

## 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-фононої 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 підґоночних 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 напрямку поширення акустичної хвилі в кристалі. Отримані результати порівняно з наявними експериментальними даними [9–10].

### II. ГАМІЛЬТОНІАН 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 гамільтоніан [5–6]

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

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

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

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

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

$$H_{TRM} = \sum_{\mu, M} T_M^2 P_{\mu}^M \delta \Theta_{\mu}(t), \quad (3)$$

де  $T_M^2$  — поляризаційні оператори [11];  $P_\mu^M$  — 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 ( $g\beta B \gg D, E$ ) і в нульовому полі ( $B = 0$ ).

У наближенні сильних магнетних полів ймовірність переходів між триплетними підрівнями  $\sigma$  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

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

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

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

У випадку нульового поля маємо [6]

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

де  $\sigma, \sigma'$  і  $\mu$  — 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  $\mathbf{B} = 0$  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 не-

значною 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 ( $\mathbf{f} \rightarrow 0$ ), коли ЗПО рухів молекул може бути враховане 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 потенціалів [15] і даних зі структури кристала  $C_{60}$  при температурі  $T = 4.2\text{--}5.0$  К (група симетрії  $P2_1/a3$ ,  $z = 4$ ,  $a = 14.04 \text{ \AA}$  [16–17]). Виявилось, що  $T_{XX} \sim T_{YY} \sim T_{ZZ} = T_0$ . Аналіз залежності величини  $T_0$  від напрямку 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  $T = 4.2\text{--}20.0$  К.

Беручи до уваги результати числового аналізу параметрів  $T_{\mu\mu}$ , а також умову  $|D/E| \gg 1$  для триплетно збудженої молекули фулерену  $C_{60}$  ( $D = 0.0114 \text{ см}^{-1}$  і  $E = 0.00069 \text{ см}^{-1}$  [19]), отримуємо 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  $\phi$  — кут між вектором індукції магнетного поля  $\mathbf{B}$  і молекулярною віссю  $X$ . У випадку фотозбудженої молекули в кристалі фулерену  $C_{60}$  для заданої потужності акустичної гілки  $\Pi = 1 \text{ Вт/м}^2$  і максимального значення  $T_0 = 2.42 \times 10^{18} \text{ 1/(Вт}\times\text{м)}$  параметр  $a = 1.02 \times 10^{-23} \text{ Дж/с}$ .

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  $\phi = \pi/2$  ( $\mathbf{B} \parallel Z$ ,  $Z \parallel C_2$ ) і  $\rho(\hbar\omega) \sim \frac{1}{\hbar\Delta\omega}$ , де  $\Delta\omega$  — півширина лінії ЕПР:  $\Delta\omega \sim 10^8 \text{ c}^{-1}$  [9–10]. Тоді у наближенні сильних магнетних полів маємо  $W_{10}^{-1} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ c}$  і  $W_{1-1}^{-1} = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ c}$  і, відповідно, у нульовому полі  $W_{XY}^{-1} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ c}$ . Нарешті, використовуючи формули (14)–(15), для заданої орієнтації магнетного поля  $\phi = \pi/2$  і величини  $\mathbf{B} = 0.3 \text{ T}$  в інтервалі температур  $T = 4.2\text{--}20.0 \text{ K}$  отримуємо

$W_{10}^{-1} = (0.4 - 1.6) \cdot 10^{-1} \text{ c}$  і  $W_{1-1}^{-1} = (0.3 - 1.2) \cdot 10^{-3} \text{ c}$ . Цей результат узгоджується за порядком величини з експериментальними даними [9–10], що стосується дослідження спінової релаксації у зразках пиленодібного 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 СГР, 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 обертового 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. Shtera, *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. Hilczler, 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. И. Прилуцкий, В. О. Андреев, 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.