

ДИПОЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ И ОБМЕННОЕ СУЖЕНИЕ ЛИНИЙ ЭПР ОТ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ, РАСПРЕДЕЛЕННЫХ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В.А.Ацаркин⁺, Г.А.Васнева⁺, В.В.Демидов⁺¹⁾, Ф.С.Джепаров, Б.М.Одинцов^{+*},
Р.Б.Кларксон^{*2)}

⁺ Институт радиотехники и электроники РАН, 103907 Москва, Россия

Институт теоретической и экспериментальной физики, 117259 Москва, Россия

* Illinois Research EPR Center, University of Illinois, Urbana, IL 61801, USA

Поступила в редакцию 5 сентября 2000 г.

В опытах, проведенных на образцах активированных углей, подтверждена теория формы линии ЭПР в системах с парамагнитными центрами, расположенными на поверхности и испытывающими диполь-дипольные взаимодействия между собой. Продемонстрировано также, что в условиях сильного гейзенберговского обмена, превышающего диполь-дипольные взаимодействия, линия ЭПР в двумерной системе сужается и приобретает лоренцеву форму, аналогично трехмерному случаю.

PACS: 76.20.+q, 76.30.-v

Проблема формы линии поглощения в магнитном резонансе настолько обширна, что трудно перечислить все работы, опубликованные в течение десятков лет. Если ограничиться электронным парамагнитным резонансом в твердых диэлектриках, то в качестве примера можно упомянуть работы по форме линии поглощения в магнитно-разбавленных системах при диполь-дипольных взаимодействиях между парамагнитными центрами (ПЦ) [1–3]. Все они относятся, однако, к трехмерным системам. Работ с описанием экспериментов по изучению формы линии магнитного резонанса в разбавленных двумерных системах с диполь-дипольными взаимодействиями между ПЦ нам не удалось найти. В то же время двумерный случай не является абстрактным изыском. Достаточно распространенным вариантом двумерного распределения парамагнитной примеси являются спектры ЭПР стабильных свободных радикалов в сильнопористых структурах: активированных углей и других катализаторах. В частности, в последнее время широко исследуются угли, полученные в процессе пиролиза различных углеродсодержащих материалов [4]. Эти угли в бескислородной среде дают исключительно узкие линии ЭПР, ширины которых сильно зависят от концентрации окружающего кислорода в очень широком диапазоне [5]. Именно эти материалы использовались в данной работе. В ней проведено последовательное исследование формы линии ЭПР от примесных ПЦ, распределенных на поверхности твердого тела, то есть в двумерном случае.

Для описания линии в магниторазбавленных системах широко применяется модель Андерсона [6], в которой учитывается только $z - z$ часть полного диполь-дипольного взаимодействия. При случайном расположении спинов в пространстве с размерностями $D = 1, 2, 3$ получается [7] простое выражение для сигнала свобод-

¹⁾ e-mail: demidov@mail.cplire.ru

²⁾ R.B.Clarkson.

ной прецессии $S(t)$:

$$S(t) = S_0 \cdot \exp[-(t/T_2)^{D/3}]; \quad (1)$$

здесь T_2 – время поперечной релаксации. Как известно [6], форма линии поглощения $g(\omega)$ связана с сигналом свободной прецессии преобразованием Фурье:

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(t) \exp(i\omega t) dt / 2\pi S_0. \quad (2)$$

Общий анализ [2, 3] показывает, что модель Андерсона точно воспроизводит крылья линии поглощения и удовлетворительно описывает ее центральную часть. Для сильно разбавленных систем в трехмерном случае соотношение (2) приводит к лоренцевой форме линии, но для двумерного случая не удается получить аналитического выражения. В работе [8] приведена аналитическая формула только для дальнего крыла линии, которое при $D = 2$ спадает как $\omega^{-5/3}$.

Для количественного сопоставления формул (1), (2) с экспериментом необходимо иметь явное выражение для T_2 , которое в интересующем нас случае $D = 2$ зависит от угла θ_p между внешним магнитным полем \mathbf{H} и нормалью \mathbf{n}_p к плоскости, на которой расположены парамагнитные центры. В работе [7] соответствующее выражение получено лишь для $\theta_p = 0$, тогда как наши экспериментальные условия соответствуют усреднению по случайным ориентациям поверхности угля. Для решения этой задачи вернемся к исходным предпосылкам теоретического расчета в модели Андерсона.

