

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФТАЛОЦИАНИНА НИКЕЛЯ

А. А. САМУЭЛЯН, Э. Г. ШАРОЯН

Обнаружены и исследованы сигналы ЭПР в монокристаллах фталоцианина никеля. Установлено, что наблюдаемые линии поглощения обусловлены одним парамагнитным центром, который находится в четырех магнитно-неэквивалентных положениях. Определены главные значения g -тензора, времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций, значения локальных и средних концентраций. Обсуждается природа парамагнитных центров.

Известно, что в многократно возогнанных в вакууме поликристаллических и аморфных образцах диамагнитных фталоцианинов обнаруживается одиночный узкий симметричный сигнал ЭПР шириной $\sim 5\text{э}$ и интегральной интенсивностью $\sim 10^{16} \div 10^{17}$ спин/г, который обусловлен разделением зарядов на дефектах кристаллической структуры фталоцианинов [1]. Подобный сигнал наблюдался и в монокристаллах диамагнитного фталоцианина цинка $PcZn$ [2].

В случае взаимодействия аморфных и поликристаллических образцов диамагнитных фталоцианинов с молекулярным кислородом сигнал ЭПР возрастает по мере диффузии O_2 в образцы до значений $\sim 10^{18} \div 10^{19}$ спин/г. Сигнал обусловлен образованием комплексов с переносом заряда в дефектных местах решетки фталоцианинов [1, 3].

В настоящей работе обнаружен ряд линий ЭПР поглощения в монокристаллах фталоцианина никеля $PcNi$. Исследованы параметры, ориентационные и температурные зависимости сигналов. Из опытов по непрерывному насыщению сигналов ЭПР определены времена релаксаций и локальные концентрации. Обсуждается природа наблюдаемых парамагнитных центров.

1. Методика эксперимента

Препарат $PcNi$ синтезирован по Линстеду из фталодинитрила и хлорида никеля [4]. ИК спектры полученных фталоцианинов совпадают с литературными данными [5]. Монокристаллы выращивались по методике [6]. Были получены монокристаллы $PcNi$ β -формы с размерами $10 \times 0,25 \times 0,025$ мм. В [7] установлено, что монокристаллы фталоцианинов β -формы относятся к моноклинной сингонии и характеризуются пространственной группой P_{1a}^2 (класс C_{2h}^5). Параметры элементарной ячейки монокристалла $PcNi$ следующие: $a = 19,9 \text{ \AA}$, $b = 4,71 \text{ \AA}$, $c = 14,9 \text{ \AA}$, $\beta(\angle a, c) = 121,9^\circ$. В элементарной ячейке располагаются 2 молекулы. Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометрах ЭПР-2 ИХФ и РЭ-1301 ($\lambda = 3,2$ см). Точность установки монокристалла относительно магнитного поля была $\pm 5'$. С помощью специальной приставки осуществлялось вращение монокристалла относительно магнитного поля в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Точность установки угла составляла $\pm 20'$. ИК

спектры сняты на UR-10 в области призм KBr и $NaCl$. Образцы изготовлялись в виде взвеси в вазелиновом масле, нанесенной на подложку из кристалла KBr .

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Во всех выращенных нами монокристаллах $PcNi$ обнаружен сигнал ЭПР с интегральной интенсивностью $\sim 10^{18}$ спин/см³. При произвольной ориентации кристалла относительно магнитного поля наблюдалось от одной до трех линий. На рис. 1 представлена форма сигнала поглощения ЭПР для

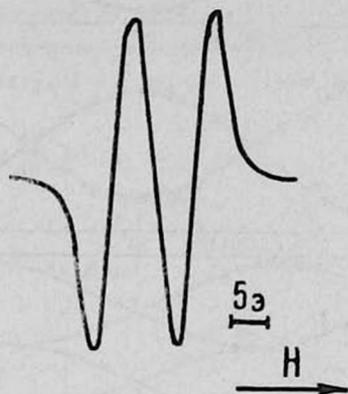


Рис. 1. Спектр ЭПР в монокристалле фталоцианина никеля при $H \perp ab$.

