

Кинетика парамагнитной релаксации катион-радикала C_{60}^+ в порошкообразном C_{60}

© Г.Г. Федорук

Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем,
220064 Минск, Белоруссия

E-mail: fedoruk@zakaz.unibel.by

(Поступила в Редакцию 23 ноября 1999 г.)

С помощью импульсного ЭПР при комнатной температуре исследована кинетика спин-решеточной и фазовой релаксации радикалов C_{60}^+ в порошкообразном C_{60} . Установлено, что эта кинетика имеет вид $\exp(-a\sqrt{t})$, характерный для ситуаций, когда существует распределение парамагнитных центров по временам релаксации. Сделан вывод об обусловленности наблюдаемой кинетики присутствием молекул кислорода, которые играют по отношению к радикалам C_{60}^+ роль быстрорелаксирующей примеси и ускоряют их релаксацию. Полученные результаты позволяют объяснить ряд обнаруженных ранее особенностей релаксации C_{60}^+ в фуллеритах.

В идеальных твердых веществах на основе фуллеренов (фуллеритах) наблюдения сигналов ЭПР не ожидается. Тем не менее даже в хорошо очищенных таких объектах сигналы ЭПР регистрируются и могут быть обусловлены их структурным несовершенством, а также остаточными продуктами синтеза и очистки [1–4]. В порошкообразном фуллерите C_{60} наиболее часто обнаруживается сигнал ЭПР с $g = 2.0027(3)$, идентифицированный как катион-радикал C_{60}^+ [1–3]. Этот сигнал представляет собой одиночную бесструктурную линию с шириной $\Delta B_{pp} \approx 0.15$ мТ (между экстремумами производной сигнала поглощения) и регистрируется в интервале температур 1.7–300 К.

Релаксационные параметры (времена спин-решеточной (T_1) и фазовой (T_m) релаксации) представляют более широкую информацию об указанных радикалах. Ссылки на работы, посвященные изучению релаксации парамагнитных центров в растворах C_{60} , можно найти в [1]. Что касается изучения данного вопроса в твердофазном C_{60} , то в [1] обнаружено, что парамагнитная релаксация радикалов C_{60}^+ имеет двухэкспоненциальный характер. Быстрая ($T_1 \approx 25$, $T_m \approx 0.3$ мс) компонента от температуры практически не зависит. Медленная компонента ($T_1 = 400$ – 700 , $T_m = 1.4$ – 2.6 мс) имеет относительно слабую температурную зависимость в исследованном интервале $T = 4.2$ – 90 К. К тому же T_1 уменьшается с ростом температуры намного медленнее, чем ожидается с точки зрения стандартных механизмов спин-решеточной релаксации, учитывающих однофононные, рамановские или орбаховские релаксационные процессы. Природа двухэкспоненциальной релаксационной кинетики пока не ясна. "Аномальная" с точки зрения стандартных механизмов спин-решеточной релаксации температурная зависимость T_1 радикалов C_{60}^+ в фуллерите наблюдалась также в работе [2] при $T = 1.7$ – 15 К. Однако полученные в [1] и [2] низкотемпературные результаты количественно сильно различаются. Приведенные в [2] результаты определения релаксационных времен радикалов C_{60}^+ в образцах фуллерита методом непрерывного

насыщения при более высоких температурах кажутся странными. Так, полученные в [2] значения T_1 (2 мс при 77 К и 0.5 мс при 300 К) оказались меньше определенных в этой же работе величин T_m (около 13 мс). В [4] методами нутационной спектроскопии ЭПР обнаружено, что значение T_1 радикалов C_{60}^+ в фуллеренсодержащих порошках значительно больше полученных в [2] значений и при комнатной температуре превышает 30 мс. К тому же имеются указания на то, что процессы релаксации зависят от температурной обработки фуллеритовых образцов [2], а также от окружающей атмосферы [4].

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики спин-решеточной и фазовой релаксации радикалов C_{60}^+ в порошкообразном C_{60} , полученные методами импульсного ЭПР при комнатной температуре.

1. Методика измерений и образцы

Нестационарные сигналы ЭПР (нутация [5], двухимпульсная запаздывающая нутация [6], нутационное эхо [6] и двухимпульсное электронное спиновое эхо) формировались импульсами поляризующего магнитного поля [6]. Данная методика является магнитным аналогом используемой в оптическом резонансе методики штарковских импульсов [7]. Неадиабатическое ($dB/dt \gg \gamma B_1^2$) установление резонансных условий

$$\omega = \gamma B_0 = \gamma(B_s + \Delta B)$$

осуществлялось изменением поляризующего магнитного поля B при фиксированной частоте ω и амплитуде B_1 магнитной компоненты СВЧ поля. Здесь γ — гиромагнитное отношение, B_s — постоянная составляющая поляризующего магнитного поля и ΔB — амплитуда импульсов поляризующего магнитного поля.