Стандартный метод расчета [2] приводит к общему выражению

$$F_D(t) \equiv S(t)/S_0 = \exp \left(-n_D \int d^D r \left\{ 1 - \cos \left[\frac{b_0 t}{r^3} P_2(\theta) \right] \right\} \right),$$

где $b_0 = 3\gamma^2 \hbar^2 / 2$; $P_2(\theta) = (3 \cos^2 \theta - 1)/2$, θ – угол между \mathbf{r} и \mathbf{H}_0 , а n_D – D -мерная плотность ПЦ. В двумерном случае

$$F_2(t) = \exp \left(-n_2 \int d^2 r \left\{ 1 - \cos \left[\frac{b_0 t}{r^3} P_2(\theta) \right] \right\} \right) = \exp(-n_2 (b_0 t)^{2/3} J_1(\theta_p) J_2).$$

Здесь для получения последнего равенства произведена замена переменной интегрирования $r \rightarrow r |(b_0 t P_2(\theta))|^{1/3}$, причем

$$J_1(\theta_p) = \int_0^{2\pi} d\varphi |P_2(\theta)|^{2/3}, \quad J_2 = \int_0^{\infty} r dr \left[1 - \cos \left(\frac{1}{r^3} \right) \right] = \Gamma \left(\frac{1}{3} \right) / 4.$$

Дальнейший расчет $F_2(t, \theta_p)$ возможен только в численной форме. Удобно направить ось x в плоскости по $\mathbf{n}_x = [\mathbf{n}_p \mathbf{H}] / |\mathbf{n}_p \mathbf{H}|$, а $\mathbf{n}_y = [\mathbf{n}_p \mathbf{n}_x]$. Определяя произвольный вектор из плоскости как $\mathbf{r} = r(\cos \varphi, \sin \varphi)$, получаем, что $\cos \theta = \sin \varphi \cdot \sin \theta_p$. Теперь, усредняя по ориентации плоскости, получаем, что

$$\langle J_1 \rangle = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin \theta_p d\theta_p J_1(\theta_p) = 3.173,$$

а $\delta J_1^2 = \langle (J_1 - \langle J_1 \rangle)^2 \rangle / \langle J_1 \rangle^2 = 0.164$. Относительная малость последнего числа позволяет в дальнейшем анализе ограничиться простой формулой

$$F_2(t) = \exp(-n_2 (b_0 t)^{2/3} \langle J_1(\theta_p) \rangle J_2) = \exp(-(\beta_2 t)^{2/3}),$$

совпадающей с (1) при $D = 2$, причем

$$\beta_2 = T_2^{-1} = 4.64n_2^{3/2}\gamma^2\hbar, \quad (3)$$

где γ – гиромагнитное отношение. Формулы (1) – (3) являются основой для последующей обработки экспериментальных данных.

Эксперименты проводились на обугленных углеродсодержащих природных материалах, изготовленных в Иллинойском университете (Урбана-Шампейн, США) по технологии, описанной в работе [4]. Образцы представляли собой порошки с размерами частиц 75–100 мкм, помещенные в кварцевые ампулы. В ампулах регулировалось давление окружающего воздуха, что позволило получить зависимость формы спектров ЭПР от концентрации c окружающего кислорода в очень широком – несколько порядков – диапазоне изменения c . Спектры ЭПР снимались при комнатной температуре. Концентрация парамагнитных центров определялась из сравнения площади линии поглощения ЭПР с сигналом от одной из линий тонкой структуры Mn^{2+} эталонного образца $MgO:Mn$, который находился в том же резонаторе, но вне ампулы с исследуемым объектом. Приведенные ниже экспериментальные данные относятся к образцу обугленной фруктозы с концентрацией ПЦ $n = 1.07 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ при массе $m = 3.6 \cdot 10^{-3} \text{ г}$. Аналогичные результаты были получены и на других углях [9].

