

М. Н. Уваров, Л. В. Кулик

Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: uvarov@kinetics.nsc.ru

ИЗУЧЕНИЕ СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ ТРИПЛЕТНОГО ФУЛЛЕРена C_{60} В СТЕКЛООБРАЗНОМ ОРТО-ТЕРФЕНИЛЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО ЭХА *

Получены эхо-детектируемые ЭПР спектры триплетного фуллерена C_{60} в стеклообразной матрице орто-терфенила при температурах 80÷260 К. Для моделирования сужения спектра с увеличением температуры использовалась модель быстрых анизотропных псевдовращений (динамический эффект Яна – Теллера) молекулы C_{60} в потенциале, создаваемом стеклообразной матрицей. Произведена оценка величины этого потенциала и времени корреляции псевдовращений.

Ключевые слова: электронное спиновое эхо, триплетное состояние, фуллерен.

Введение

Фуллерен C_{60} , обнаруженный в 1985 г. и названный бакминстерфуллереном, является одной из стабильных аллотропных форм углерода. Молекула C_{60} имеет форму усеченного икосаэдра (футбольного мяча) и высокую группу симметрии I_h . C_{60} легко возбуждается в триплетное состояние $^3C_{60}$ вспышкой видимого или ультрафиолетового света с возникновением высокой спиновой поляризации, т. е. разности населенностей спиновых подуровней. Имея такие уникальные свойства, материалы на основе фуллеренов являются перспективными для создания МАЗЕРов [1] и квантовых компьютеров.

Триплетное состояние C_{60} изучается в течение многих лет. В работе [2] были представлены результаты квантово-химических вычислений электронной структуры молекулы C_{60} в основном состоянии, в котором отсутствуют вырожденные уровни. При возбуждении в триплетное состояние происходит вырождение электронных уровней, которое снимается вследствие эффекта Яна – Теллера. Согласно общепринятой точке зрения наиболее энергетически выгодным

является понижение симметрии до D_{5d} [3]. Также предпринимались исследования формы линии спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) $^3C_{60}$, находящегося в различных окружениях: время-разрешенного [4–6], эхо-детектируемого [7; 8], однако в настоящее время существуют несколько различных интерпретаций температурной зависимости спектров ЭПР $^3C_{60}$. Основным недостатком моделей, предложенных в работах [5; 8] является то, что они предсказывают очень короткое время поперечной спиновой релаксации T_2 для $^3C_{60}$, что находится в явном противоречии с экспериментальными данными.

Целью настоящей работы является исследование спиновой динамики фотовозбужденного триплетного состояния C_{60} в зависимости от температуры и построение модели, непротиворечиво объясняющей температурную зависимость спектров ЭПР и времени релаксации T_2 для $^3C_{60}$.

Уровни энергии триплетной молекулы

Молекулу в триплетном состоянии описывают гамильтонианом, в который основные вклады вносят Зеемановское взаимодействие

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых № МК-7440.2006.3, Фонда поддержки отечественной науки и совместного гранта РФФИ и Японского общества продвижения науки (Japan Society for Promotion of Science) № 06-03-91362.

твие электронного спина триплета и магнитное диполь-дипольное взаимодействие двух неспаренных электронов молекулы:

$$H = g\beta \mathbf{B}_0 S + H_D, \quad (1)$$

где \mathbf{B}_0 – вектор внешнего магнитного поля; S – оператор электронного спина триплета, $S=1$; β – магнетон Бора. Анизотропию g -фактора мы не учитывали ввиду ее малости. В лабораторной системе координат (X, Y, Z) вектор \mathbf{B}_0 направлен вдоль оси Z . Второй член гамильтониана (1) можно записать через тензор расщепления в нулевом поле D_{ij} :

$$H_D = \frac{1}{2} S D_{ij} S_j.$$

В молекулярной системе координат (x, y, z) (системе координат главных осей тензора D_{ij}) внешнее магнитное поле равно $\mathbf{B} = B_0(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$, где θ и ϕ – полярный и азимутальный углы вектора \mathbf{B}_0 соответственно, тензор D_{ij} может быть переписан в виде

$$H_D = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S^2 \right) + E \left(S_x^2 - S_y^2 \right),$$

где D и E – параметры расщепления в нулевом поле.

