии ЭПР до $T \sim 20^\circ\text{K}$ не зависит от температуры ($\delta H \sim 20 \text{ э}$), а в интервале $4,2^\circ\text{K} < T < 20^\circ\text{K}$ несколько увеличивается ($\delta H \sim 40 \text{ э}$ при $4,2^\circ\text{K}$). При всех ориентациях образца наблюдается зависящий от температуры сдвиг линии ЭПР в сторону меньших магнитных полей (рис. 2). Поскольку g -фактор иминоксильного радикала $g_{\text{R}} (g_{xx} = 2,009, g_{yy} = 2,006, g_{zz} = 2,003)$ близок к g -фактору свободного электрона и значительно отличается от g -фактора иона меди $g_{\text{Cu}(2)}$ [6], то наличие единственной линии ЭПР говорит о том, что между триадами существует обменное взаимодействие $J'' \gg \Delta g \beta H$ ($\Delta g = g_{\text{Cu}} - g_{\text{R}}$). Ис-

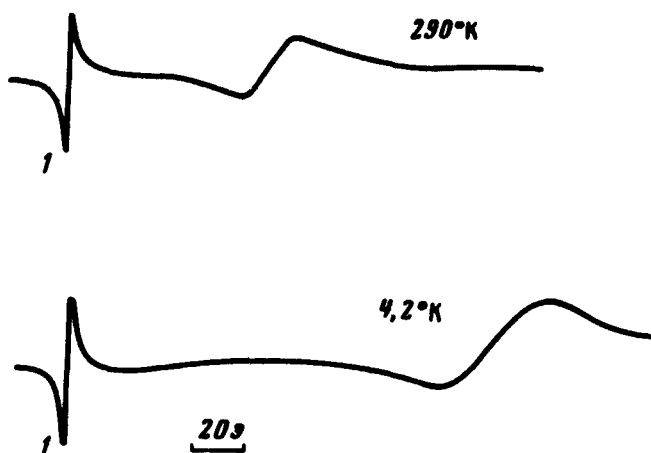


Рис. 1. Положение линии ЭПР при произвольной ориентации монокристалла, $T = 290^\circ\text{K}$ и $4,2^\circ\text{K}$; 1 – метка ДФПГ

следованный комплекс, по-видимому, представляет собой простейший случай триады взаимодействующих спинов с $S = 1/2$ [7, 8]. Это позволяет легко рассчитать схему обменных уровней триады и вычислить температурную зависимость магнитной восприимчивости и сдвига линии ЭПР. Определение собственных значений гамильтониана трехспиновой системы с сильным обменом J_0 между неспаренными электронами радикалов и слабым обменом $g\beta H < J' \ll J_0$ между ионом $\text{Cu}(2)$ и радикалами приводит к системе уровней энергии из одного квартета с $S = 3/2$ и двух дублетов с $S = 1/2$ (рис. 2); соответствующие значения g -факторов для квартета, верхнего и нижнего дублетов равны:

$$g_{3/2} = \frac{2g_{\text{R}} + g_{\text{Cu}}}{3}, \quad g_{1/2} = \frac{4g_{\text{R}} - g_{\text{Cu}}}{3}, \quad g_{1/2} = g_{\text{Cu}}$$

и соответствующие вклады в магнитную восприимчивость равны:

$$\chi_{3/2} = \frac{5N_0 \beta^2}{2kT} \frac{g_{3/2}^2}{3 + \exp(J_0/kT)}, \quad \chi_{1/2} = \frac{N_0 \beta^2}{4kT} \frac{g_{1/2}^2}{3 + \exp(J_0/kT)},$$

$$\chi_{\text{Cu}} = \frac{N_0 \beta^2 g_{\text{Cu}}^2 \exp(J_0/kT)}{4kT (3 + \exp(J_0/kT))},$$

где N_o – общее число спинов. Тогда для полной восприимчивости комплекса имеем:

$$\chi(T) = \frac{N_o \beta^2}{4kT} \left[\frac{g_{Cu}^2 \exp(J_o/kT) + (g_{1/2}^2 + 10g_{3/2}^2)}{3 + \exp(J_o/kT)} \right] \quad (1)$$

На рис. 3 приведено сравнение рассчитанной зависимости $\chi(T)$ по формуле (1) с экспериментально наблюдаемой для поликристаллического образца. При этом принималось, что $g_{Cu}^2 = \frac{g_{||Cu}^2 + 2g_{\perp Cu}^2}{3}$, где $g_{||Cu} =$

2,18 и $g_{Cu} = 2,05$ – значения g -фактора Cu(2), полученные при 4,2°K, $g_{3/2}^2 = \frac{g_{||3/2}^2 + 2g_{\perp 3/2}^2}{3}$, $g_{1/2}^2 = \frac{g_{||1/2}^2 + 2g_{\perp 1/2}^2}{3}$, $J_o/k = 19^\circ K$.

Полученное совпадение расчета $\chi(T)$ по формуле (1) с экспериментом говорит о правильности принятой схемы уровней рис. 2.

Полученное совпадение расчета $\chi(T)$ по формуле (1) с экспериментом говорит о правильности принятой схемы уровней рис. 2.

