

Études de la dynamique moléculaire de C_{60} par relaxation du spin muonique

C Christides¹, SFJ Cox^{2*}, WIF David², RM Macrae², K Prassides¹

¹ School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex, Falmer, Brighton BN1 9QJ;

² ISIS, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Oxfordshire OX11 0QX, Royaume-Uni

(Reçu le 15 octobre 1992; accepté le 7 décembre 1992)

* Correspondance et tirés à part.

Resumé

Dans les radicaux libres muoniques, le spin du muon peut servir comme sonde de la dynamique moléculaire. L'étude de la dépolarisation des muons dans l'espèce $C_{60}Mu$, formée dans du C_{60} solide, donne le temps de corrélation caractéristique du mouvement de réorientation.

Abstract

In muonium-substituted organic radicals, the muon spin can serve as a probe of molecular dynamics. The motional perturbation induces transitions between the coupled spin states of muon and unpaired electron. Studies of the resultant muon spin relaxation in $C_{60}Mu$, the species formed by muon implantation in solid C_{60} , yield the correlation time characteristic of the reorientational motion.

1. Introduction

Le C_{60} fullerène, l'agrégat moléculaire de carbone [1], peut être marqué par l'addition d'un atome de muonium, $Mu = \mu^+e^-$, suite à l'implantation des muons positifs dans du C_{60} solide [2]. Le muonium joue ici le rôle d'un isotope de l'hydrogène, et l'espèce radicalaire $C_{60}Mu$ qui en résulte est l'analogue muonique du mono-hydrure $C_{60}H$ (Figure 1a). Un des intérêts de ce marquage est que le spin du muon peut servir de sonde sensible au mouvement de réorientation des molécules [3], qui – dans le cas de C_{60} – est important même à l'état solide. Les techniques de détection et de caractérisation des radicaux libres muoniques, ainsi que les processus de radiolyse et les réactions chimiques qui mènent à leur formation, sont introduites dans un autre article [4]. Le travail présenté ici a pour but de poursuivre et d'approfondir l'étude dynamique de $C_{60}Mu$ au moyen de la technique dite de *relaxation du spin muonique* (μSR).

Les études de diffusion de neutrons [5] et de résonance magnétique [6] mettent en évidence trois phases cristallines pour C_{60} . A la température ambiante, les molécules sont centrées sur les sites d'un réseau cubique face-centrée, mais se réorientent rapidement et de façon isotrope. Cette rotation diffusionnelle est caractérisée par un temps de corrélation de 10 ps environ, trois

fois plus long seulement que celui des molécules libres. En dessous de 260 °K, les orientations permises aux molécules sont limitées à quatre directions définies par la structure du réseau et leur réorientation s'effectue selon un processus de sauts activés. Le temps de corrélation dépend alors fortement de la température; il est caractérisé par une énergie d'activation de $E_a = 240 \text{ meV}$ ($E_a/k_B = 3000 \text{ °K}$). (Pour cette phase, c'est l'interprétation du rétrécissement des raies spectrales de *rotation du spin muonique* qui a permis de distinguer entre deux modèles de cette dynamique [7].) En dessous de 90 °K, les orientations des molécules individuelles sont gelées, et la réorientation laisse place à un simple mouvement de vibration.

2. Relaxation du spin muonique

La Figure 1(b) montre la dépolarisation des muons dans un champ magnétique *longitudinal*, c'est-à-dire dans un champ appliqué parallèlement à la polarisation initiale. Dans le langage de la RMN conventionnelle, c'est la relaxation ' T_1 ' ou *spin-réseau* (le *réseau* possède ici les degrés de liberté rotationnelle). L'échantillon de C_{60} polycristallin a été préparé à l'Université du Sussex; les mesures ont été effectuées auprès de la source de muons du Laboratoire Rutherford Appleton. La dépolarisation ou *relaxation* peut être attribuée à l'interaction hyperfine (hf) du muon avec l'électron célibataire du radical: les composantes anisotropes de cette interaction sont modulées par le mouvement de réorientation de la molécule, ce qui provoque des transitions entre les états hybrides des spins du muon et de l'électron.