той ориентации монокристалла $PcNi$, для которой величина расщепления максимальна и равна $11,5 \pm 0,5$ э. Эта ориентация соответствует случаю, когда магнитное поле перпендикулярно кристаллографическим осям a и b . На рис. 2 точками представлены экспериментальные значения $g_{\text{эфф}}(\theta)$ эффективного g -фактора, полученные при вращении монокристалла в магнитном поле в трех взаимно перпендикулярных плоскостях — bc^* , c^*a и ab , где $c^* \perp ab$ и составляет угол $31,9^\circ$ с осью c . Угол θ отсчитывается по часовой стрелке соответственно от осей b , c^* и a . Ошибка в определении экспериментальных значений $g_{\text{эфф}}(\theta)$ равна $\pm 0,001$.

Анализ экспериментальных данных, приведенных на рис. 2, позволяет предположить, что все линии поглощения могут быть приписаны одному парамагнитному центру, который может находиться в четырех магнитно-неэквивалентных положениях. При вращении в плоскостях bc^* и c^*a вследствие парного вырождения наблюдаются только две линии, а при вращении в плоскости ab — две или три. Четыре линии не были разрешены потому, что ширина каждой из них больше, чем разница в g -факторах между любыми двумя соседними линиями.

Используя метод, описанный в работе [8], нами определены направления магнитных осей и главные значения g -тензора:

$$g_{xx} = 2,0087, \quad g_{yy} = 2,0018, \quad g_{zz} = 2,0052.$$

На рис. 2 сплошными линиями представлены кривые, рассчитанные по формуле (для плоскостей jk , где i, j, k пробегает значения a, b, c^*)

$$g_{\text{эфф}}^2(\theta) = g_i^2 \cos^2 \theta_{Hj} + g_k^2 \sin^2 \theta_{Hj}, \quad (1)$$

где

$$g_i^2 = g_{XX}^2 \cos^2 Xi + g_{YY}^2 \cos^2 Yi + g_{ZZ}^2 \cos^2 Zi, \quad (2)$$

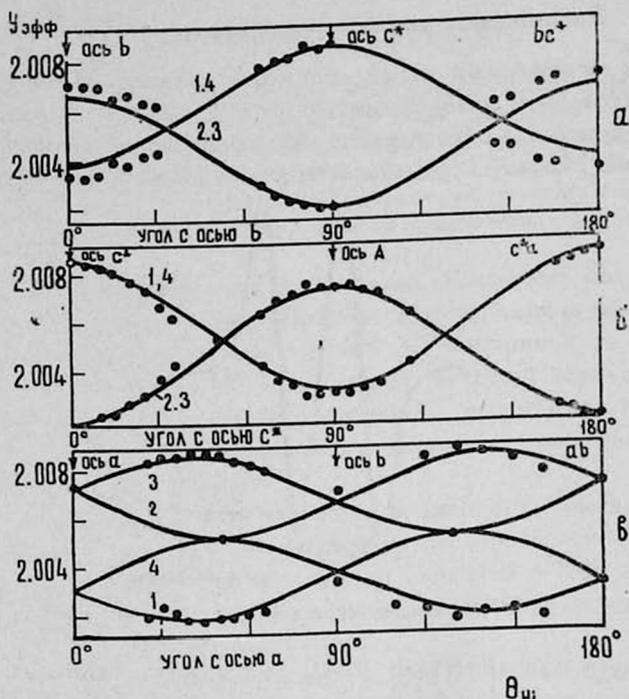


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные (кривые) угловые зависимости эффективного g -фактора в плоскостях bc^* , c^*a и ab ; $\nu = 9,25$ Гц.

XYZ — система взаимно перпендикулярных осей, характеризующих симметрию парамагнитного центра, Xi — угол между осью X и i -ой кристаллографической осью. В таблице приведены расположения магнитных осей этого центра относительно кристаллографических направлений. Точность

Таблица
Ориентация магнитных осей парамагнитного центра относительно кристаллографических осей

	Положения	a	b	c^*
X	1,4	90°	90°	0°
	2	$+39^\circ$	129°	90°
	3	-39°	51°	90°
Y	1	-39°	51°	90°
	2,3	90°	90°	180°
	4	$+39^\circ$	129°	90°
Z	1,3	129°	-39°	90°
	2,4	51°	$+39^\circ$	90°

определения приведенных в таблице углов составляет $\pm 5^\circ$. Ширина линий сигнала, когда поле направлено по осям X, Y, Z, соответственно равна 4,3, 4,3 и 8 э.

