

И. ХЕЙНМАА, А. ВАЙНРУБ

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В β -(BEDT-TTF)₂I₃ ПО МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

I. HEINMAA, A. VAINRUB. β -(BEDT-TTF)₂I₃ PROTONITE MAGNETRELAKSATSIOON JA MOLEKULAARNE DUNAAMIKA

I. HEINMAA, A. VAINRUB. NMR RELAXATION STUDY OF MOLECULAR MOTION IN β -(BEDT-TTF)₂I₃

(Представил Э. Липпмаа)

Триклинная кристаллическая модификация (β -модификация) комплекса бис-(этилендитиоло)тетратиофульвалена (BEDT-TTF) с йодом ((BEDT-TTF)₂I₃) относится к новому классу квазидвумерных органических металлов на основе молекулы BEDT-TTF [1]. Впервые β -(BEDT-TTF)₂I₃ получен при помощи электрохимического окисления Э. Б. Ягубским и И. Ф. Щеголевым с сотрудниками [2], которые обнаружили сверхпроводимость комплекса при нормальном давлении с $T_c=1,4-1,5$ К. Вскоре ими же было найдено, что для полученных другим методом кристаллов β -(BEDT-TTF)₂I₃ критическая температура повышается до наивысшего на сегодняшний день для органических сверхпроводников значения $T_c=6-7$ К [3]. К настоящему времени у β -(BEDT-TTF)₂I₃ помимо электропроводности и сверхпроводящих характеристик исследованы также кристаллическая структура [4] и магнитные и термоэлектрические свойства [5]. В данном сообщении приводятся результаты исследования спин-решеточной релаксации протонов.

Измерения проведены на образце из ориентированных случайным образом монокристаллов β -(BEDT-TTF)₂I₃ полученных методом химического окисления в Институте химической физики АН СССР. Синтез и некоторые свойства использованных кристаллов описаны в [5]. Время спин-решеточной релаксации протонов T_1 измерялось методом насыщения-восстановления на импульсных ЯМР-спектрометрах фирмы «Брукер» СХР-200 и АМ-500 в температурной области 4—300 К для 6 различных значений магнитного поля в диапазоне 0,61—11,7 Т (ларморовская частота протонов $f=26-500$ МГц).

Для $T < 150$ К скорость релаксации T_1^{-1} возрастает пропорционально температуре и не зависит от частоты ЯМР. При дальнейшем повышении температуры наблюдается ускорение роста T_1^{-1} , при этом скорость роста и значения T_1^{-1} тем выше, чем меньше значение f . Такому изменению хода зависимостей $T_1^{-1}(T)$ предшествует начинающееся с $T=140$ К сужение линии ЯМР от ширины на полувысоте $\Delta f=55$ кГц до $\Delta f=38$ кГц выше $T=220$ К. В области $T > 200$ К наблюдаются различные температурные зависимости T_1^{-1} для высоких и низких частот. При $f > 200$ МГц T_1^{-1} монотонно возрастает при нагревании до комнатной температуры, тогда как для $f=30$ и 40 МГц кривые скорости релаксации проходят через максимумы около $T=260$ и 275 К соответственно.

Полученные зависимости $T_1^{-1}(T, f)$ хорошо описываются количественно в рамках представлений о наличии двух различных каналов релаксации. Первый канал со скоростью T_{1e}^{-1} обусловлен сверхтонким взаимодействием с электронами проводимости. Другой — дипольная релаксация со скоростью T_{1d}^{-1} ([6] гл. 8) — связан с модуляцией во времени диполь-дипольного взаимодействия протонов за счет внутримолекулярного движения молекулы BEDT-TTF. Тогда полная скорость релаксации описывается выражением

$$T_1^{-1} = T_{1e}^{-1} + T_{1d}^{-1} = T_{1e}^{-1} + 4\pi A^2 [\tau_c (1 + \omega^2 \tau_c^2)^{-1} + 4\tau_c (1 + 4\omega^2 \tau_c^2)^{-1}], \quad (1)$$

где A^2 — средний квадрат амплитуды промодулированной движением части диполь-дипольного взаимодействия, τ_c — время корреляции взаимодействия, $\omega = 2\pi f$ — ларморовская частота. Отметим, что из (1) следует наличие максимума T_{1d}^{-1} при $\tau_c = 0,616/\omega$. При низких температурах доминирует вклад T_{1e}^{-1} . Поскольку длина свободного пробега электронов проводимости l много больше постоянной решетки ($l \simeq 4000 \text{ \AA}$ при $T = 4 \text{ К}$), то T_{1e}^{-1} соответствует корринговскому механизму релаксации ([6] гл. 9), что объясняет наблюдаемую пропорциональность T_1^{-1} от T и независимость T_1^{-1} от f . Выше $T = 150 \text{ К}$, как свидетельствует сужение линии ЯМР, происходит размораживание внутримолекулярных движений BEDT-TTF, что приводит к быстрому росту T_{1d}^{-1} и преобладанию для $f < 300 \text{ МГц}$ вклада T_{1d}^{-1} над T_{1e}^{-1} . Наличие максимумов функции $T_1^{-1}(T)$ связано с выполнением условия $\tau_c = 0,616/\omega$ и позволяет определить частоту движений $\nu = 2/\tau_c \simeq 10^8 \text{ Гц}$ при $T = 260 \text{ К}$. Столь медленные по сравнению с внутримолекулярными колебаниями движения следует отнести к межконформационным переходам неплоской молекулы BEDT-TTF. Поскольку частота таких переходов подчиняется закону Арениуса, то

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_0/T), \quad (2)$$

где E_0 — термическая энергия активации. Отметим также, что предлагаемая картина молекулярных движений согласуется с наблюдающимся в [4] позиционным разупорядочением этиленовых групп в β -(BEDT-TTF)₂I₃.