В первом порядке теории возмущения, считая $D, E \ll g\beta B_0$ (приближение сильно-го магнитного поля), получим частоты переходов между спиновыми уровнями триплета T_0, T_+, T_- . Для переходов $T_0 \rightarrow T_+$ и $T_0 \rightarrow T_-$ они равны соответственно [9]:

$$\begin{aligned} F_{0+} &= g\beta B_0 + \frac{D}{2} (3\cos^2\theta - 1) + \frac{3E}{2} \sin^2\theta \cos 2\phi; \\ F_{0-} &= g\beta B_0 - \frac{D}{2} (3\cos^2\theta - 1) - \frac{3E}{2} \sin^2\theta \cos 2\phi. \end{aligned} \quad (2)$$

Поляризация триплетных состояний

Выразим собственные функции триплета в высоком магнитном поле через собственные функции гамильтониана в нулевом поле T_x, T_y и T_z .

$$\begin{aligned} T_0 &= iT_x \sin\theta \cos\phi + iT_y \sin\theta \sin\phi + iT_z \cos\theta; \\ T_+ &= T_x \frac{i \sin\phi + \cos\theta \cos\phi}{\sqrt{2}} - T_y \frac{i \cos\phi + \cos\theta \sin\phi}{\sqrt{2}} + T_z \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}; \\ T_- &= -T_x \frac{i \sin\phi + \cos\theta \cos\phi}{\sqrt{2}} + T_y \frac{i \cos\phi + \cos\theta \sin\phi}{\sqrt{2}} + T_z \frac{\sin\theta}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Будем считать, что населенности состояний в нулевом магнитном поле T_x, T_y и T_z не-посредственно после образования триплета

есть соответственно p_x, p_y и p_z . Населенностя состояний T_0, T_+, T_- , вычисленные на основании (3) есть

$$\begin{aligned} p_0 &= p_x \sin^2\theta \sin^2\phi + p_y \sin^2\theta \cos^2\phi + p_z \cos^2\theta; \\ p_+ &= p_- = \frac{1}{2} p_x (\cos^2\theta \cos^2\phi + \sin^2\phi) + \\ &+ \frac{1}{2} p_y (\cos^2\theta \sin^2\phi + \cos^2\phi) + \frac{1}{2} p_z \sin^2\theta. \end{aligned}$$

Тогда интенсивности переходов $T_+ \rightarrow T_0$ и $T_- \rightarrow T_0$ равны

$$\begin{aligned} p_+ - p_0 &= p_- - p_0 = \frac{1}{2} p_x (\cos^2\theta \cos^2\phi + \sin^2\phi - \\ &- 2\sin^2\theta \sin^2\phi) + \frac{1}{2} p_y (\cos^2\theta \sin^2\phi + \cos^2\phi - \\ &- 2\sin^2\theta \cos^2\phi) + \frac{1}{2} p_z (\sin^2\theta - 2\cos^2\theta). \end{aligned} \quad (4)$$

Как видно из (4), интенсивности переходов обращаются в ноль в случае $p_x = p_y = p_z$. В иных случаях наблюдается поляризация спина триплета, и интенсивности переходов становятся отличны от нуля. Различие между p_x, p_y и p_z обусловлено тем, что скорости интеркомбинационных переходов из возбужденного синглетного состояния в триплетное зависят от спинового подуровня, на который происходит переход (T_x, T_y или T_z для нулевого магнитного поля) [10].