На рис. 1 приведены зависимости ширины δ_{pp} и амплитуды A_{pp} между пиками производной линии поглощения ЭПР в зависимости от концентрации окружающего кислорода. На рис.2 приведен пример спектров ЭПР при давлениях окружающего воздуха $P = 1 \text{ бар}$ и $P = 1.07 \cdot 10^{-3} \text{ бар}$, что соответствует концентрациям окружающего кислорода $c = 9.3 \cdot 10^{-3} \text{ М/л}$ и $c = 10^{-5} \text{ М/л}$, соответственно. Из рис.1, 2 видно, что при изменении давления радикальным образом меняются ширина, амплитуда и форма линии ЭПР. В то же время, согласно нашим измерениям, концентрация ПЦ остается при этом постоянной. Зависимость спектра ЭПР от концентрации окружающего кислорода является обратимой, причем время установления стационарного состояния не превышает 1 с.

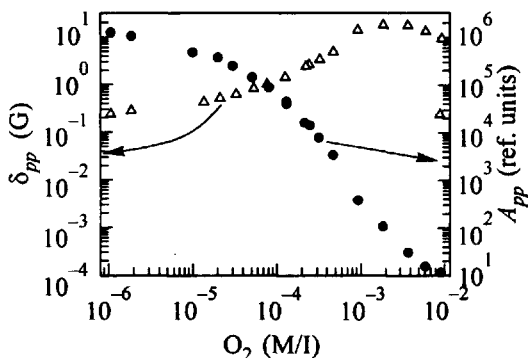


Рис.1. Ширина (Δ) и размах (\bullet) между пиками производной линии поглощения ЭПР в обугленной фруктозе в зависимости от концентрации окружающего кислорода

Из рис.2а видно, что экспериментальный спектр ЭПР при $c = 9.3 \cdot 10^{-3} \text{ М/л}$ ($P = 1 \text{ бар}$) хорошо описывается суммой двух линий, характерных для двумерного пространственного распределения парамагнитной примеси с диполь-дипольными взаимодействиями между ПЦ. На этом же рисунке проиллюстрирована попытка описать экспериментальный спектр суммой двух лоренцевых кривых, характерных для трехмерного пространственного распределения парамагнитной примеси с диполь-

дипольными взаимодействиями между ПЦ. Ясно видно, что двумерный случай обеспечивает гораздо лучшее согласие с экспериментом.

Подгонка на основе двумерной модели оказывается успешной лишь при достаточно высоких концентрациях окружающего кислорода, $c > 10^{-3}$ М/л, тогда как при пониженной концентрации ($c < 10^{-3}$ М/л) экспериментальный спектр очень хорошо описывается совокупностью двух лоренцевых кривых (рис.2b).

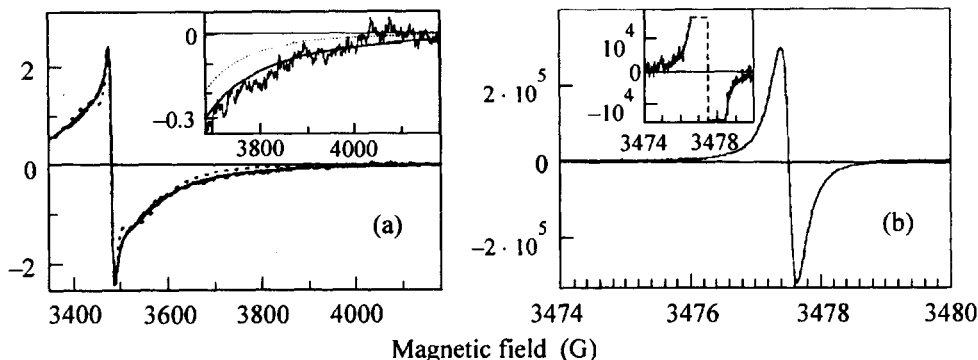


Рис.2. Экспериментальные сигналы ЭПР и подгоночные кривые в обугленной фруктозе при концентрациях окружающего кислорода $9.3 \cdot 10^{-3}$ М/л (а) и $c = 10^{-5}$ М/л (b). Сплошные линии – совокупность двух “двумерных” кривых с диполь-дипольными взаимодействиями между ПЦ (см. формулу (1)); пунктиры – совокупность двух лоренцевских кривых. На врезках показаны дальние крылья сигналов

Согласие экспериментальной формы спектра ЭПР с теоретическими моделями во всех случаях проверялось по критерию χ^2 , то есть по степени соответствия стандартному условию $\chi^2 = m \pm (2m)^{1/2}$ [10], где m в наших условиях – число экспериментальных точек. Отметим, что в двумерном (2D) случае еще лучшее описание экспериментальных данных достигается на основе модели [3, 11], учитывающей как беспорядок в расположении ПЦ, так и, в простейшей форме, флип-флоп переходы между ними. При этом

$$F_D(t) = \exp(-(\Phi(t))^{D/6}), \quad \Phi(t) = 2\beta_D^2 \int_0^t d\tau(t-\tau)f(\tau), \quad f(\tau) = \exp(-\kappa\tau).$$