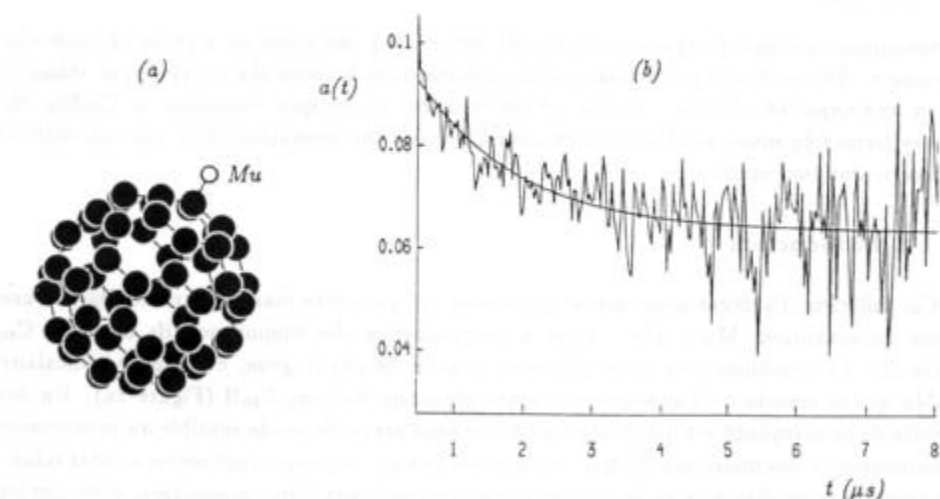


Figure 1. Représentation du radical $C_{60}Mu$ (a) et relaxation du spin du muon-sonde (b). L'asymétrie $a(t)$ de l'émission- β a été enregistrée dans un échantillon de C_{60} polycristallin à 200 °K, sous un champ appliqué de 35 Gauss.

L'interprétation de la fonction de relaxation est illustrée sur les Figures 2 et 3. La Figure 2(a) donne un schéma des niveaux d'énergie du radical $C_{60}Mu$ qui tient compte de l'énergie Zeeman de l'électron célibataire, de l'énergie Zeeman nucléaire du muon, et de la

composante isotrope (c'est-à-dire la composante indépendante du temps) de leur couplage hyperfin. Ce dernier vaut $A = 326 \text{ MHz}$ [2], ce qui correspond à un champ hyperfin effectif de $H_0 = 2\pi A/\gamma_e = 116 \text{ Gauss}$. Dans un champ appliqué comparable ou inférieur à cette valeur, les spins du muon et de l'électron seront donc fortement couplés. Cependant, seule la polarisation des muons est observée dans une expérience μSR ; elle est mise en évidence grâce à l'anisotropie de la désintégration de ces particules. Il s'agit donc d'identifier la contribution de chaque transition permise à cette fonction de relaxation, $P(t)$.

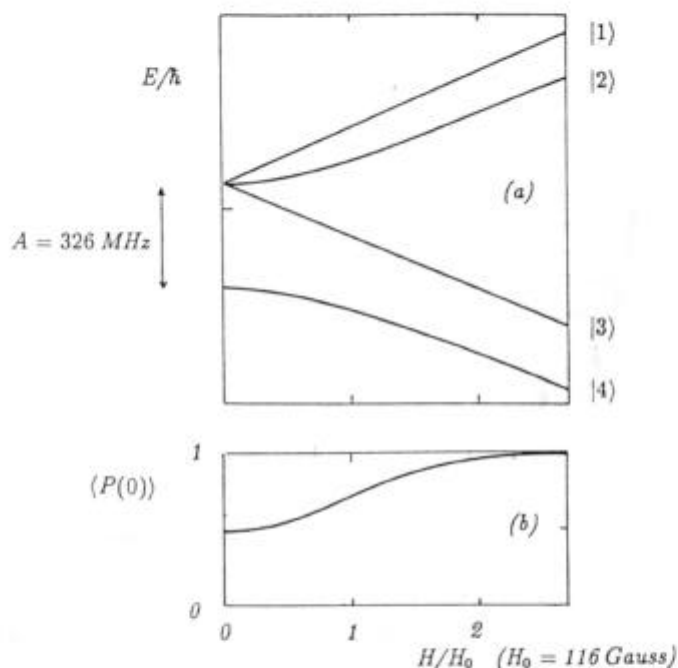


Figure 2. Diagramme de Breit-Rabi pour l'espèce $C_{60}\text{Mu}$ (a) et projection du spin (polarisation effective initiale) du muon, moyennée sur les quatre états (b). Les termes anisotropes (éléments de trace nulle) du couplage hyperfin ne sont pas représentés: leur modulation rapide provoque les transitions responsables de l'évolution ultérieure de la polarisation.

