ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 2 (1997) с. 201–203

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 2 (1997) p. 201–203

ДОСЛІДЖЕННЯ АКУСТОФОСФОРЕСЦЕНТНОГО ПОДВІЙНОГО РЕЗОНАНСУ В КРИСТАЛІ ФУЛЕРЕНУ C_{60} ПРИ НИЗЬКІЙ ТЕМПЕРАТУРІ

Ю. І. Прилуцький
Київський університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
Україна, UA–252033, Київ, вул. Володимирська, 64
(Отримано 17 січня 1997)

У межах низькотемпературного механізму спін–фононної взаємодії, зумовленого зв'язком поступального й обертального рухів молекул, досліджено акустофосфоресцентний подвійний резонанс. У випадку фотозбудженого триплетного центра в кристалі фулерену C_{60} обчислені значення часу переходів для прямих однофононних процесів як у сильних магнетних полях, так і в нульовому полі. Проаналізована залежність швидкості переходів від напрямку поширення акустичної хвилі в кристалі.

Ключові слова: фулерен, динаміка ґратки, спін–ґраткова релаксація, акустофосфоресцентний подвійний резонанс.

PACS number(s): 31.50.+W, 61.46.+W, 63.20.Dj, 76.30.-v

I. ВСТУП

Унаслідок сильної анізотропії міжмолекулярної взаємодії в органічних молекулярних кристалах під час трансляційних рухів молекул, що зумовлені акустичними коливаннями ґратки, відбувається одночасно обертання молекул навколо своїх осей, тобто змішування поступального й обертального рухів (ЗПО). ЗПО механізм зумовлює можливість модуляції енергії взаємодії тонкої структури (ТС) спінових підрівнів акустичними фононами і є основним джерелом низькотемпературної спін–ґраткової релаксації (СҐР) [1]. Домінуюча роль цього механізму СҐР при низьких температурах підтверджується збігом експериментальних і теоретичних залежностей часу СҐР від величини й орієнтації зовнішнього магнетного поля, які отримані з урахуванням однофононних переходів без використання підгоночних параметрів [2–4].

У працях [5–6] ЗПО механізм був запропонований для пояснення акустофосфоресцентного подвійного резонансу (АФПР), який спостерігали в експериментах [7–8]. Це явище полягає в тому, що під час проходження акустичної хвилі в кристалі відбувається процес поглинання фононів з одночасним переходом між спіновими підрівнями триплетно збудженого стану. Внаслідок цього змінюється відносна заселеність спінових підрівнів, що призводить до зміни інтенсивності і часу затухання детектованої фосфоресценції з триплетних рівнів збудженої молекули.

Ми розвинемо теорію АФПР на прикладі фотозбудженого триплетного центра в кристалі фулерену C_{60}. Розраховані значення часу переходів для прямих однофононних процесів як у сильних магнетних полях, так і в нульовому полі. Особливістю роботи є аналіз залежності швидкості переходів від напряму поширення акустичної хвилі в кристалі. Отримані результати порівняно з наявними експериментальними даними [9–10].

II. ГАМІЛЬТОНІЯН ЗАДАЧІ Й АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Припустимо, що в кристалі фулерену C_{60} поширюється плоска монохроматична акустична хвиля j-ї гілки з хвильовим вектором $\mathbf{f}$ і частотою $\omega_{\mathbf{f}j}$, що дорівнює частоті переходу між заданими спіновими станами триплетно фотозбудженої молекули C_{60}, яка значно менша від дебаївської частоти. Взаємодія спінової системи з акустичною хвилею виникає внаслідок модуляції компонент тензора ТС під час поворотів молекул, зумовлених зміщенням їхніх центрів мас. Цю взаємодію описує гамільтоніян [5–6]

$$H_{TRM} = \sum_{\mu} \frac{\partial H_{FS}}{\partial \Theta_\mu} \delta\Theta_\mu(t), \tag{1}$$

де $\delta\Theta_\mu(t)$ — нескінченно малий кут повороту навколо μ-ї молекулярної осі:

$$\delta\Theta_\mu(t) = \left(\frac{\Pi V_0}{I_\mu v_{\mathbf{f}j}}\right)^{1/2} \frac{e_\mu(\mathbf{f}j)}{\omega_{\mathbf{f}j}} [\exp(-i\omega_{\mathbf{f}j}t) + \text{к.с.}]. \tag{2}$$

Тут Π — величина потоку акустичної енергії; V_0 — об'єм елементарної комірки кристала; I_μ — μ-та компонента моменту інерції молекули; $v_{\mathbf{f}j}$ — величина фазової швидкості; $e_\mu(\mathbf{f}j)$ — μ-та компонента вектора поляризації.