В результате подгонки получается $\kappa \approx 0.05\beta_2$. Столь малое значение κ не может служить прямой оценкой скорости флип-флоп переходов, но оно хорошо согласуется с выводом, полученным ранее теоретически для трехмерных систем [3], о том, что влияние флип-флоп переходов приводит к небольшому отклонению от сигнала свободной индукции модели Андерсона.

Привлечение двух кривых при интерпретации экспериментальных спектров соответствует наличию двух типов ПЦ: *A* и *B*. Их природа подробно обсуждалась нами в работе [9]. Здесь же отметим только, что центры *A* сильнее подвергнуты влиянию адсорбированного кислорода, а центры *B* – слабее, причем с ростом c доля центров *A* возрастает, а центров *B* понижается при сохранении их суммарной концентрации. Отметим, что такое взаимное превращение двух типов ПЦ является дополнительным доводом в пользу их поверхностного распределения.

Примечательный факт заключается в очень маленькой ширине линии ЭПР в условиях низкого содержания окружающего кислорода. Оценки магнитного диполь-

дипольного уширения при данной концентрации ПЦ дают величину не менее 10 Гс. Однако экспериментальные данные (см. рис.1) дают величины на порядок меньше. Естественно объяснить это обменным сужением. С этой гипотезой согласуется и лоренцевская форма линий *A* и *B*, наблюдаемая при низких концентрациях кислорода (см. выше). Хорошо известно, что наличие сильного (по сравнению с диполь-дипольными взаимодействиями) обмена в обычных трехмерных системах приводит к лоренцевой форме ЭПР [6]. Можно показать, что к такому же результату приводит обменное взаимодействие и при двумерном распределении ПЦ. В таком случае переход от лоренцевских кривых к дипольному уширению при 2D, происходящий при $c > 10^{-3}$ М/л, естественно объяснить тем, что адсорбированные молекулы кислорода, искажая электронные орбитали ПЦ, разрушают обменное взаимодействие между ними (подробнее см. в нашей работе [9]).

На рис.3 показано изменение параметра T_2 для подгоночных кривых, описывающих экспериментальные спектры ЭПР во всем диапазоне изменения концентраций кислорода. Интересно сравнить зависимости, изображенные на рис.1 и рис.3. В первом случае мы имеем явный экстремум при $c = 2 \cdot 10^{-3}$ М/л, в то время как во

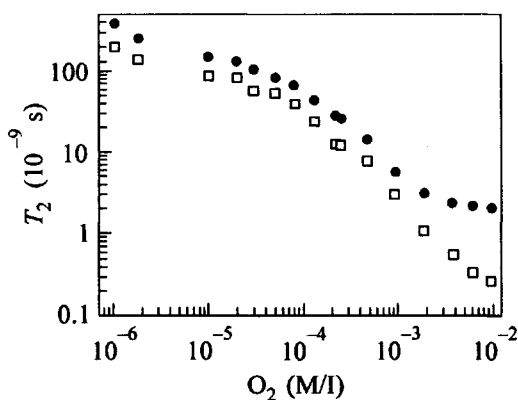


Рис.3. Зависимость T_2 от концентрации окружающего кислорода; □ – центры типа *A*, ● – центры типа *B*

втором случае обе зависимости – монотонны. Все дело в том, что для лоренцевой кривой связь между δ^{pp} и T_2 определяется формулой

$$\delta_{Lor}^{pp} = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \gamma T_2 \right)^{-1}, \quad (4)$$

а для кривой, определяемой выражением (3), при 2D – формулой

$$\delta_2^{pp} = (2.54 \gamma T_2)^{-1}. \quad (5)$$

Из соотношений (4) и (5) видно, что при одинаковом T_2 двумерная линия имеет значительно меньшую ширину между пиками производной, нежели лоренцевская кривая.