On peut l'écrire sous la forme [8]:

$$P(t) = \sum_{i=1}^4 \langle i | J_{\mu}^z | i \rangle \cdot n_i(t), \quad (1)$$

où $\langle i | J_{\mu}^z | i \rangle$ est la projection du spin du muon dans l'état hybride $|i\rangle$ et $n_i(t)$ décrit l'évolution de l'occupation de cet état, illustrée par la Figure 3. Dans un tel système à quatre niveaux, la forme de la fonction de relaxation est en général une superposition de trois exponentielles, dont les taux de décroissance représentent un mélange de plusieurs probabilités de transition. A champ magnétique élevé ($H > H_0$), c'est la transition $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ qui domine: dans ce cas la

fonction de relaxation est une simple courbe exponentielle, $P(t) \sim \exp(-t/T_{1\mu})$, dont le taux de relaxation est donné par la probabilité de transition:

$$T_{1\mu}^{-1} \sim (2\pi\delta A)^2 J(\omega_{12}) = (2\pi\delta A)^2 \tau / (1 + \omega_{12}^2 \tau^2). \quad (2)$$

La quantité δA est l'amplitude de la composante hf anisotrope; $J(\omega_{12})$ est la densité spectrale de sa fluctuation, celle-ci étant caractérisée par le temps de corrélation τ pour le mouvement de réorientation. Les contributions des autres transitions deviennent comparables à bas champ ($H \leq H_0$) mais la fonction de relaxation peut encore être approchée par une simple exponentielle, tout au moins aux temps longs (voir les Figures 1 et 3); l'expression (2) n'est plus exacte dans ce domaine, mais peut néanmoins servir à déterminer un ordre de grandeur pour $T_{1\mu}$.

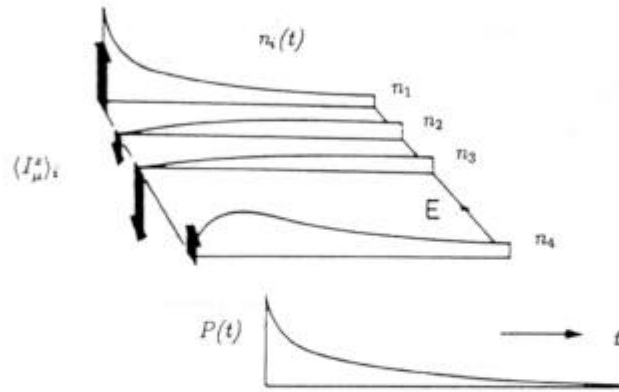


Figure 3. Construction de la fonction de relaxation $P(t)$ selon l'expression (1). La longueur des flèches représente la projection du spin du muon dans chaque état. [8]

On emprunte ici quelques concepts de la résonance et de la relaxation magnétique conventionnelle, notamment l'expression classique (2) de la probabilité des transitions provoquées par une perturbation [9]. Il faut cependant noter la forte polarisation initiale des muons, qui correspond à un état très éloigné de l'équilibre thermique du système de spins, et l'absence d'une température unique de spin. A fort champ ($H \gg H_0$, régime de spins découplés) la polarisation initiale est partagée entre les états $|1\rangle = |++\rangle$ et $|4\rangle = |--\rangle$. A bas champ ($H \leq H_0$) une proportion de cette polarisation est effectivement perdue par oscillation entre les états hybrides $|2\rangle$ et $|3\rangle$. (Cette oscillation n'est pas résolue dans la fonction de relaxation et, par conséquent, n'est pas représentée sur la Figure 3 où seule l'évolution incohérente des populations est indiquée.) La valeur de la polarisation effective initiale qui en résulte, c'est-à-dire l'amplitude des courbes de relaxation, et sa variation avec le champ appliqué sont représentées sur la Figure 2(b), selon l'expression [10]

$$\langle P(0) \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{H^2}{(H^2 + H_0^2)}. \quad (3)$$

3. Résultats

Les constantes spectroscopiques n'étant pas directement accessibles dans les expériences de relaxation du spin muonique, c'est à l'aide d'une telle courbe de découplage que l'espèce radicalaire en jeu peut être identifiée. Celle de la Figure 4 correspond à un champ hyperfin de $H_0 = 120$ Gauss, valeur caractéristique de $C_{60}Mu$.

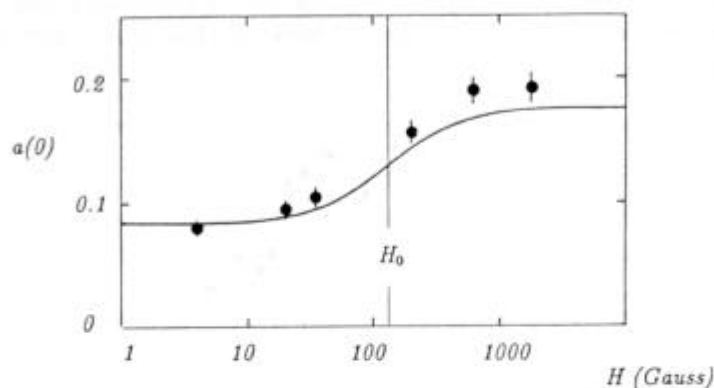


Figure 4. Amplitude du signal de relaxation en fonction du champ appliqué. La courbe de découplage est tracée selon l'expression (3) avec $H_0 = 116$ Gauss, valeur caractéristique de $C_{60}Mu$.

