

Б. М. КОЗЫРЕВ и С. Г. САЛИХОВ

ПАРАМАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В ПЕНТАФЕНИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЕ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 17 VI 1947)

Как известно, при достаточно высоких частотах осциллирующего поля восприимчивость парамагнетиков становится комплексной величиной $\chi = \chi' + i\chi''$, где χ' есть динамическая восприимчивость, а χ'' — коэффициент абсорбции. И χ' и χ'' значительно изменяются у некоторых парамагнетиков при наложении сильного постоянного магнитного поля H , расположенного параллельно или перпендикулярно осциллирующему магнитному полю \tilde{h} .

Парамагнитная релаксация в перпендикулярных полях H объясняется, согласно Френкелю (1), резонансом между частотой ν внешнего поля \tilde{h} и частотой ν_0 ларморовой прецессии результирующего магнитного момента парамагнитного иона или молекулы в постоянном поле H :

$$\nu_0 = \frac{g\mu_0}{h} H,$$

где g — фактор Ланде, μ_0 — магнетон Бора и h — постоянная Планка.

До настоящего времени парамагнитная релаксация в перпендикулярных полях была обнаружена лишь в ряде твердых солей некоторых ионов IV группы периодической системы Менделеева: Cr^{+++} , Mn^{++} , Fe^{+++} , Ni^{++} и Cu^{++} (2, 3), а также в жидких растворах солей Mn^{++} и Cu^{++} (4) и, наконец, в некоторых свободных металлах (5).

При этом оказывается, что в широком диапазоне частот (от $\nu \approx 5 \cdot 10^7$ до $\nu \approx 3,5 \cdot 10^9$ герц) на кривых $\chi'' = \chi''(H)$, снимаемых при постоянной частоте осциллирующего поля ν , максимум абсорбции отвечает условию $\nu/H^* = \text{const}$, где H^* есть напряженность постоянного поля, соответствующая максимальному значению χ'' . Положение максимума для данного вещества не смещается заметным образом при изменении температуры от комнатной до $\sim 14^\circ \text{K}$, согласно данным Завойского (6) по некоторым солям Cu^{++} .

Ввиду общезвестной важности изучения магнитных свойств у свободных радикалов, представляло интерес попытаться обнаружить в них парамагнитную релаксацию. До сих пор, насколько нам известно, магнитные исследования этого класса вещества ограничивались измерениями статической восприимчивости χ_0 .

Для испытания был взят образец пентафенилциклопентадиенила ($C_{35}H_{25}$) в количестве 0,1 г, заключенный в стеклянную ампулу. Этот образец был любезно предоставлен нам В. И. Абрамовым.

Изучению был подвергнут коэффициент парамагнитной абсорбции χ'' в зависимости от напряженности постоянного перпендикулярного поля H методом измерения реакции на генератор (7). Вещество в ампуле помещалось в измерительную катушку, составлявшую часть колебательного контура высокочастотного генератора. Постоянное поле H , перпендикулярное полю катушки, создавалось соленоидом и могло достигать 400 эрстед.

Измерения $\chi'' = \chi''(H)$ были произведены при двух различных частотах осциллирующего поля: $\nu_1 = 4,5 \cdot 10^8$ и $\nu_2 = 5,13 \cdot 10^7$ герц. Температура всех опытов была комнатная (293° К). При обеих частотах обнаружилось легко измеримое влияние перпендикулярного поля H на величину χ'' .

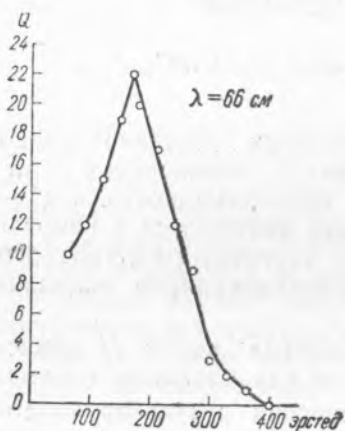


Рис. 1.

