

УДК 544.117

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. МУРОМЦЕВ, В. В. ПОМОРЦЕВ, Г. А. ВАЛЬКОВА,
В. Г. ЧЕРЕДИНЦЕВ, Д. Н. ШИГОРИН

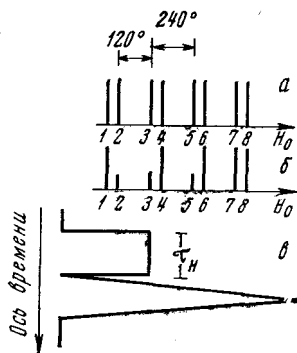
ОБМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ТУННЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ ЯДЕР В РАДИКАЛЬНЫХ ПАРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 14 VII 1972)

Для изучения структуры молекул и механизма химических реакций необходимы сведения о динамике электронно-ядерных движений в основном электронно-колебательном состоянии молекул. В настоящей работе приводятся данные, свидетельствующие о связи между энергией взаимодействий в радикальных парах и туннельными движениями метильных групп. Исследовались в диапазоне от 10 до 77° К форма спектров э.п.р. и эффекты дискретной спектральной диффузии (д.с.д.) в парамагнитных центрах (п.м.ц.), образующихся в γ -облученной изомасляной кислоте.

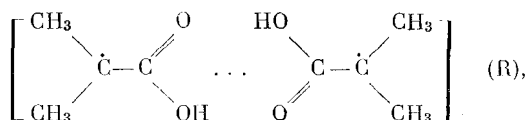
Измерения спектров э.п.р. проводились с помощью низкотемпературной приставки ⁽¹⁾ на супергетеродинном спектрометре ⁽²⁾. Для исследования

Рис. 1. Диаграммы, поясняющие принцип измерения времен туннельных переходов методом исследования эффектов дискретной спектральной диффузии э.п.р. *a* — спектр э.п.р. радикального фрагмента, включающего заторможенную метильную группу; *b* — тот же спектр после насыщения компоненты 3; *в* — диаграмма изменения во времени поляризуемого магнитного поля в используемом методе наблюдения эффектов д.с.д.



эффектов д.с.д. к спектрометру были сделаны дополнительные устройства, позволяющие осуществлять периодическое импульсное включение поляризуемого магнитного поля с амплитудами до 50 э и длительностью импульсов от 0,1 до 2 мсек. и линейную пилообразную развертку с амплитудой до 150 э и временем развертки 500 мсек. (см. временную диаграмму на рис. 1в).

На рис. 2 показаны спектр и производная спектра э.п.р. при 10° К в образцах изомасляной кислоты, облученной при 77° К с дозой 1 Мрад. Спектр, состоящий из 13 компонент, можно объяснить взаимодействием неспаренного электрона (н.э.) с 4 эквивалентными протонами с константами сверхтонкого взаимодействия (с.т.в.) 20 э и другими 4 эквивалентными протонами с константами с.т.в. 11 э. Спектр можно отнести к радикальной паре



в которой заторможено вращение метильных групп, величина обменного взаимодействия между н.э. много больше констант с.т.в., а константа тонкой структуры не больше 4 э (последнее предположение означает, что расстояния между н.э., составляющими пару, превышает 20 Å). Такого типа пары обнаружены и идентифицированы в работе (3).

На рис. 3 показана осциллограмма производной спектра э.п.р. для п.м.ц. в изомасляной кислоте, иллюстрирующая эффекты д.с.д., регистрируемые

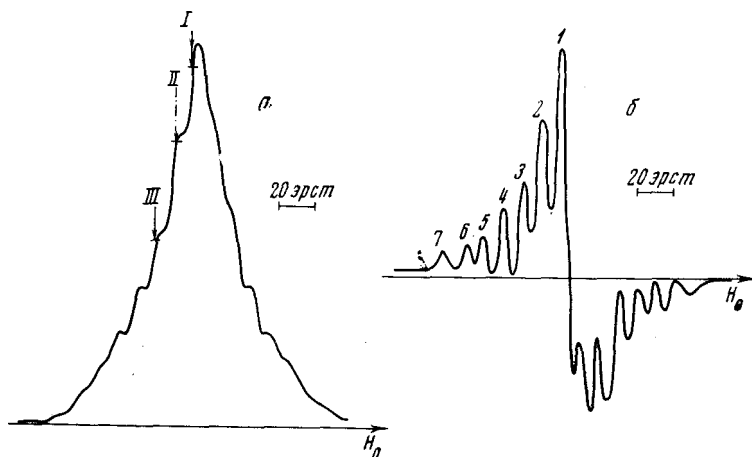


Рис. 2. Производная спектра (а) и спектр поглощения (б) при 10° К в облученной изомасляной кислоте. Спектр поглощения получен методом регистрации сигналов дисперсии в условиях быстрого адиабатического прохождения. Стрелка с цифрой II указывает место насыщения неоднородной линии, а стрелки с цифрами I и III — места, где наблюдаются эффекты д.с.д. (см. рис. 3)

по методу (4). Значение магнитного поля на неоднородно уширенной линии э.п.р., при котором насыщались п.м.ц., отмечено на рис. 2 и 3 цифрой II. При уменьшении длительности насыщающего импульса до 1 мсек. индуцированные дырки в местах, отмеченных стрелками с цифрами I и III практически исчезают, а центральная дырка (место II) остается заметной.