Розглянемо систему координат з віссю Z, яка напрямлена вздовж вектора індукції магнетного поля $\mathbf{B}$. Тоді спін–гамільтоніян (1) можна переписати так [6]:

$$H_{TRM} = \sum_{\mu, M} T^2_M P^M_\mu \delta\Theta_\mu(t), \tag{3}$$

де T_M^2 — поляризаційні оператори [11]; P_μ^M — константи, які є лінійними комбінаціями сталих TC D і E:

$$P_X^{\mp 1} = i(D+E),\ P_Y^{\mp 1} = \mp(D-E),\ P_Z^{\mp 2} = \mp 2iE. \quad (4)$$

Явище АФПР проаналізоване у двох граничних випадках, а саме: у наближенні сильних магнетних полів ($g\beta B >> D,\ E$) і в нульовому полі ($B = 0$).

У наближенні сильних магнетних полів ймовірність переходів між триплетними підрівнями σ і $\sigma^{'}$ ($\sigma,\ \sigma^{'} = 0,\ \pm 1$) з поглинанням фонона, викликаних збуренням (3), становить [6]

$$W_{\sigma\sigma^{'}} = \frac{\pi V_0 \Pi}{\hbar}|\sigma - \sigma^{'}|$$

$$\times \sum_{\mu,\nu} T_{\mu,\nu}(\mathbf{f}t) A_\mu^{\sigma-\sigma^{'}} \bar{A}_\mu^{\sigma-\sigma^{'}} \rho(\hbar\omega_{\sigma,\sigma^{'}}), \quad (5)$$

де

$$T_{\mu\nu}(\mathbf{f}t) = (I_\mu I_\nu)^{-1/2} e_\mu(\mathbf{f}t) e_\nu(\mathbf{f}t) f^{-2} v_{fj}^{-3}, \quad (6)$$

$$A_\mu^{\sigma-\sigma^{'}} = \sum_M D^2_{M\sigma-\sigma^{'}} P_\mu^M. \quad (7)$$

Тут $D^2_{M\sigma-\sigma^{'}}$ — функції Віґнера [11], які описують орієнтацію вектора **B** щодо рівноважного положення молекулярних осей; $\rho(\hbar\omega)$ — функція форми лінії; ω — ларморівська частота. Потрібно зазначити, що в головній системі координат фотозбудженої молекули C_{60} (група симетрії I_h) відмінними від нуля будуть лише діягональні елементи матриці (6) $T_{\mu\mu}$.

У випадку нульового поля маємо [6]

$$W_{\sigma\sigma^{'}} = \pi V_0 \Pi \hbar \omega^2_{\sigma\sigma^{'}} T_{\mu\mu}(\mathbf{f}j) \rho(\hbar\omega_{\sigma\sigma^{'}}), \quad (8)$$

де $\sigma,\ \sigma^{'}$ і μ — незбіжні індекси $X,\ Y,\ Z$, які нумерують молекулярні осі. Причому ймовірність переходу між станами X і Y визначається обертанням молекули навколо осі Z і т. д. Енергії переходів при В = 0 такі:

$$\hbar\omega_{XY} = D - E,\quad \hbar\omega_{YZ} = D + E,\quad \hbar\omega_{XZ} = 2E. \quad (9)$$

Для розрахунку параметрів $T_{\mu\mu}$, які є у формулах (5) і (8), необхідні точні дані про константи, що характеризують динаміку ґратки кристала фулерену C_{60} з урахуванням впливу фотозбудженої молекули C_{60} (спектр ЕПР, який спостерігали в експерименті [12], свідчить про те, що геометрія молекули C_{60} відрізняється від зрізаного ікосаедра у збудженому стані). Однак при частотах, набагато менших від граничної частоти акустичних фононів, або для домішок з незначною зміною силових сталих порівняно з силовими сталими чистого кристала, ефекти фотозбудженої молекули незначні [2] і для розрахунків виправдане використання даних з динаміки ґратки ідеального кристала фулерену C_{60} [13].