On est ainsi certain que la dépolarisation observée, comme celle de la Figure 1, provient bien de muons de l'espèce $C_{60}Mu$. La variation du taux de relaxation en fonction de la température et du champ magnétique est représentée sur la Figure 5. A bas champ (a,b), on peut discerner la forme de la fonction $J(\omega_{12}) \simeq J(\omega_{23})$, ce qui donne des maxima selon la condition

$$\omega \cdot \tau = 1. \quad (4)$$

La position du maximum peut être ainsi 'accordée' avec le champ magnétique ($\omega_{12}/H \simeq \omega_{23}/H \simeq \gamma_e/2 = 2\pi \times 1.4$ MHz/Gauss) en vue de déterminer la valeur du temps de corrélation à différentes températures, sans faire intervenir de paramètre ajustable. A partir de la Figure 5(b), par exemple, on trouve $\tau = 3$ ns à 260 °K; c'est-à-dire juste en dessous de la transition de phase. Cette valeur s'accorde bien avec celle déterminée à partir de la largeur des raies spectroscopiques μSR , ou du comportement de la dépolarisation longitudinale observée à très haut champ (notamment à proximité du croisement des niveaux |1> et |2>, $\omega_{12} \rightarrow 0$ dans l'expression 2), ainsi que par d'autres techniques [3]. On remarquera aussi (Figure 5b-d) le changement abrupt du taux de relaxation à la transition de phase.

Près de la transition de phase à 260 °K, la dynamique moléculaire ne semble pas être empêchée par le marquage: c'est-à-dire que le potentiel inter-moléculaire est à peine modifié, ou que le radical $C_{60}Mu$ est entraîné dans le mouvement des molécules de C_{60} voisines. Ceci n'est peut-être plus vrai à des températures plus basses: ainsi les tentatives d'ajustement des données

expérimentales (voir les courbes de la Figure 5b-d) selon une variation d'Arrhenius du temps de corrélation,

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT), \quad (5)$$

donnent une énergie d'activation de $E_a = 50(2)$ meV, plus petite que la valeur intrinsèque pour le C_{60} . Cette différence peut résulter d'un artéfact de l'approximation (2), ou bien d'un effet réel du marquage par le muonium. La liaison C-Mu étant située à l'extérieur de la sphère (Figure 1a) [4] [12], on peut imaginer par exemple qu'elle soit contrainte à sauter entre les sites interstitiels octaédriques ou tétraédriques du réseau *cfc*, lors de la réorientation de la molécule marquée.