Подстановка (2) в (1) дает выражение для вычисления T_1^{-1} как функции T и f . Согласие расчета с экспериментом достигается при $\tau_0 = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ с}$, $E_0 = 2100 \text{ К}$ и $A = 6,66 \text{ кГц}$. Такое значение A может обеспечиваться диполь-дипольным взаимодействием протонов в CH_2 -группе (37 кГц) и представляется вполне разумным. При этом, как и следовало ожидать, поскольку выше 150 К условие корринговской релаксации нарушено, так как длина свободного пробега меньше постоянной решетки ($l < 3 \text{ \AA}$ для $T > 150 \text{ К}$), то найденная зависимость $T_{1e}(T, f)$ соответствует формуле теории релаксации для двумерной диффузии электронных спинов $T_{1e}^{-1} \sim (T/D) [\ln(D/ab\omega) + C]$, где D — коэффициент диффузии, a и b — постоянные решетки в плоскости диффузии, C — постоянная [7]. Для иллюстрации величин T_{1e}^{-1} и T_{1d}^{-1} укажем: $T_{1e}^{-1} = 1,3$ и $1,2 \text{ с}^{-1}$, $T_{1d}^{-1} = 10$ и $0,6 \text{ с}^{-1}$ для $f = 30$ и 360 МГц соответственно при $T = 300 \text{ К}$.

Авторы благодарны Э. Б. Ягубскому за предоставление кристаллов β -(BEDT-TTF)₂I₃ Л. И. Буравову и И. Ф. Щеголеву за полезные обсуждения и помощь в изготовлении криостата ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Proceedings of the Int. Conf. on Synthetic Metals. Abano Terme, Italy, 1985; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **119**, № 1—4, 329—412 (1985).
2. Ягубский Э. Б., Щеголев И. Ф., Лаухин В. Н. и др. Письма в ЖЭТФ, **39**, № 1, 12—15 (1984).
3. Мержанов В. А., Костюченко Е. Э., Лаухин В. Н. и др. Письма в ЖЭТФ, **41**, № 4, 146—148 (1985).
4. Каминский В. Ф., Прохорова Т. Г., Шibaева Р. П., Ягубский Э. Б. Письма в ЖЭТФ, **39**, № 1, 15—18 (1984).
5. Мержанов В. А., Костюченко Е. Э., Фабер О. Е. и др. ЖЭТФ, **89**, № 1, 292—297 (1985).
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., ИЛ, 1963.
7. Devreux, F., Nechtschein, M. *Lecture Notes in Physics*, **95**, 145—152 (1979).

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/XI 1985

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED.
FÜSIKA * МАТЕМААТИКА

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ФИЗИКА * МАТЕМАТИКА
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR.
PHYSICS * MATHEMATICS

1986, 35, 1

УДК 53.082.56

P. KASK, P. PIKSARV, Ü. METS, M. POOGA

ROTATIONAL DIFFUSION OF BOVINE CARBONIC ANHYDRASE B STUDIED BY FLUORESCENCE CORRELATION SPECTROSCOPY

P. KASK, P. PIKSARV, Ü. METS, M. POOGA. FLUORESTSENTSKORRELATSIOONSPEKTROSKOOPIA ABIL UURITUD HARJA KARBOANHODRAASI B ROTATOORNE DIFUSIOON

П. КАСК, П. ПИКСАРВ, Ю. МЕТС, М. ПООГА. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДИФфуЗИЯ КАРБОАНГИДРАЗЫ В КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА. ИССЛЕДОВАННАЯ МЕТОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Presented by E. Lippmaa)

Fluorescence correlation spectroscopy (FCS) [1] is a method for studying the dynamics of molecular number fluctuations under the conditions of a small mean number of fluorescent molecules per sample volume. It has mostly been applied to translational diffusion of labeled molecules in different media: in solutions [2, 3], on membranes [4], and in isolated cell nuclei [5]. The typical time range of FCS lies between a tenth and hundreds of milliseconds. If photostable labels are used, FCS permits a good signal-to-noise ratio in this time range.

Application of FCS in rotational diffusion studies is also expected by the theory [6]. The rotational relaxation time of many important biopolymers lies in the time range of tens of nanoseconds. Recently the extension of FCS into the nanosecond time range was demonstrated, observing the photon antibunching in dye fluorescence [7]. The present work has been undertaken to clarify the possibilities of the method to be applied in rotational diffusion studies.

In case of a rigid spherical macromolecule and fast solution flow, when

$$4D/\omega^2 \ll V/\omega \ll 1/\tau, \ll 1/\tau \quad (1)$$