Вспользуемся изложенной моделью для получения некоторых количественных оценок, характеризующих данный образец. Из рис.3 видно, что после разрушения обменного сужения время T_2 для центров типа *B* перестает зависеть от дальнейшей адсорбции молекул кислорода и принимает значение $T_2 = 2.0 \cdot 10^{-9}$ с. Естественно предположить, что в данной ситуации эта величина определяется диполь-дипольными взаимодействиями между самими ПЦ. Тогда, используя формулу (3), можно найти поверхностную плотность ПЦ: $n_2(\text{ПЦ}) = 0.48 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Зная пол-

ную концентрацию ПЦ (см. выше), легко найти удельную площадь поверхности, по которой распределены все ПЦ: $S_{\Sigma} = 220 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученное значение S_{Σ} хорошо согласуется с оценками работы [12] ($S_{\Sigma} \sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$), где эта величина определялась в аналогичных образцах независимо адсорбционными методами. Кроме того, из совпадения экспериментального спектра с двумерной моделью вплоть до расстройек в сотню ширины (см. рис.2а) следует, что $r_{av}/100^{1/3}$ составляет всего 3.2 \AA . Эта величина сравнима с межатомными расстояниями, а значит, все ПЦ принадлежат поверхностному слою.

Что же касается центров типа А, то их поперечная релаксация, судя по форме линии поглощения, тоже определяется диполь-дипольными взаимодействиями, но значение T_2 продолжает сокращаться с увеличением числа адсорбированных молекул кислорода. Значит, можно предположить, что в поперечную релаксацию центров А существенный вклад вносят диполь-дипольные взаимодействия этих центров с молекулами адсорбированного кислорода, которые обладают орбитальным магнитным моментом $\mu(\text{O}_2) = 2.84 \mu_B$. Оценки по формуле (3) показывают, что поверхностная концентрация кислорода при атмосферном давлении имеет порядок $n_2(\text{O}_2) = 0.9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, что представляется вполне разумным для адсорбции молекул кислорода на поверхности углей при нормальных условиях [13].

Суммируя все вышеприведенные результаты, можно сделать следующее заключение. Эксперименты с парамагнитными центрами, расположенными на поверхности и испытывающими диполь-дипольные взаимодействия между собой, подтвердили теоретические предсказания о форме линии ЭПР в подобных системах. В условиях сильного гейзенберговского обмена, превышающего диполь-дипольные взаимодействия, линия ЭПР в двумерной системе сужается и приобретает лоренцеву форму, аналогично трехмерному случаю.

Авторы выражают благодарность Полу Сироки из Иллинойского Университета (Urbana, USA), подготовившего исследуемый образец. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты # 99-02-16024 и # 99-02-17440Б) и Fogarty International Foundation (grant # 1RO3 TW00998-01).

-
1. P.W.Anderson, Phys. Rev. **82**, 342 (1951).
 2. Ф.С.Джепаров, А.А.Лундин, Т.Н.Хазанович, ЖЭТФ **92**, 554, (1987).
 3. Ф.С.Джепаров, И.В.Каганов, Е.К.Хеннер, ЖЭТФ **112**, 596, (1997).
 4. F.P.Auteri, R.L.Belford, and R.B.Clarkson, Appl. Magn. Reson. **6**, 287 (1994).
 5. S.J.Boyer and R.B.Clarkson, Colloids Surf. **82**, 217 (1994).
 6. А.Абрагам, *Ядерный магнетизм*, М.: "Мир", 1963. (A.Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1961.)
 7. E.B.Fel'dman and S.Lacelle, J. Chem. Phys. **104**, 2000 (1996).
 8. А.А.Лундин, *Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела*, Тезисы докладов пятого всесоюзного совещания, 1990, с.137.
 9. V.A.Atsarkin, V.V.Demidov, G.A.Vasneva et al., unpublished.
 10. Д.Худсон, *Статистика для физиков*, М.: "Мир", 1970. (D.J.Hudson, *Statistics Lectures on Elementary Statistics and Probability*, Geneva, 1964.)
 11. Е.С.Гринберг, Б.И.Кочелаев, Г.Г.Халиуллин, ФТТ **23**, 397 (1981).
 12. R.Sh.Vartapet'yan, В.М.Одintsov, А.В.Филппов et al., Colloid J. **3** (2000) (in press).
 13. А.Адамсон, *Физическая химия поверхностей*, М.: "Мир", 1979. (A.Adamson, *Physical chemistry of surfaces*, J. Wiley and Sons, Inc., 1976.)