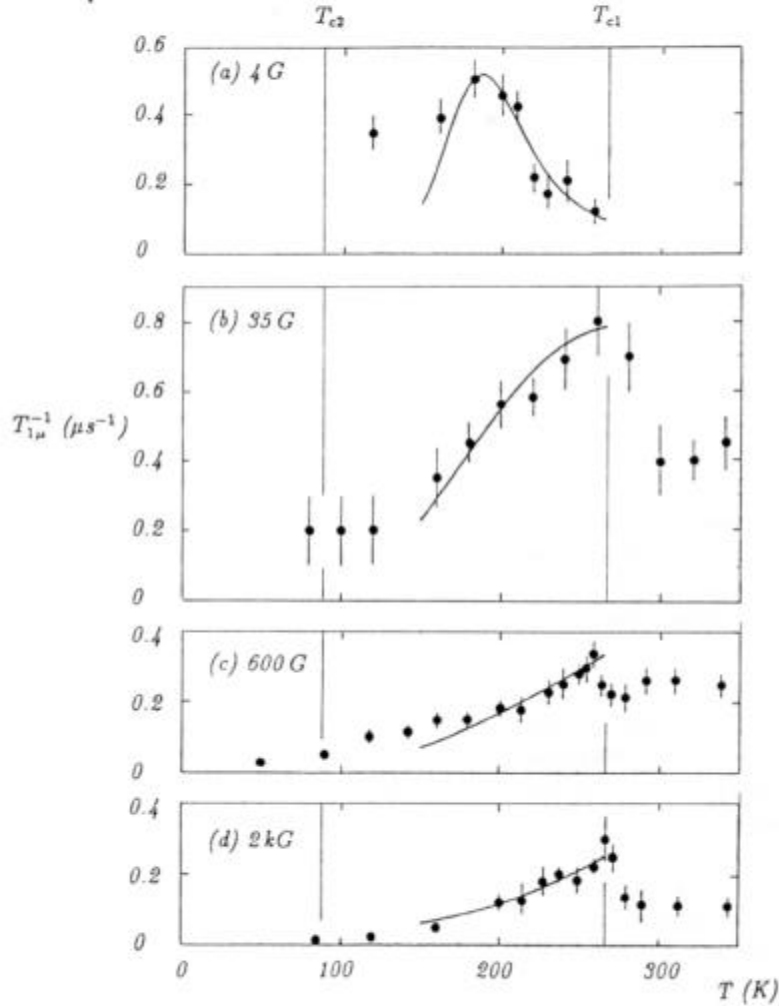


Figure 5. Taux de relaxation $T_{1\mu}^{-1}$ en fonction de la température, pour plusieurs valeurs du champ appliqué. [11] Les deux transitions de phase sont indiquées ($T_{c1} \simeq 260^\circ K$, $T_{c2} \simeq 90^\circ K$). Dans la gamme de température 180-260° K, les courbes sont ajustées selon les expressions (2) et (5).

Si ces études portent plus particulièrement sur la dynamique moléculaire, certains renseignements concernant la structure électronique de l'espèce radicalaire sont aussi accessibles. La constante hyperfine A (composante isotrope du couplage, déjà déterminée par spectroscopie μ SR) intervient dans la courbe de découplage (Figure 4). Les composantes anisotropes peuvent être estimées à partir des valeurs absolues du taux de relaxation: des courbes ajustées de la Figure 5(b-d) on obtient $\delta A = 4(1)$ MHz, soit environ 1% de la valeur de la composante isotrope, comparable avec les largeurs de raies μ SR enregistrées à basse température [3], c'est-à-dire en dessous de la deuxième transition de phase.

References.

- [1] HW Kroto, JR Heath, SC O'Brien, RF Curl, RE Smalley: *Nature* (1985) **318** 162-163.
- [2] EJ Ansaldo, C Niedermeyer, CE Stronach: *Nature* (1991) **353** 129; EJ Ansaldo, J Boyle, C Niedermeyer, CGD Morris, JH Brewer, E Stronach, RS Cary: *Z Phys B, Cond Matter* (1992) **86** 317-318.
- [3] RF Kiefl, JW Schneider, A MacFarlane, K Chow, TL Duty, TL Estle, B Hitti, RL Lichti, EJ Ansaldo, C Schwab, PW Percival, G Wei, S Wlodek, K Kojima, WJ Romanow, JP MvCauley Jr, N Coustel, JE Fischer, AB Smith III: *Phys Rev Lett* (1992) **68** 1347-1350.
- [4] SFJ Cox: Etudes de structure et dynamique des radicaux libres muoniques: radiolyse par faisceaux de muons et spectroscopie μ SR (article publié dans cette revue).
- [5] WIF David, RM Ibberson, TJS Dennis, JP Hare, K Prassides: *Europhys Lett* (1992) **18** 219-225.
- [6] R Tycko, G Dabbagh, RM Fleming, RC Haddon, AV Makhija, SM Zahurak: *Phys Rev Lett* (1991) **67** 1886-1889; RD Johnson, CS Yannoni, HC Dorn, JR Salem, DS Bethune: *Science* (1992) **255** 1235-1238.
- [7] WIF David, RM Ibberson, TJS Dennis, JP Hare, K Prassides: *Europhys Lett* (1992) **18** 735-736.
- [8] SFJ Cox: *Physica Scripta* (1992) **T45** 292-296.
- [9] N Bloembergen, EM Purcell, RV Pound: *Phys Rev* (1948) **73** 679-699; A Abragam: *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, OUP, 1961).
- [10] JH Brewer, KM Crowe, FN Gyax, A Schenck: *Muon Physics* (VW Hughes, CS Wu eds) Academic Press, New York (1973) **III** 3-139.
- [11] C Christos, SFJ Cox, WIF David, RM Macrae, K Prassides: *ISIS Annual Report* (1992) A367.
- [12] SK Estreicher, CD Latham, MI Heggie, R Jones, S Öberg: *Chem Phys Lett* (1992) **196** 311-316; PW Percival, S Wlodek: *Chem Phys Lett* (1992) **311** 317-320; TA Claxton, SFJ Cox: à paraître.