Проведены температурные измерения сигнала ЭПР при $\theta=0^\circ$ для случая 2б ($H \perp ab$). Зависимость интегральной интенсивности, снятая при малых, исключающих насыщение СВЧ-мощностях, подчиняется закону Кюри. Ширина индивидуальной линии равна 4,3 э в области температур $77 \div 170^\circ\text{K}$, затем линейно уменьшается до 3,5 э при $\sim 370^\circ\text{K}$, после чего остается постоянной вплоть до 580°K . Разница в g -факторах с температурой не меняется.

При больших СВЧ-мощностях сигнал ЭПР в монокристаллах $PcNi$ насыщается. На рис. 3 представлена зависимость производной сигнала поглощения $H dI''/dH_0$ от амплитуды высокочастотного магнитного поля H_1 при

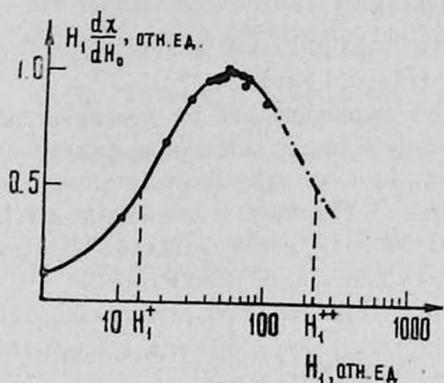


Рис. 3. Кривая насыщения парамагнитных центров в монокристалле $PcNi$ при $T=77^\circ\text{K}$; $H \perp ab$.

$T=77^\circ\text{K}$ и $H \perp ab$. С изменением H_1 ширина линий не менялась, и потому было предположено, что линия неоднородна. Теория насыщения неоднородной линии, представляющей собой суперпозицию гомогенно уширенных не взаимодействующих линий (спиновых пакетов), развита в работах [9—11]. Из анализа кривых насыщения определяются время спин-решеточной релаксации T_1 , ширина спин-пакетов ΔH_n , а также функция распределения спиновых пакетов. Мы воспользовались результатами работы [12], где приводится метод определения T_1 и ΔH_n из кривых непрерывного насыщения при высокочастотной модуляции магнитного поля ω_m , т. е. в условиях быстрого прохождения ($\omega_m T_1 \gg 1$). Это условие, как будет видно ниже, действительно выполняется в нашем случае.

Для определения ΔH_n и T_1 из экспериментальной кривой насыщения необходимо найти H_1^+ и H_1^{++} — два значения микроволнового поля, при которых интенсивность сигнала достигает половины максимального значения (см. рис. 3). Для нашего случая получено: $\Delta H_n = 2$ э, $T_1 = 3,85 \cdot 10^{-5}$ сек, $T_2 = 3,3 \cdot 10^{-8}$ сек. Предполагая, что ширина спин-пакета определяется диполь-дипольными взаимодействиями ($\Delta H_n = \Delta H_{dd}$), можно определить локальную концентрацию парамагнитных центров

[13]. Для хаотического распределения центров $\Delta H_{dd} = Ac$, где $A = 5,4 \cdot 10^{-20}$ э см³. Используя найденное выше значение $\Delta H_n = 2$ э для локальной концентрации получаем $c = 3,6 \cdot 10^{19}$ спин/см³, что примерно в 40 раз превышает среднюю по образцу концентрацию.

Спектры ЭПР *PcNi* испытывают насыщение и при $T = 293^\circ\text{K}$, которое здесь не рассматривается, так как оно слабое и не достигает своего максимума, как при $T = 77^\circ\text{K}$ (см. рис. 3).

С целью изменения концентрации парамагнитных центров и выяснения их природы менялись условия роста монокристаллов *PcNi*.

1. Варьировалась скорость роста от 1,5 до 5 мм/час.

2. Варьировался состав атмосферы в ампуле, где выращивались монокристаллы: при давлении азота $P_{N_2} \sim 180 \div 200$ тор изменялось парциальное давление кислорода от минимально возможного (менее 1 тор) до 30 тор.

3. Монокристаллы выращивались в атмосфере гелия при давлении последнего в 200 тор ($P_{O_2} < 1$ тор).

4. Монокристаллы выращивались из механической мелкодисперсной смеси порошков фталоцианина никеля и фталоцианина безметаллического (*PcH₂*) в соотношении 10:1, а также из полученного в результате синтеза препарата, содержащего *PcNi* и *PcH₂* в соотношении 1:1.