Эксперимент

Фуллерен C_{60} любезно предоставлен проф. И. А. Нуретдиновым (Казанский институт органической и физической химии им. Арбузова). C_{60} был растворен в неполярном органическом растворителе орто-терфениле (ОТФ) с концентрацией примерно 10^{-4} моль/литр. Раствор помещался в ампулы с внутренним диаметром 4 мм. Производилось не менее трех циклов обезгаживания растворов: замораживания – откачивания воздуха из ампулы с раствором – размораживания, после чего при высоком вакууме ампула запаивалась. Непосредственно перед проведением экспериментов образец нагревался до температуры плавления ОТФ и затем быстро охлаждался в жидким азоте, таким образом было получено стеклообразное состояние ОТФ.

Эксперименты производились на импульсном ЭПР спектрометре Bruker ESP-380E, оснащенном диэлектрическим резонатором (Bruker ER 4118 X-MD-5), который был помещен в криостат Oxford Instruments CF 935, охлаждаемый жидким азотом. Для возбуждения C_{60} в триплетное состояние, использовался свет второй гармоники импульсного YAG лазера Surelite I-10 с длиной волны

532 нм, длительностью импульса 10 нс, частотой повторения импульсов 7 Гц, энергией в одной вспышке света 20 мДж. Рабочая частота ЭПР спектрометра равнялась 9,493 ГГц. Для наблюдения сигнала электронного спинового эха применялась двухимпульсная последовательность $\pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{эхо}$ с задержкой $\tau = 120$ нс, с длительностью микроволновых $\pi/2$ и π импульсов 16 и 32 нс соответственно. Сигнал спинового эха оцифровывался и интегрировался встроенным интегратором. Аппаратная задержка между вспышкой лазера и началом импульсной последовательности равна примерно 200 нс.

Экспериментальные результаты

Эхо-детектируемые (ЭД) ЭПР спектры $^3C_{60}$ в стеклообразном ОТФ, снятые при различных температурах в пределе 80–260 К показаны на рис. 1. Спектры являются спин-поляризованными с участками абсорбции в низкопольной области и эмиссии в высокопольной, т. е. наблюдается эффект химической поляризации электронов. Видно, что при увеличении температуры происходит значительное сужение спектра.

В работах [5; 8] изменение формы линии ЭД ЭПР спектров $^3C_{60}$ в стеклообразной матрице с увеличением температуры объяснялось с помощью предположения об изотропном псевдовращении (динамическом эффекте Яна – Теллера) молекулы $^3C_{60}$. Для температур выше 80 К характерное время псевдовращений предполагалась в работе [5] порядка обратной ширины статического спектра ЭПР $^3C_{60}$, т. е. $\tau_c \sim 1/D \sim 1$ нс. Сходные предположения выдвигались также в работе [8]. Однако данное объяснение не является удовлетворительным, поскольку псевдовращение с такой скоростью привело бы к очень короткому времени спин-спиновой релаксации $T_2 \sim \tau_c \sim 1$ нс, что не позволило бы наблюдать ЭСЭ в данной системе. Согласно полученным в настоящем исследовании данным по кинетике спада сигнала электронного спинового эха, наблюдается гораздо большее время $T_2 > 200$ нс, причем T_2 слабо зависит от температуры в диапазоне 80–240 К.

В случае быстрых изотропных псевдовращений ($1/\tau_c > D$) диполь-дипольное взаимодействие усредняется полностью, сигнал эха становится ненаблюдаемым методом электронного спинового эха: спектр вырождается в одну узкую линию шириной меньше 1 Гц. Это явление наблюдалось у $^3C_{60}$ в жидкост-

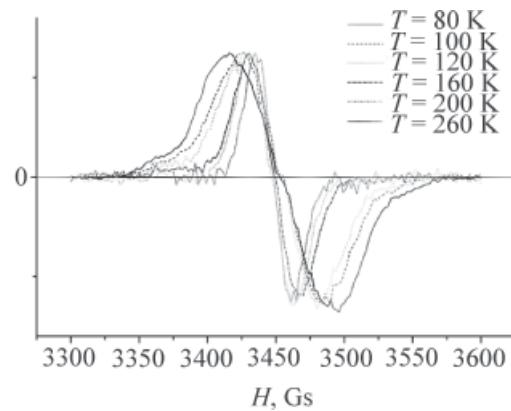


Рис. 1. ЭД ЭПР спектры $^3C_{60}$ в стеклообразном орто-терфениле при различных температурах