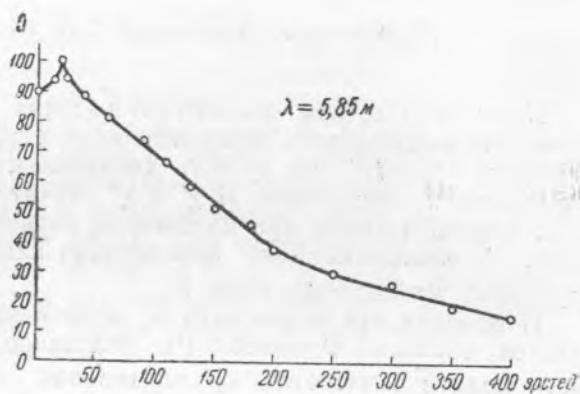


Рис. 2.

Полученные данные изображены на рис. 1 и 2, причем χ'' выражено в условных единицах, различных для каждой частоты. Ноль на оси ординат взят произвольно, так как полное подавление абсорбции при 400 эрстед не достигалось.

Из кривых $\chi'' = \chi''(H)$ видно, что отношение ν/H^* сохраняется постоянным для обеих частот и имеет величину $\sim 2,73 \cdot 10^6$. Условие резонанса $\nu = \nu_0$ приводит к значению $\nu/H^* = g\mu_0/n = 2,8 \cdot 10^6$, если положить, что g -фактор точно равен двум. Таким образом, экспериментальное значение g -фактора для $C_{35}H_{25}$ оказалось равным $\sim 1,95$.

В настоящее время трудно решить, обусловлено ли это отклонение наличием очень слабого орбитального момента у нашего свободного радикала, или же влиянием времени релаксации на положение максимума χ'' .

И в том и в другом случае мы можем, однако, утверждать, что орбитальный магнетизм не играет сколько-нибудь значительной роли в магнитном моменте $C_{35}H_{25}$, и считать основным состоянием этого вещества Σ -состояние.

Наше заключение составляет известный интерес в связи со следующими обстоятельствами. Квантово-механический расчет, сделанный Гюккелем (8), привел его к выводу, что пентафенилциклопентадиенил должен обладать наряду со спиновым также и орбитальным магнетиз-

мом. Экспериментальные же данные по статической восприимчивости этого вещества, полученные Мюллером и Мюллер-Родлофом (⁹), не подтвердили вывода Гюккеля. Измеряя χ_0 в довольно широком интервале температур, они получили для $C_{35}H_{25}$ значение константы Кюри-Вейсса $-12^\circ \pm 10^\circ$, т. е. достаточно хорошее согласие с законом Кюри; магнитный момент $C_{35}H_{25}$ при учете диамагнитной поправки оказался равным 1,72—1,71 магнетона Бора. Это весьма близко к теоретическому значению чисто спинового момента $\mu = \sqrt{4S(S+1)} \cdot \mu_0$, равному 1,73 μ_0 при $S=1/2$. Таким образом, согласно данным Мюллера, можно считать, что пентафенилциклопентадиенил практически не имеет орбитального магнетизма и, следовательно, находится в Σ -состоянии.

Наши данные следует признать подтверждающими этот результат Мюллера. Мы полагаем, что измерение парамагнитной абсорбции в свободных радикалах может иметь значение и в дальнейшем как метод определения основного состояния этих веществ, не зависящий от измерений статической восприимчивости.

Физико-технический институт
Казанского филиала
Академии Наук СССР

Поступило
17 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 15, 409 (1945). ² E. Zavoisky, J. of Phys., 10, 197 (1946). ³ Е. К. Завойский, ЖЭТФ, 16, 61 (1946). ⁴ Е. К. Завойский, ЖЭТФ, 15, 344 (1945). ⁵ Е. К. Завойский, Докторская диссертация, ФИАН, 1944. ⁶ E. Zavoisky, J. of Phys., 9, 211 (1945). ⁷ С. А. Альтшулер, Е. К. Завойский и Б. М. Козырев, ЖЭТФ, 14, 407 (1944). ⁸ E. Hüskel, Trans. Farad. Soc., 30, 16 (1934). ⁹ E. Müller u. J. Müller-Rodlof, Ber. dtsh. chem. Ges., 69, 4, 785 (1936).