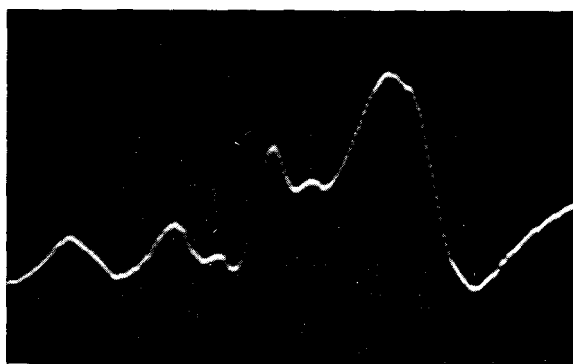


Рис. 3. Осциллограмма части спектра, полученная при быстрой развертке магнитного поля (время прохождения 200 мсек.). Спектр регистрировался при частоте модуляции магнитного поля 500 кГц, амплитуде модуляции 0,5 э, непосредственно после действия насыщающего импульса длительностью 2 мсек.

Расщепление между дырками $10 \pm 0,5$ э. При небольших перемещениях места возбуждения в неоднородной линии все три дырки примерно синхронно сдвигаются.

Если сдвинуть место возбуждения примерно на 10 э в сторону слабых полей, то наблюдаются три дырки с расстоянием между I и II, равным 16 ± 1 э. Расщепление между II и III дырками при этом сохраняется равным $10 \pm 0,5$ э. При насыщении других мест неоднородной линии расщеп-

ление между дырками составляет либо 10, либо 16 э, причем иногда одна из трех дырок еле заметна. При повышении температуры до 15° К дырки фактически незаметны.

В диапазоне от 10 до 77° К наблюдается обратимое изменение формы спектра. При 77° К спектр состоит из 7 компонент с одинаковыми расщеплениями, равными 22,7 э. Этот спектр можно отнести к монадикалу с двумя метильными группами. В интервале между 10 и 77° К наблюдаемый спектр ориентировочно можно представить как сумму тринадцати- и семи-компонентных спектров. Из спектров при 10° К можно заключить, что константы с.т.в. для протонов заторможенной метильной группы, отнесенные к монадикалу, равны $A = 40$ и $B = 22$ э. Константу с.т.в. для третьего протона метильной группы можно оценить из приближенного соотношения $C = 3A_0 - A - B = 6$ э, где $A_0 = 22,7$ э — изотропная константа, полученная из спектра при 77° К, когда разморожено вращение метильной группы и протоны эквивалентны. Мы полагаем, что эффекты д.с.д. в данном случае обусловлены туннельными медленными переходами протонов метильной группы, при которых локальное магнитное поле на н.э. изменяется либо на $\Delta H_1 = \frac{1}{2} (A - B) = \frac{1}{2} (40 - 22) = 9$ э, либо на $\Delta H_2 = \frac{1}{2} (A - C) = \frac{1}{2} (40 - 6) = 17$ э. Уменьшение изменения локального поля в два раза здесь обусловлено делокализацией н.э. по радикалам пары. Исчезновение индуцированных дырок при длительности насыщающего импульса 1 мсек., по-видимому, свидетельствует о том, что частота корреляции туннельных вращений составляет ~ 1 кгц, что согласуется с некоторыми известными данными (см. обзор ⁽³⁾). Наблюдаемые в диапазоне от 10 до 77° К спектры э.п.р., по-видимому, дают основание предположить следующее.

При 10° К оба радикала пары находятся в основном крутильном колебательном состоянии $v = 0$ и, несмотря на относительно большое расстояние между радикалами пары ($r_n > 20$ Å), энергия обменного взаимодействия между н.э. достаточно велика (частота обмена больше 10^9 гц). Из наличия спектра пары при 10° К следует, что триплетный уровень пары при этой температуре достаточно заселен и, следовательно, частота обмена не превышает $2 \cdot 10^{11}$ гц. При 50° К оказывается заметно населенным первый возбужденный туннельный колебательный уровень метильной группы ⁽⁶⁾. Переходы между нулевым и первым крутильными уровнями приводят к размытию этих уровней ⁽⁷⁾, в результате чего возникает различие в энергиях радикалов, составляющих пару. Когда это различие превышает некоторую величину, обмен между н.э., составляющими пару, оказывается невозможным. С другой стороны, в результате переходов между нулевым и первым крутильными уровнями возникают быстрые крутильные движения протонов и их константы с.т.в. становятся одинаковыми.

В первом приближении можно полагать, что в образце имеется динамическое равновесие между радикальными парами, в которых заторможены туннельные вращения и имеется быстрый электронный обмен между н.э., и парами, в которых расторможено вращение протонов и нет обмена между н.э. Спектр э.п.р. представляет сумму спектров от п.м.ц. указанных двух типов. С изменением температуры изменяется лишь относительная концентрация п.м.ц. этих двух типов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
12 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. А. Асатурян, И. В. Черняк и др., Приборы и техн. эксп., 6, 203 (1968).
² В. И. Муромцев, А. К. Пискунов, Н. В. Берейн, Радиотехника и электроника, 7, 1206 (1962). ³ Л. Я. Джавахишвили, Г. Д. Кетиладзе, Т. И. Сапаладзе, ФТТ, 10, 3715 (1968). ⁴ Дж. Феер, Е. Герэ, В сборн. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках, ИЛ, 1962, стр. 177. ⁵ A. Eisenberg, S. Reich, J. Chem. Phys., 51, 5706 (1969). ⁶ Ч. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1959. ⁷ J. L. Carolon, S. Clough et al., J. Phys. Chem. Solid State Phys., 5, 631 (1972).