тях при помощи время-разрешенного [11] и импульсного ЭПР с регистрацией спада свободной индукции [12]. Однако спектры $^3C_{60}$ в стеклообразном ОТФ не описываются моделью быстрых изотропных псевдовращений.

Мы предлагаем модель быстрых анизотропных псевдовращений ($\tau_c \ll 1/D \sim 1$ нс) молекулы $^3C_{60}$, вытянутой вдоль одного направления вследствие эффекта Яна – Теллера. В этом случае ориентация молекулы $^3C_{60}$ определяется направлением этой выделенной оси, сонаправленной с осью z тензора D_{ij} этой молекулы. Предполагается также, что псевдовращения каждой молекулы фуллерена происходят в потенциале $U(\alpha)$, определяемым взаимодействием отдельной молекулы $^3C_{60}$ со стеклообразной матрицей окружения. Потенциал $U(\alpha)$ зависит от угла α между направлением оси z тензора D_{ij} триплетной молекулы C_{60} и выделенным направлением ее локального окружения. Плотность вероятности распределения углов α при быстрых псевдовращениях в потенциале $U(\alpha)$ определяется распределением Больцмана:

$$\frac{dW}{d\alpha} = \exp\left(-\frac{U(\alpha)}{kT}\right) \cdot \sin \alpha, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура. В таком случае при моделировании спектров необходимо усреднять резонансные частоты $^3C_{60}$ для различных углов α . При этом происходит лишь частичное усреднение тензора D_{ij} , что вызывает сужение спектра ЭПР на величину, определяемую отношением $U(\alpha) / kT$.

Численное моделирование

ЭД ЭПР спектры $^3C_{60}$ численно моделировались следующим образом. При помощи

пакета программ MATLAB 7.0 усреднялись все возможные резонансные частоты (2) при различных ориентациях тензора H_D относительно направления внешнего магнитного поля при фиксированном случайном направлении выделенной оси локального окружения, учитывая распределение по углам α (5). Предполагалось, что происходят переходы $T_0 \rightarrow T_+$ and $T_0 \rightarrow T_-$. Интенсивность сигнала эха при фиксированном магнитном поле B_0 (индивидуальная линия) строилась пропорционально количеству тех ориентаций молекулы ${}^3\text{C}_{60}$, при которых возникает резонанс, а также пропорциональна разности населенностей уровней (4). Далее, каждая индивидуальная линия уширялась с заданной шириной H_d : производилась свертка с гауссовой функцией. После этого полученный спектр

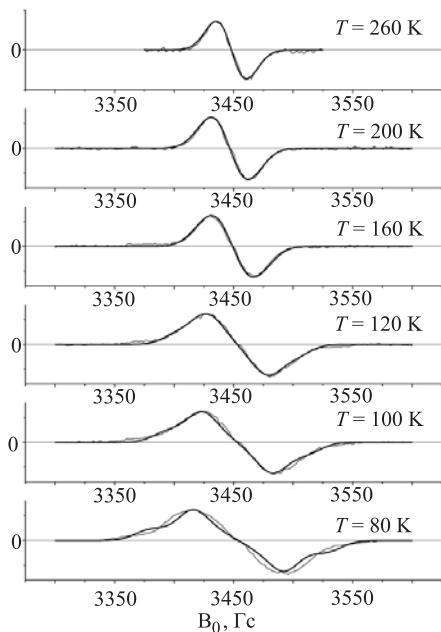


Рис. 2. Численное моделирование сужения ЭД ЭПР спектров с увеличением температуры: (жирные кривые) в сравнении с экспериментальными (тонкие кривые)

