

## НОВЫЙ ТИП СПЕКТРОВ ЭПР В ЧАСТИЧНО ОРИЕНТИРОВАННОЙ МАТРИЦЕ

*И.В.Овчинников, И.Г.Бикчантаев, Н.Е.Домрачева*

В спектрах ЭПР частично ориентированных матриц наряду с линиями, характерными для стеклообразных систем обнаружены дополнительные линии с угловой зависимостью, характерной для монокристаллов. Выяснены условия наблюдения этих дополнительных линий.

Большая информативность спектров ЭПР в монокристаллах, как известно, является, прежде всего, следствием зависимости положения линий от ориентации монокристалла во внешнем магнитном поле. Эта зависимость, естественно, отсутствует в спектрах ЭПР систем с хаотическим распределением частиц (порошки, высокотемпературные и низкотемпературные стекла). По мере увеличения степени ориентации парамагнитных частиц в частично ориентированной матрице должна происходить трансформация спектра, свойственного стеклообразной системе в спектр, характерный для монокристалла, т. е. должна осуществляться некоторая промежуточная ситуация. Такими частично ориентированными матрицами являются жидкие кристаллы. Однако, насколько нам известно, в ориентированных жидких кристаллах в условиях, когда поступательное и вращательное движение парамагнитных частиц заморожено, до сих пор наблюдались спектры, отличие которых от спектров хаотически ориентированных систем состояло лишь в зависимости интенсивности (но не положения) отдельных линий от направления магнитного поля по отношению к выделенной оси ориентирования [1, 2].

Мы сообщаем о наблюдении в ориентированных жидкокристаллических матрицах спектра ЭПР "промежуточного" типа (рис. 1 и рис. 2). На-

ряду с линиями, характерными для стеклообразного состояния, положение которых определяется минимальным и максимальным значениями резонансного магнитного поля [3], в спектре появляются дополнительные линии, положение которых, как в монокристаллах, зависит от ориентации образца относительно магнитного поля.

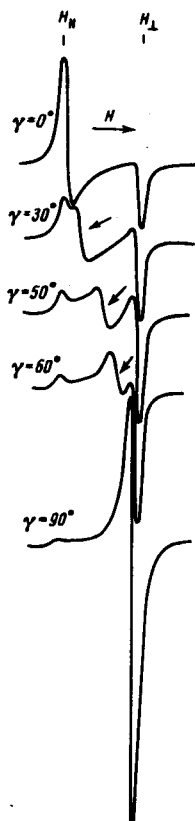


Рис. 1. Спектры ЭПР диметилдитиокарбамата меди в ориентированном лиотропном жидком кристалле (водный раствор лаурата натрия),  $T = 180\text{K}$

Спектр комплекса меди (рис. 1) в первоначальной ориентации (угол  $\gamma$  между осью ориентирования и магнитным полем равен нулю) состоит из двух обменно суженных линий, характерных для частиц, обладающих аксиальной симметрией с  $g$ -факторами  $g_{\parallel} = 2,103$ ,  $g_{\perp} = 2,023$ . Положение дополнительной линии, определенное в точке ее пересечения с нулевой линией зависит от угла посредством соотношения  $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \gamma + g_{\perp}^2 \sin^2 \gamma$ . Интенсивность параллельной компоненты при  $\gamma = 0$  больше, чем при  $\gamma = \pi/2$ , что свидетельствует о преимущественной ориентации аксиальных осей молекул вдоль оси ориентирования.

В спектре ЭПР комплекса ванадила (рис. 2) каждой паре (параллельной и перпендикулярной) компонент сверхтонкой структуры с определенным значением проекции ядерного магнитного момента ( $I_{V51} = 7/2$ ) соответствует дополнительная линия, перемещающаяся при вращении образца в противофазе по сравнению с предыдущим случаем. Интенсивность параллельных компонент в первоначальной ориентации  $\gamma = 0$  меньше, чем при  $\gamma = \pi/2$ , что указывает на преимущественное распределение аксиальных осей молекул в плоскости перпендикулярной оси ориентирования. Дополнительные линии в этом случае выражены слабее и не пе-

ресекают нулевую линию. По этой причине они не были замечены в предыдущих исследованиях, проводившихся на кристаллах нематического типа.