Исследования выполнены на импульсном ЭПР спектрометре 3-см диапазона [6]. Максимальное значение B_1 в месте расположения образца составляло около 0.054 мТ и обеспечивало формирование нутационных сигналов с частотой $\omega_1 = \gamma B_1$ до 1.52 МГц,

$\Delta B = 0.12 \text{ mT}$, а скорость изменения поляризующего магнитного поля была около $1.2 \text{ mT}/\mu\text{s}$. Обеспечивалась регистрация нестационарных сигналов ЭПР с временем нарастания 150 ns .

Нестационарные сигналы ЭПР формировались двумя импульсами с длительностью t_1 и t_2 соответственно и временным интервалом τ между ними. Кинетика спин-решеточной релаксации измерялась методом двухимпульсной запаздывающей нутации [6,7], в котором исследуется зависимость начальной амплитуды нутационного сигнала во время действия второго импульса от интервала τ между импульсами. Мы использовали также нутационное эхо для исследования спин-решеточной релаксации и двухимпульсное эхо для измерения фазовой релаксации.

Для измерений использовались порошкообразные образцы C_{60} высокой степени очистки ($\geq 99.9\%$). Перед измерениями образцы отжигались при $T = 150^\circ\text{C}$ в течение 5 часов в динамическом вакууме около 10^{-2} Торр и вакуумировались.

2. Экспериментальные результаты

При регистрации стационарных спектров ЭПР во всех исследованных образцах наблюдалась симметричная линия ЭПР радикалов C_{60}^+ с $g = 2.0027(2)$ и $\Delta B_{pp} \approx 0.15 \text{ mT}$. После отжига ширина линии уменьшалась.

Кинетика спин-решеточной релаксации, измеренная методом двухимпульсной запаздывающей нутации для вакуумированного образца, приведена на рис. 1. Аналогичный вид кинетики наблюдался для всех образцов, но скорость релаксации несколько различалась и увеличивалась при развакуумировании образцов на воздухе.

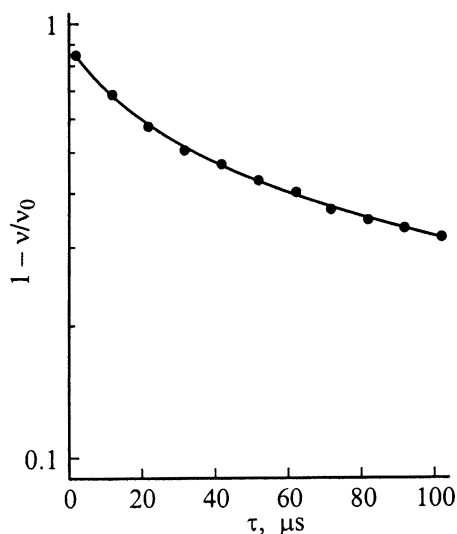


Рис. 1. Кинетика спин-решеточной релаксации вакуумированного образца C_{60} . Линия — полулогарифмическая анаморфоза, соответствующая сумме двух экспонент.

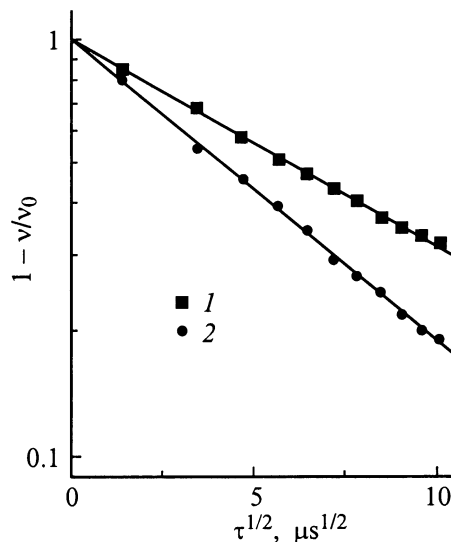


Рис. 2. Кинетика спин-решеточной релаксации вакуумированного образца (1) и невакуумированного (2) образцов C_{60} . Линии — полулогарифмические анаморфозы кинетики, описываемой формулой (2).