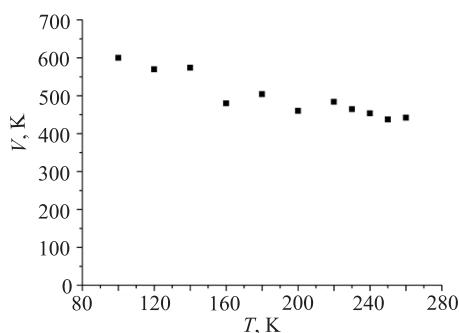


Рис. 3. Величина потенциала $U(\alpha) = -V\cos(\alpha)$, создаваемого локальным окружением, в зависимости от температуры

усреднялся по всем возможным направлениям выделенной оси локального окружения.

Параметры расщепления в нулевом поле $D/g\beta = 115$ Гц, $E/g\beta = 0$, населенности $p_x = p_y = 1$, $p_z = 0$ [5; 8], $g = 1,9996$ [13], индивидуальная ширина линии $H_d = 15$ Гц применялись для моделирования спектров при всех температурах. Варьировался только потенциал $U(\alpha)$.

Обсуждение результатов

Спектры, моделированные с $U(\alpha) = -V\cos(\alpha)$, показаны на рис. 2. Видно хорошее согласие экспериментальных спектров с расчетными. На рис. 3 представлена зависимость параметра V (в единицах температуры) от температуры. При увеличении температуры параметр V незначительно уменьшается. Это можно объяснить размягчением стеклообразной матрицы ОТФ. Аналогичное явление – увеличение подвижности матрицы ОТФ нитроксильных радикалов – наблюдалось ранее [14; 15].

Спектры удачно моделировались с другими потенциалами: $U(\alpha) = V\alpha^2$ и $U(\alpha) = -V\cos(2\alpha)$. При этом подбирались подходящие параметры V , которые отличались друг от друга в каждом конкретном случае, однако их температурная зависимость качественно не менялась.

Время корреляции псевдовращений ${}^3\text{C}_{60}$ τ_c можно легко оценить для тех температур, где происходит значительное сужение ЭД ЭПР спектров. В этом случае псевдовращения приводят к флуктуациям резонансной частоты спина триплета, характерная величина которых есть $\Delta_\omega \approx D \approx 2 \cdot 10^9$ рад/с (масштаб флуктуаций приближенно соответствует ширине статического спектра). Согласно теории Рэдфилда в пределе быстрого обмена

$$\tau_c = \frac{1}{\langle \Delta\omega^2 \rangle / T_2}, \quad (6)$$

где $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ – среднеквадратичная величина флуктуации резонансной частоты. Из (6) мы оцениваем время корреляции $\tau_c \leq 10^{-12}$ с, согласующееся с оценками, сделанными для псевдовращений ${}^3\text{C}_{60}$ в жидкости [11]. Такое совпадение говорит о том, что τ_c не зависит существенно от температуры. Величина $1/\tau_c$ по порядку величины соответствует частотам нормальных колебаний ($10^{12} \div 10^{13}$ с⁻¹), вследствие которых происходят псевдовращения.

Оцененное в данной работе значение τ_c существенно отличается от аналогичных оценок, сделанных в предыдущих работах для псевдовращения $^3\text{C}_{60}$ в стеклообразном толуоле. В работе [5] сделан вывод о том, что τ_c изменяется от 1 до 0,07 нс при увеличении температуры от 70 до 116 К, в то время как в работе [8] предполагается $\tau_c = 14$ нс при 80 К. Различие с выводами данной работы объясняется тем, что в работах [5; 8] использовались модели, основанные на изотропном псевдовращении $^3\text{C}_{60}$. Как показано выше, такие модели приводят к явно заниженному значению T_2 . Поэтому учет влияния стеклообразной матрицы, приводящей к анизотропии псевдовращений, является необходимым для корректного описания динамики $^3\text{C}_{60}$.