У цій праці значення $T_{\mu\mu}$ обчислені за допомогою аналізу рівнянь динаміки ґратки у довгохвильовому наближенні ($\mathbf{f} \to 0$), коли ЗПО рухів молекул може бути врахуване за теорією збурень [6, 14].

У випадку фотозбудженої молекули в кристалі фулерену C_{60} величини $T_{\mu\mu}$ були розраховані з використанням методу атом–атомних потенціялів [15] і даних зі структури кристала C_{60} при температурі $T =$ 4.2–5.0 К (ґрупа симетрії $P2_1/a\bar{3},\ z = 4,\ a = 14.04\mathring{A}$ [16–17]). Виявилось, що $T_{XX} \sim T_{YY} \sim T_{ZZ} = T_0$. Аналіз залежності величини T_0 від напряму поширення акустичної хвилі у кристалі засвідчив, що максимального значення T_0 досягає під час поширення звукової хвилі вздовж осі симетрії C_3 (вісь [111] кристала). Розраховані в цьому випадку швидкості звуку в кристалі фулерену C_{60} [14] добре узгоджуються з експериментальними даними [18] в області температур $T =$ 4.2–20.0 К.

Беручи до уваги результати числового аналізу параметрів $T_{\mu\mu}$, а також умову $|D/E| >> 1$ для триплетно збудженої молекули фулерену C_{60} ($D =$ 0.0114 см$^{-1}$ і $E =$ 0.00069 см$^{-1}$ [19]), отримаємо прості вирази для ймовірностей переходів. У наближенні сильних полів маємо

$$W_{10} = a(\cos^2\phi + \cos^2 2\phi)\rho(\hbar\omega_{10}), \quad (10)$$

$$W_{1-1} = \frac{1}{2}a(5 - 4\cos^2\phi)\rho(\hbar\omega_{1-1}), \quad (11)$$

де

$$a = \frac{\pi V_0 T_0 D^2 \Pi}{\hbar}. \quad (12)$$

Тут ϕ — кут між вектором індукції магнетного поля В і молекулярною віссю X. У випадку фотозбудженої молекули в кристалі фулерену C_{60} для заданої потужності акустичної гілки Π = 1 Вт/м^2 і максимального значення $T_0 = 2.42 \times 10^{18}$ 1/(Вт×м) параметр а = 1.02×10^{-23} Дж/с.

У нульовому магнетному полі домінують переходи між спіновими станами X і Y, Y і Z:

$$W_{XY} = W_{YZ} = a\rho(\hbar\omega_{XY}). \quad (13)$$

Не менш важливу роль під час формування АФПР відіграють релаксаційні переходи, індуковані тепловими фононами:

$$W_{10} = b\omega^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]^{-1} (\cos^2\phi + \cos^2 2\phi), \quad (14)$$

$$W_{1-1} = 64b\omega^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{2\hbar\omega}{kT}\right)\right]^{-1} \times (5 - 4\cos^2\phi - \cos^2 2\phi). \quad (15)$$

У випадку фотозбудженої молекули в кристалі фулерену C_{60} константа спін–фононного зв'язку $b = 3.75 \cdot 10^{-33} c^2$.

Виконаємо числову оцінку часу переходів за формулами (10)–(13), для чого приймемо $\phi = \pi/2$ ($\mathbf{B}||Z,\ Z||C_2$) і $\rho(\hbar\omega) \sim \frac{1}{\hbar\Delta\omega}$, де $\Delta\omega$ — півширина лінії ЕПР: $\Delta\omega \sim 10^8$ с$^{-1}$ [9–10]. Тоді у наближенні сильних магнетних полів маємо $W_{10}^{-1} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ с і $W_{1-1}^{-1} = 0.5 \cdot 10^{-3}$ с і, відповідно, у нульовому полі $W_{XY}^{-1} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ с. Нарешті, використовуючи формули (14)–(15), для заданої орієнтації магнетного поля $\phi = \pi/2$ і величини $\mathbf{B}$=0.3 T в інтервалі температур T = 4.2–20.0 К отримуємо $W_{10}^{-1} = (0.4 - 1.6) \cdot 10^{-1}$ с і $W_{1-1}^{-1} = (0.3 - 1.2) \cdot 10^{-3}$ с. Цей результат узгоджується за порядком величини з експериментальними даними [9–10], що стосується дослідження спінової релаксації у зразках пилеподібного фулериту C_{60} при вказаних вище значеннях температури і магнетного поля.