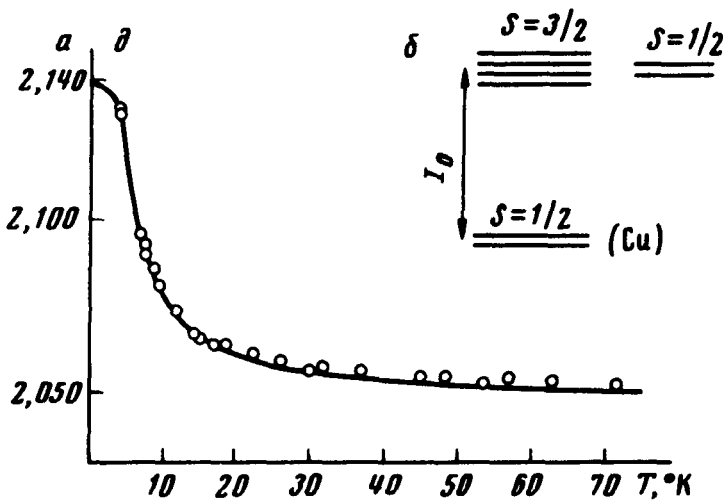


Рис. 2. а – Температурный сдвиг линии ЭПР. Магнитное поле направлено вдоль оси c (кристаллы комплекса относятся к триклинной сингонии [5]). \circ – экспериментальные результаты, — — расчет по формуле(2). б – Схема энергетических уровней триады в сильном магнитном поле

В то время как при высоких температурах $kT \gg J_o$ вклад в восприимчивость дают все три взаимодействующих спина, при $kT \ll J_o$ т. е. при гелиевых температурах парамагнетизм системы обусловлен лишь ионами меди, т. е. нижним дублетом в соответствии с данными по положению линии ЭПР (рис. 2). В отсутствие обменного взаимодействия между триадами спектр ЭПР кристалла согласно схеме уровней рис. 2

состоял бы из нескольких линий определяемых g -факторами $g_{3/2}$, $g_{1/2}$ и g_{Cu} . Однако, при наличии слабого взаимодействия $J \gg \Delta g \beta H$ спектр ЭПР будет состоять из одной линии, положение которой должно определяться средним g -фактором

$$g(T) = g_{Cu} \frac{\chi_{Cu}}{\chi} + g_{3/2} \frac{\chi_{3/2}}{\chi} + g_{1/2} \frac{\chi_{1/2}}{\chi} \quad (2)$$

Результат аналогичный формуле (2) строго получен для случая обменных столкновений неэквивалентных парамагнитных частиц в жидкости [9].

На рис. 2 приведена зависимость $g(T)$, полученная по формуле (2) при $J_0/k = 19^\circ K$ для данной ориентации кристалла. Как видно согласие с экспериментальными результатами полное.

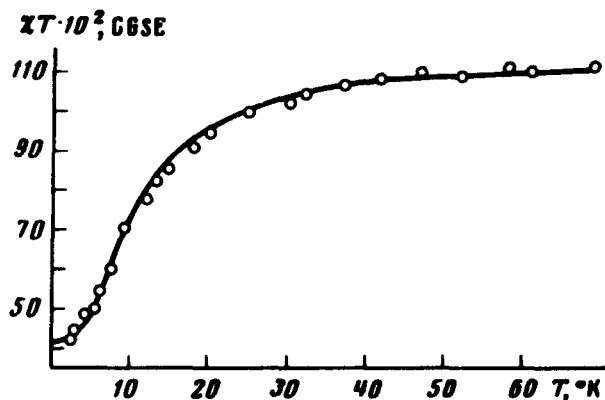


Рис. 3. Температурный ход магнитной восприимчивости комплекса: \circ — экспериментальные результаты, — — расчет по формуле

Таким образом при высоких температурах $kT \gg J_0$ в линию ЭПР дают вклад все три системы обменных уровней триады и положение линии

определяется средним g -фактором $\frac{g_{Cu} + 2g_{\text{H}}}{3}$. При низких температурах $kT \ll J_0$ парамагнитный резонанс практически определяется ионами $Cu(2)$ и положение линии ЭПР определяется их g -фактором. Эффект температурного сдвига линии ЭПР должен наблюдаться в большом числе спиновых систем при наличии сильного и слабого обменного взаимодействия между группами неэквивалентных спинов.

В заключение мы благодарим Н.И.Головину и Г.А.Клицку за ориентацию монокристаллов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 апреля 1974 г.

Литература

- [1] I.Svare, G.Seidel. Phys. Rev., 134A, 172
[2] K.Nagata, Y.Tazuke, K.Tsushima J. Phys. Soc. Japan, 32, 1486, 1972.

- [3] А.А.Меджидов, Ю.Г.Мамедова, Р.Б.Любовский А.И.Кириченко. ТЭХ 6, 133, 1970.
- [4] А.В.Зварыкина, В.Б.Стрюков, Д.И.Федутин, А.Б.Шапиро. Письма в ЖЭТФ, 19, 3, 1974. V.V.Stryukov, S.Ya Umansky, A.V.Zvarikina Chem. Phys. Lett., 18, 240, 1973.
- [5] Л.О.Атовмян, Н.И.Головина, Г.А.Клицкая, А.А.Меджидов, А.В.Зварыкина, В.Б.Стрюков, Д.Н.Федутин. ЖСХ, 15, 6, 1974.
- [6] Дж. Смарт, Эффективное поле в теории магнетизма, стр. 271, М., изд. Мир, 1968.
- [7] С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. Электронный парамагнитный резонанс М., изд. Наука, 1972
- [8] Ю.А.Яблоков, В.А.Гапоненко, М.В.Еремин. В.В.Зеленцов, Т.А.Жемчужникова. Письма в ЖЭТФ, 17, 207, 1972.
- [9] А.Б.Докторов. Диссертация. Новосибирск, 1973
-