Заключение

Спин-поляризованные эхо-детектируемые ЭПР спектры фотовозбужденного триплетного фуллерена C₆₀ в стеклообразном орто-терфениле были получены при температурах 80÷260 К. Температурная зависимость формы линий спектров рассчитана в модели быстрых анизотропных псевдовращений в анизотропном потенциале, обусловленном взаимодействием фуллерена с молекулами локального окружения. Величина этого потенциала определена из численного моделирования спектров. Оцененная величина времен корреляции псевдовращений согласуется с характерными нормальными частотами колебаний.

Список литературы

- Blank A., Kastner R., Lebanon H. Exploring new active materials for low-noise room-temperature microwave amplifiers and other devices // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 1998. Vol. 46. P. 2137–2144.
- Макарова Т. Л. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов. СПб.: Наука, 2001.
- Surjan P. R., Nemeth K., Benatti M. et al. Zero-field-splitting in the lowest triplet state of C₆₀ // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 251. P. 115–118.
- Wasilewski M. R., O'Neil M. P., Lykke K. R. et al. Triplet states of fullerenes C₆₀ and C₇₀: electron paramagnetic resonance spectra, photophysics, and electronic structures // Journal of American Chemical Society. 1991. Vol. 113. P. 2774–2776.
- Regev A., Gamiel D., Meiklyar V. et al. Dynamics of $^3\text{C}_{60}$ probed by electron-paramagnetic resonance—motional analysis in isotropic and liquid-crystalline matrices // Journal of Physical Chemistry. 1993. Vol. 97. P. 3671–3679.
- Ceola S., Franco L., Corvaja C. Time resolved EPR of excited triplet C₆₀ aligned in nematic liquid crystals // Journal of Physical Chemistry. 2004. Vol. 108. P. 9491–9497.
- Bennati M., Grupp A., Mehring M. et al. Pulsed EPR on the photoexcited triplet state of C₆₀ fullerene // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 200. P. 440–444.
- Bennati M., Grupp A., Mehring M. Electron paramagnetic resonance lineshape analysis of the photoexcited triplet state of C₆₀ in frozen solution. Exchange narrowing and dynamic Jahn-Teller effect // J. of Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 9457–9464.
- Seidel H., Mehring M., Stehlík D. Room-temperature kinetics of the photoexcited triplet state of acridine in fluorine crystals as obtained from electron spin echo studies // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 104. P. 552–559.
- Groot M. S., Hesselmann I. A. M., Schmidt J. et al. Optical pumping in an organic crystal: quinixaline in durene // Molecular Physics. 1968. Vol. 15 (1). P. 17–36.
- Closs G. L., Gautam P., Zhang D. et al. Steady-state and time-resolved direct detection EPR-spectra of fullerene triplets in liquid solution and glassy matrices – evidence for a dynamic Jahn-Jeller effect in triplet C-60 // Journal of Physical Chemistry. 1992. Vol. 96. P. 5228–5231.
- Steren C. A., Wan Willigen H., Dinse K. P. Spin dynamics of C-60 triplets // Journal of Physical Chemistry. 1994. Vol. 98. P. 7464–7469.
- Dauw X. L. R., van den Berg G. J. B., van den Heuvel D. J. et al. The triplet wave function of C-60 from W-band electron nuclear double resonance spectroscopy // J. of Chem. Phys. 2000. Vol. 112. P. 7102–7110.
- Dzuba S. A., Kirilina E. P., Salnikov E. S. On the possible manifestation of harmonic-anharmonic dynamical transition in glassy media in electron paramagnetic resonance of nitroxide spin probes // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125.
- Dzuba S. A., Salnikov E. S., Kulik L. V. CW EPR, echo-detected EPR, and field-step ELDOR study of molecular motions of nitroxides in o-terphenyl glass: Dynamical transition, dynamical heterogeneity and beta-relaxation // Applied Magnetic Resonance. 2006. Vol. 30. P. 637–650.