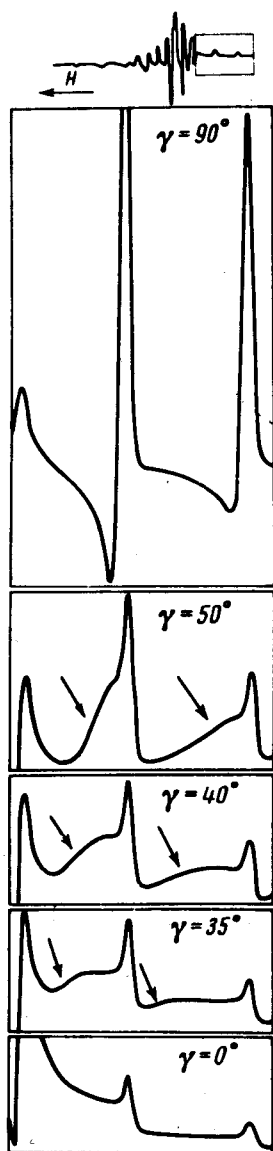


Рис. 2. Фрагменты спектров ЭПР ацетилацетоната ванадила в ориентированном нематическом жидком кристалле (МВВА),  $T=180\text{K}$

Теоретический расчет формы линии поглощения модельной системы на ЭВМ (рис. 3) не только полностью подтверждает саму возможность существования необычных дополнительных линий, но и объясняет различие положения, интенсивности и формы этих линий в спектрах, представленных на рис. 1 и рис. 2. Как следует из рисунков, наилучшие условия для наблюдения дополнительной линии реализуются в случае распределения аксиальных осей вдоль выделенного направления. Эти условия зависят от анизотропии  $g$ -фактора. Если анизотропия  $g$ -фактора значительна, то линия ярче выражена при прочих равных условиях, когда  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  по сравнению со случаем, когда  $g_{\parallel} < g_{\perp}$ .

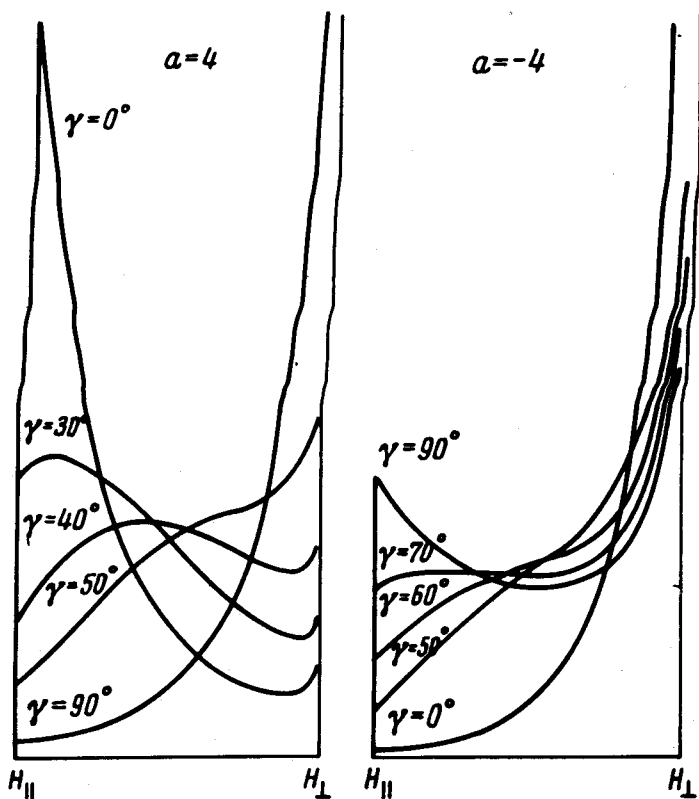


Рис. 3. Теоретические интегральные линии поглощения частиц с  $\xi_{||} - \xi_{\perp} = 0,08$ , аксиальные оси которых распределены относительно выделенного направления с вероятностью  $P(\beta) \sim \sim e^{a \cos^2 \beta}$  [1]. Случаи  $a > 0$  и  $a < 0$  соответствуют двум полученным в экспериментах способам распределения

Благодаря обнаруженной особенности информативность спектров ЭПР возрастает и, тем самым, открываются дополнительные широкие возможности исследования частично ориентированных систем.

Авторы глубоко благодарны Б.М. Козыреву и С.А. Альтшулеру за внимание к работе и полезное обсуждение.

Казанский  
физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
19 апреля 1976 г.

### Литература

- [1] J. Bulthuis, C.W. Hilbers, C. Maclean. *Magnetic Resonance*, **4**, 201, 1974.
- [2] J.H. Freed. *Annual Rev. Phys. Chem.*, **23**, 265, 1972.
- [3] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. ЭПР соединений элементов промежуточных групп, М., 1972, стр. 358.