Параметры сигналов ЭПР монокристаллов, выращенных во всех этих сериях, практически не различались между собой.

Выращенные монокристаллы *PcNi* отжигались при $T = 300^\circ\text{C}$ в атмосфере O_2 при давлении последнего в 400 тор. Какого-либо изменения сигнала ЭПР не наблюдалось и в этом случае.

На основании вышеизложенного трудно сделать однозначный вывод о природе парамагнитных центров в монокристаллах *PcNi*, хотя установлено, что сигнал ЭПР обусловлен одним парамагнитным центром, имеющим четыре различные вполне определенные ориентации в кристалле (см. таблицу).

Учитывая эксперименты с поликристаллическими образцами *PcNi* [3], по-видимому, следует предположить, что парамагнитные центры в монокристалле *PcNi* также обусловлены комплексами *PcNi* с молекулами O_2 , которые захватываются в процессе роста в дефектных местах кристалла. Чтобы объяснить постоянную концентрацию ПЦ в различных случаях синтеза, следует предположить, что она, по-видимому, лимитировалась как количеством кислорода, находящимся в реакционной трубке, так и концентрацией структурных дефектов решетки *PcNi*.

В заключение авторы выражают благодарность О. С. Торосяну за полезные обсуждения.

Институт физических исследований
АН АрмССР

Поступила 20.I.1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Шароян, Н. Н. Тихомирова, Л. А. Блюменфельд. ЖСХ, 5, 697 (1964).
2. Э. А. Маркосян, А. А. Самуэлян, Э. Г. Шароян. ЖФХ, 47, 184 (1973).

3. Э. Г. Шароян. Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1966.
4. P. A. Varret, C. E. Dent, R. P. Linstead. J. Chem. Soc., 1719 (1936).
5. А. Н. Сидоров, И. П. Котляр. Оптика и спектроскопия, 11, 175 (1961).
6. Э. А. Маркосян, А. А. Самуэлян, Э. Г. Шароян. Труды IV Всесоюзного совещания-поросту кристаллов, Изд. АН АрмССР, 1972 (дополнительный том).
7. J. M. Robertson. J. Chem. Soc., 615 (1935).
8. П. Эткинс, М. Саймонс. Спектры ЭПР и строение органических радикалов, Изд. Мир, 1970.
9. A. M. Portis. Phys. Rev., 91, 1071 (1953).
10. T. G. Castner Jr. Phys. Rev., 115, 1506 (1959).
11. О. П. Жидков и др. ТЭХ, III, 240 (1967).
12. С. Н. Сафронов и др. Заводская лаборатория, 35, 1463 (1969).
13. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев. ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов, Изд. Химия, М., 1972.

ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ՊԱՐԱՄՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՌԵԶՈՆԱՆՍԸ ՆԻԿԵԼԻ
ՖՏԱԼՈՑԻԱՆԻՆԻ ՄԻԱՔՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ն. Ա. ՍԱՄՈՒԵԼՅԱՆ, Է. Գ. ՇԱՐՈՅԱՆ

Նիկելի ֆտալոցիանինի միաբյուրեղներում հայտնագործվել և ուսումնասիրվել են էՊՌ-ազդանշանները: Հաստատված է, որ դիտվող կլանման գծերը պայմանավորված են մեկ պարամագնիսական կենտրոնով, որը գտնվում է չորս մագնիսորեն ոչ համարժեք դիրքերում: Որոշվել են g -տենզորի գլխավոր արժեքները, սպին-սպինային և սպին-ցանցային ուղղահայացության ժամանակները, լոկալ և միջին կոնցենտրացիաները: Քննարկված է պարամագնիսական կենտրոնների բնույթը:

ELECTRON SPIN RESONANCE IN NICKEL
PHTHALOCYANINE SINGLE CRYSTALS

A. A. SAMUELYAN, E. G. SHAROYAN

ESR signals in nickel phthalocyanine single crystals were discovered and studied. It is established that the observed absorption lines are due to a single paramagnetic centre being in four magnetically non-equivalent sites. The principal values of the g factor, the spin-spin and spin-lattice relaxation times, the values of local and average concentrations of paramagnetic centres were determined. The nature of the paramagnetic centres was discussed.