Если, например, наблюдаемый процесс описывается одним временем спин-решеточной релаксации T_1 , то приведенная зависимость должна отражаться соотношением [6,7]

$$\nu(\tau) = \nu_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right], \quad (1)$$

где ν_0 — максимальная амплитуда нутационного сигнала, регистрируемого во время действия первого импульса. Однако для исследованных образцов зависимость (1) не наблюдалась. Приведенную на рис. 1 кинетику можно попытаться аппроксимировать двухэкспоненциальным спадом. Линия представляет такую аппроксимацию с временами релаксации 15 и $85 \mu\text{s}$. Отметим, что именно двухэкспоненциальная аппроксимация использовалась при обработке результатов в работе [1]. Однако, как уже отмечалось, при этом не удается найти причину возникновения такой кинетики.

На рис. 2 зарегистрированная нами кинетика спин-решеточной релаксации одного и того же образца в вакууме и на воздухе представлена в координатах $\log(\nu/\nu_0) - \tau^{1/2}$. Измерения в воздухе проводились через 30 min после развакуумирования образца. Как видно на рис. 2, в пределах погрешности измерений экспериментальные данные хорошо ложатся на зависимость вида

$$\nu(\tau) = \nu_0 \left\{ 1 - \exp(-a\sqrt{\tau}) \right\}. \quad (2)$$

Такая кинетика характерна для ситуаций, когда имеет место распределение парамагнитных центров по временам T_1 [8]. При этом наиболее вероятное значение времени спин-решеточной релаксации равно

$$T_1^m = \frac{2}{d^2}. \quad (3)$$

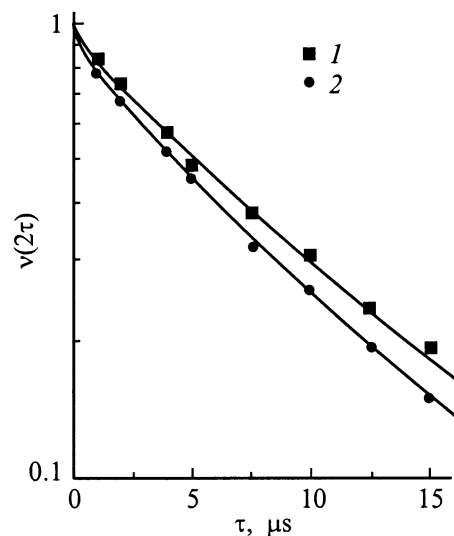


Рис. 3. Кинетика фазовой релаксации вакуумированного (1) и невакуумированного (2) образцов C_{60} .

Значения a , определенные из представленных на рис. 2 данных, равны $0.115(15)$ и $0.166(17) \mu s^{-1/2}$ соответственно для вакуумированного и невакуумированного образцов. Согласно соотношению (3), для этих образцов значения T_1^m равны $151(15)$ и $73(7) \mu s$.

Кинетика спин-решеточной релаксации, измеренная с помощью нутационного эха при $\tau \gg t_1 = \text{const}$, описывалась соотношением

$$\nu(\tau) \propto \exp(-a\sqrt{\tau}). \quad (4)$$

Значения параметра a , определенные методами нутационного эха и двухимпульсной запаздывающей нутации, совпадали.

На рис. 3 приведено затухание двухимпульсного эха для образца, кинетика спин-решеточной релаксации которого представлена на рис. 2. Эхо формировалось двумя одинаковыми импульсами с длительностью $0.2 \mu s$ при $\omega_1 = 1.52 \text{ MHz}$.

3. Обсуждение результатов

В магнитно-разбавленных твердых телах кинетика типа (2) может наблюдаться в ситуациях, когда в образце имеет место распределение времен спин-решеточной релаксации. В частности, к разбросу T_1 могут приводить быстрорелаксирующие дополнительные примеси, играющие роль мест стока энергии спиновой системы в решетку [8]. Зависимость скорости релаксации радикалов C_{60}^+ от доступа в образец воздуха указывает на связь наблюдаемой кинетики с присутствием в образцах парамагнитных молекул кислорода. Эти молекулы по отношению к радикалам являются быстрорелаксирующими примесями. При этом ожидается, что параметр a пропорционален концентрации примесей. В [2] также

отмечалось, что T_1 радикалов C_{60}^+ при $T = 4.2 \text{ K}$ после отжига увеличивалось на порядок, а их концентрация при этом заметно не изменилась. На основании этого был сделан вывод, что в процессе отжига изменился характер локального распределения радикалов в сторону уменьшения их обменно-взаимодействующих агрегатов. Отсутствие анализа возможного влияния кислорода, проблематичность достоверного определения T_m и локальной концентрации радикалов из насыщения стационарных спектров, особенно при кинетике релаксации типа (2), делают отмеченный вывод [2] неубедительным. Напомним о парадоксальности полученных в [2] значений времен релаксации ($T_1 < T_m$). В этой работе при обработке результатов стационарного насыщения использовался полуфеноменологический подход, основанный на модели не взаимодействующих спин-пакетов лоренцевой формы. Как показано в [9], такой подход в случае кинетики релаксации типа (2) может приводить к существенной (на порядки) ошибке в оценке диполь-дипольного взаимодействия.

