

**М. Н. Уваров, Л. В. Кулик**Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, РоссияИнститут 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 фуллера  $C_{60}$  в стеклообразной матрице орто-терфенила при температурах  $80 \div 260$  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 взаимодей-

\* 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:

$$H = g\beta\mathbf{B}_0S + H_D, \quad (1)$$

где  $\mathbf{B}_0$  – вектор внешнего магнитного поля;  $S$  – оператор электронного спина триплета,  $S = 1$ ;  $\beta$  – 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  $D_{ij}$ :

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

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

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

где  $D$  и  $E$  – параметры расщепления в нулевом поле.

В первом порядке теории возмущения, считая  $D, E \ll g\beta B_0$  (приближение сильного 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]:

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

### Поляризация триплетных состояний

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

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

Будем считать, что населенности состояний в нулевом магнитном поле  $T_x, T_y$  и  $T_z$  непосредственно после образования триплета

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

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

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

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

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 жидком азоте, таким образом было получено стеклообразное состояние ОТФ.

Эксперименты производились на импульсном ЭПР спектрометре Bruker ESP-380E, оснащенный 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  $\pi$  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 ( $1/\tau_c \gg D$ ) диполь-дипольное взаимодействие усредняется полностью, сигнал эха становится ненаблюдаемым методом электронного спинового эха: спектр вырождается в одну узкую линию шириной меньше 1 Гс. Это явление наблюдалось у  $^3C_{60}$  в жидкос-

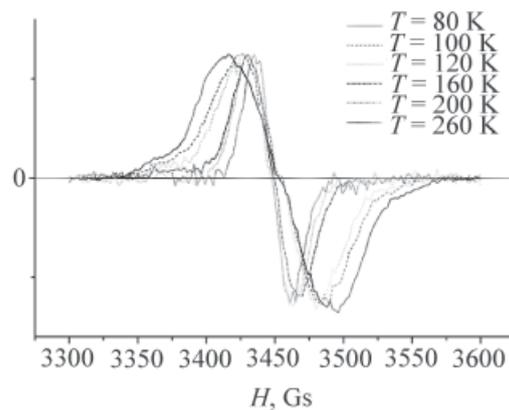


Рис. 1. ЭД ЭПР спектры  $^3C_{60}$  в стеклообразном орто-терфениле при различных температурах

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 фуллера происходят в потенциале  $U(\alpha)$ , определяемом взаимодействием отдельной молекулы  $^3C_{60}$  со стеклообразной матрицей окружения. Потенциал  $U(\alpha)$  зависит от угла  $\alpha$  между направлением оси  $z$  тензора  $D_{ij}$  триплетной молекулы  $C_{60}$  и выделенным направлением ее локального окружения. Плотность вероятности распределения углов  $\alpha$  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  $\alpha$ . 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  $\alpha$  (5). Предполагалось, что происходят переходы  $T_0 \rightarrow T_+$  and  $T_0 \rightarrow T_-$ . Интенсивность сигнала эха при фиксированном магнитном поле  $\mathbf{B}_0$  (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

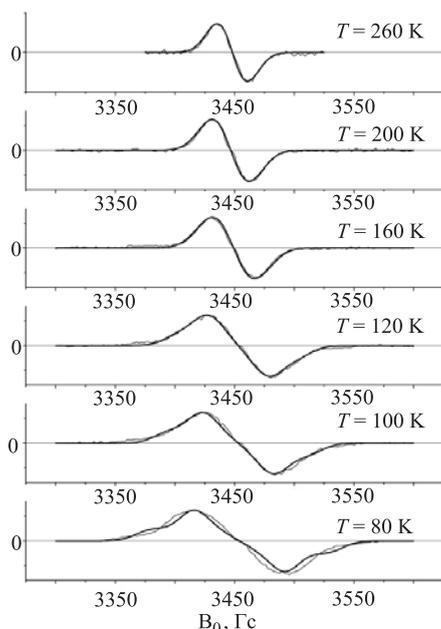


Рис. 2. Численное моделирование сужения ЭД ЭПР спектров с увеличением температуры: (жирные кривые) в сравнении с экспериментальными (тонкие кривые)

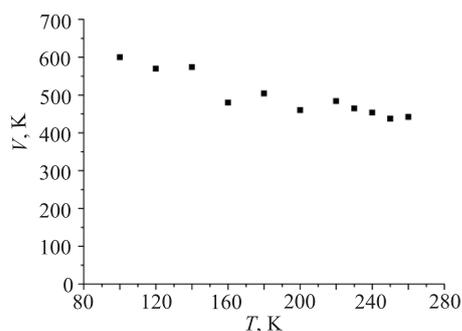


Рис. 3. Величина потенциала  $U(\alpha) = -V\cos(\alpha)$ , создаваемого локальным окружением, в зависимости от температуры

усреднялся по всем возможным направлениям выделенной оси локального окружения.

Параметры расщепления в нулевом поле  $D/g\beta = 115$  Гс,  $E/g\beta = 0$ , населенности  $p_x = p_y = 1$ ,  $p_z = 0$  [5; 8],  $g = 1,9996$  [13], индивидуальная ширина линии  $H_d = 15$  Гс 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  ${}^3\text{C}_{60}$   $\tau_c$  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  $\tau_c$  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  $\tau_c$  существенно отличается от аналогичных оценок, сделанных в предыдущих работах для псевдовращения  ${}^3C_{60}$  в стеклообразном толуоле. В работе [5] сделан вывод о том, что  $\tau_c$  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  ${}^3C_{60}$ . 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  ${}^3C_{60}$ .

### Заключение

Спин-поляризованные эхо-детектируемые ЭПР спектры фотовозбужденного триплетного фуллерена C<sub>60</sub> в стеклообразном орто-терфениле были получены при температурах 80–260 К. Температурная зависимость формы линии 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

1. 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.
2. Макарова Т. Л. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов. СПб.: Наука, 2001.
3. Surjan P. R., Nemeth K., Benatti M. et al. Zero-field-splitting in the lowest triplet state of C<sub>60</sub> // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 251. P. 115–118.
4. Wasilewski M. R., O'Neil M. P., Lykke K. R. et al. Triplet states of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>: electron paramagnetic resonance spectra, photophysics, and electronic structures // Journal of American Chemical Society. 1991. Vol. 113. P. 2774–2776.
5. Regev A., Gamiel D., Meiklyar V. et al. Dynamics of  ${}^3C_{60}$  probed by electron-paramagnetic resonance–motional analysis in isotropic and liquid-crystalline matrices // Journal of Physical Chemistry. 1993. Vol. 97. P. 3671–3679.
6. Ceola S., Franco L., Corvaja C. Time resolved EPR of excited triplet C<sub>60</sub> aligned in nematic liquid crystals // Journal of Physical Chemistry. 2004. Vol. 108. P. 9491–9497.
7. Bennati M., Grupp A., Mehring M. et al. Pulsed EPR on the photoexcited triplet state of C<sub>60</sub> fullerene // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 200. P. 440–444.
8. Bennati M., Grupp A., Mehring M. Electron paramagnetic resonance lineshape analysis of the photoexcited triplet state of C<sub>60</sub> in frozen solution. Exchange narrowing and dynamic Jahn-Teller effect // J. of Chem. Phys. 1995. Vol. 102. P. 9457–9464.
9. Seidel H., Mehring M., Stehlik 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.
10. 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.
11. 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-Teller effect in triplet C-60 // Journal of Physical Chemistry. 1992. Vol. 96. P. 5228–5231.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.