Отже, числовий аналіз свідчить, що релаксаційні процеси, викликані поширенням у кристалі акустичної хвилі заданої частоти, можуть виявитися домінуючими щодо процесів СҐР, індукованих тепловими фононами. Це означає, що акустична хвиля може викликати помітний перерозподіл заселеності спінових станів і таким чином змінити спектр фосфоресценції триплетно збудженого центру.

Досліджене нами явище АФПР може бути корисним для вивчення динаміки ґратки, зокрема, зв'язку поступального й обертального рухів молекул у кристалі, що важливо для ідентифікації ЗПО механізму спін–фононної взаємодії в області низьких температур.

[1] В. А. Андреев, В. И. Сугаков, *Физика молекулярных кристаллов* (Наукова думка, Киев 1986).
[2] V. I. Sugakov, Yu. D. Shtepa, Phys. Stat. Sol. B **116**, 633 (1983).
[3] В. А. Андреев, Ю. И. Прилуцкий, Укр. фіз. журн. **37**, 1487 (1992).
[4] В. А. Андреев, Ю. И. Прилуцкий, ФНТ **19**, 1341 (1993).
[5] В. И. Сугаков, *Спектроскопия молекул и кристаллов* (Наукова думка, Киев 1978).
[6] В. А. Андреев, Ю. И. Прилуцкий, ЖЭТФ **102**, 549 (1992).
[7] M. N. Buckley, A. H. Fransis, Chem. Phys. Lett. **22**, 582 (1973).
[8] A. J. Attia, M. N. Buckley, R. M. Panos and J. M. Kaney, Phys. Rev. B **15**, 1239 (1977).
[9] S. K. Hoffmann, W. Hilczer, W. Kempinski et al., Sol. State Commun. **93**, 197 (1995).
[10] И. М. Зарицкий, С. С. Ищенко, А. А. Кончиц и др., ФТТ **38**, 419 (1996).
[11] Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента* (Наука, Ленинград, 1975).
[12] M. Terazima, N. Hirota, H. Shinohara, Y. Saito, Chem. Phys. Lett. **195**, 333 (1992).
[13] Yu. I. Prilutski, V. A. Andreev, S. S. Durov et al., Mol. Mat. **7**, 213 (1996).
[14] Ю. І. Прилуцький, В. О. Андреєв, Г. Г. Шаповалов, ЖФД **1**, 94 (1996).
[15] А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы* (Наука, Москва, 1971).
[16] W. I. F. David, R. M. Iblerson, J. C. Matthewman et al., Nature **353**, 147 (1991).
[17] R. Sachidanandam, A. B. Harris, Phys. Rev. Lett. **67**, 1467 (1991).
[18] W. P. Beyermann, M. F. Hundly, J. D. Thompson, Phys. Rev. Lett. **69**, 2046 (1992).
[19] M. R. Wasielewski, M. P. O'Neil, K. R. Lykke et al., J. Am. Chem. Soc. **113**, 2774 (1991).

ACOUSTOPHOSPHORESCENCE DOUBLE RESONANCE STUDY IN SOLID C_{60} AT LOW TEMPERATURE

Yu. I. Prilutski
Kyiv Shevchenko University, Department of Physics
64 Volodymyrska Str., Kyiv, UA–252033, Ukraine

The acoustophosphorescence double resonance is investigated within the framework of a low-temperature mechanism of the spin–phonon interaction caused by the coupling between the translational and rotational motions of the molecules. Numerical values of the transitions time of the direct one-phonon processes in high magnetic fields and in zero field are obtained for a triplet photoexcited state in solid C_{60}. A detailed analysis of the dependence of the transitions rate on the direction of the propagation of an acoustic wave is carried out.