Нетрудно заметить, что полученные в настоящей работе значения T_1 на два порядка больше значений, определенных для порошкообразных фуллеритов при комнатной температуре методом непрерывного насыщения [2]. Они лишь в 3 раза меньше величин, полученных в [2] импульсным ЭПР при низких температурах ($20-90 \text{ K}$) для неотожженных образцов на воздухе. Как видно, время спин-решеточной релаксации радикалов C_{60}^+ в твердофазных фуллеренах сопоставимо с T_1 замещающего азота в такой аллотропной форме углерода, как алмаз ([10]), и атомов азота, капсулированных в молекуле C_{60} , в растворах эндоэдралов $N@C_{60}$ [11].

Поскольку содержание магнитных ядер в C_{60} мало, можно ожидать, что в присутствии молекул кислорода кинетика фазовой релаксации C_{60}^+ может быть описана соотношением

$$\nu(2\tau) = \nu(0) \exp(-2b\tau - a\sqrt{\tau}). \quad (5)$$

Первый член под экспонентой описывает фазовую релаксацию за счет диполь-дипольного взаимодействия радикалов по механизму мгновенной диффузии, а второй — соответствует механизму спектральной диффузии из-за диполь-дипольного взаимодействия между C_{60}^+ и молекулами кислорода. Линии на рис. 3 представляют собой кинетику (5) при значениях a , равных $0.115(5)$ и $0.166(17) \mu s^{-1/2}$, и b , равном $0.042 \mu s^{-1}$.

Используя значение b , можно оценить локальную концентрацию радикалов N . Максимально возможная скорость спада сигнала первичного эха за счет диполь-дипольного взаимодействия между спинами, случайным образом расположенными в решетке, равна [8]

$$b = \frac{4\pi^2\gamma^2\hbar N}{9\sqrt{3}}. \quad (6)$$

Согласно соотношению (6), для наших образцов значение $N < 9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Как известно [8], вызывая многоэкспоненциальную кинетику, спектральная диффузия, обусловленная быстро-релаксирующими примесями, может приводить также к аномальной с точки зрения стандартных механизмов температурной зависимости спин-решеточной и фазовой релаксаций. Такая возможность не учитывалась при анализе экспериментальных результатов в [1,2].

Автор признателен В.Ф. Стельмаху за полезные дискуссии и А.Г. Солдатову за любезное предоставление образцов.

Список литературы

- [1] S.K. Hoffman, W. Hilczek, W. Kempin'ski, J. Stankowski. *Solid State Commun.* **93**, 3, 197 (1995).
- [2] И.М. Зарицкий, С.С. Ищенко, А.А. Кончиц, С.П. Колесник, И.П. Ворона, С.М. Окулов, К.И. Походня. *ФТТ* **38**, 2, 419 (1996).
- [3] F. Pozploch, S. Jagielski, L. Nowak, J. Patyk, P. Szroeder. *Molecular Physics Reports* **18/19**, 131 (1997).
- [4] G.G. Fedoruk, S.M. Pancovetz, V.D. Shimanovich, V.F. Stelmakh, P. Wegierek. *Abstr. XVII Conference on Radio- and Microwave Spectroscopy. Specialized colloque AMPERE/RAMIS'97. Poznan (1997)*. P. 4.
- [5] H.C. Torrey. *Phys. Rev.* **76**, 8, 1059 (1949).
- [6] Г.Г. Федорук. *ЖПС* **65**, 3, 405 (1998).
- [7] Р. Шумейкер. В кн.: *Лазерная и когерентная спектроскопия*. Мир, М. (1982). С. 391.
- [8] К.М. Салихов, А.Г. Семенов, Ю.Д. Цветков. *Электронное спиновое эхо и его применение*. Наука, Новосибирск (1976). 342 с.
- [9] В.В. Куршев, А.М. Райцимринг, Ю.Д. Цветков. *Теорет. и эксперим. химия* **5**, 520 (1989).
- [10] R.C. Barklie, J. Guven. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 3621 (1981).
- [11] C. Knapp, R.-P. Dinse, B. Rietzak, M. Waidinger, A. Waidinger. *Chem. Phys. Lett.* **272**, 5–6, 433 (1977).