МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

© *А.Б.Ройцин, А.А.Климов, Л.В.Артамонов*

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252650 Киев, Украина
(Поступила в Редакцию 7 мая 1996 г.)

Теоретически получен и исследован спектр магнитного резонанса эндоэдральных фуллеренов на основе C_{60}.

1. Большой интерес вызвало открытие фуллеренов и создание на их основе кристаллов — фуллеритов [1–3]. При этом интерес представляют не только своеобразная структура и симметрия этих новых образований из углерода, но и необычные свойства таких веществ. Было, например, показано, что при внедрении в них атомов других элементов могут возникать полупроводниковые, металлические, в том числе сверхпроводящие, свойства. Непосредственно в фуллерены оказалось возможным внедрять атомы элементов, относящихся к различным группам периодической системы (вплоть до лантанидов и даже урана включительно) [4–6]. Такие образования получили название эндоэдральных фуллеренов и обозначаются $\mathcal{M}$@C_N,[1] где $\mathcal{M}$ — внедряемый атом (ион) или группа атомов, а N — число атомов углерода в фуллерене.

Но несмотря на достаточно большое число сообщений о введении в фуллерены атомов других элементов, сведений о радиоспектроскопических экспериментах на них мало [5,7]. В основном исследовались методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) La@C_{82} и Sc@C_{82} (локальная симметрия в центре C_{82} соответствует точечной группе C_2). По мнению их авторов, примесные атомы трехкратно положительно заряжены и имеют суммарный момент количества движения $J = 1/2$. За счет их взаимодействия с ядрами ^{139}La и ^{45}Sc (спин каждого из ядер $I = 7/2$) четко просматривается сверхтонкая структура из восьми линий. Независимо от этих экспериментов другими методами было показано [8], что атомы Gd и Eu в фуллерене C_{60} находятся соответственно в состояниях Gd^{3+} и Eu^{2+}, отличающихся высоким суммарным моментом ($J = 7/2$). Эти данные указывают на возможность создания условий для наблюдения ЭПР и на высокоспиновых ионах в

[1] Чтобы отличить эти соединения от обычных, когда элемент присоединяется снаружи фуллерена.

фуллеренах, в частности в наиболее распространенной молекуле C_{60}, обладающей в центре икосаэдрической симметрией (ИС). В данной работе развита теория магнитного резонанса парамагнитных центров (ПЦ), находящихся во внутрикристаллических полях ИС.

2. Для получения спинового гамильтониана (СГ) существует ряд методов [9]. Но в любом из них необходимо знание трансформационных свойств базисных функций неприводимых представлений (НП) или функций–операторов (неприводимых тензорных операторов, операторов–эквивалентов и т. д.). Иначе говоря, необходимо знание матричного представления элементов групп. В работе [10] описан разработанный нами метод получения таких матриц применительно к ИС. На его основе были получены матрицы всех элементов всех НП всех групп икосаэдра (Y, Y_h, Y' и Y'_h). Используя эти данные и описанные в [9] методы, мы получили СГ, который можно представить в виде

$$\hat{W} = \hat{W}_C + \hat{W}_{\mathbf{H}}, \quad \hat{W}_{\mathbf{H}} = \hat{W}_{\mathbf{H}}^{(1)} + \hat{W}_{\mathbf{H}}^{(2)} + \hat{W}_{\mathbf{H}}^{(3)}, \tag{1}$$

где $\hat{W}_C$ и $\hat{W}_{\mathbf{H}}$ — соответственно операторы энергии взаимодействия с внутрикристаллическим электрическим полем и внешним магнитным полем $\mathbf{H}$,

$$\hat{W}_C = d\left[\hat{\Psi}_-^{6,5} - \sqrt{11/7}\hat{\Psi}_0^6\right], \quad \hat{W}_{\mathbf{H}}^{(1)} = g_1(\hat{\mathbf{J}}\mathbf{H}),$$

$$\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(2)} = g_2\Big\{H_z\left(\hat{\Psi}_0^5 - \sqrt{7}/6\hat{\Psi}_-^{5,6}\right) + \sqrt{5/6}/2\times$$

$$\times\left[H_x\left(\hat{\Psi}_-^{5,1} + \sqrt{7/3}\hat{\Psi}_+^{5,4}\right) + iH_y\left(\hat{\Psi}_+^{5,1} - \sqrt{7/3}\hat{\Psi}_-^{5,4}\right)\right]\Big\},$$

$$\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(3)} = g_3\Big\{H_z\left(\hat{\Psi}_0^7 - 2\sqrt{6/77}\hat{\Psi}_-^{7,5}\right) + \sqrt{2/7}\Big[H_x\Big(\sqrt{39/22}\hat{\Psi}_+^{7,6} -$$

$$-\sqrt{3/44}\hat{\Psi}_+^{7,4} - \hat{\Psi}_-^{7,1}\Big) + iH_y\left(\sqrt{39/22}\hat{\Psi}_-^{7,6} + \sqrt{3/44}\hat{\Psi}_-^{7,4} - \hat{\Psi}_+^{7,1}\right)\Big]\Big\},$$

где $\hat{\Psi}_\pm^{L,m} = \hat{\Psi}_m^L \pm \hat{\Psi}_{-m}^L$, $m > 0$, а $\hat{\Psi}_m^L$ $(m = -L, \ldots, +L)$ — стандартные функции–операторы [9], представляющие собой линейную комбинацию произведений компонент $\hat{J}_i$ оператора $\hat{\mathbf{J}}$ и являющиеся, как и сферические гармоники, базисом НП D_L группы вращений. Число сомножителей показывает величина L. Максимальное значение L при данном J равно $2J$. Поскольку величина L ограничена значением J $(L \leqslant 2J)$, число слагаемых, входящих в (1), зависит от величины J: при $J \leqslant 2$ отличным от нуля будет лишь слагаемое $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(1)}$, при $J \leqslant 5/2$ — $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(1)}$ и $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(2)}$, при $J \leqslant 3$ — $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(1)}$, $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(2)}$ и $\hat{W}_C$, а при $J \geqslant 7/2$ сохраняются все слагаемые (1).

Физический смысл входящих в (1) параметров таков: параметр d пропорционален энергетическому зазору между уровнями в нулевом магнитном поле (нулевому расщеплению); параметры g_i представляют собой линейную комбинацию матричных элементов вида $(\hat{\mu}_z)_{ij}^{\alpha\beta}$, где $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ — оператор магнитного момента ПЦ, индексы i и j характеризуют компоненты симметризованных волновых функций НП α и β

соответственно. Параметры d, g_i следует рассматривать как обычные параметры (константы) СГ, и для целей статьи их явный вид несуществен.

Хотя в формуле (1) учтены и подробно расписаны лишь два основных слагаемых СГ ($\hat{W}_C$ и $\hat{W}_{\mathbf{H}}$), определяющих спектр ЭПР, полученные выражения автоматически переносятся на сверхтонкое, квадрупольное и ядерное зеемановское взаимодействия, так как трансформационные свойства $\hat{\mathbf{J}}$, $\hat{\mathbf{I}}$ и $\mathbf{H}$ идентичны. Для этого необходимо лишь в соответствующих выражениях осуществить подходящие замены: $\hat{\mathbf{J}} \leftrightarrow \hat{\mathbf{I}}$, $\hat{\mathbf{J}} \leftrightarrow \hat{\mathbf{H}}$, $\hat{\mathbf{I}} \leftrightarrow \hat{\mathbf{H}}$. Так, например, оператор сверхтонкого взаимодействия, линейный по $\hat{\mathbf{I}}$, получается из $\hat{W}_{\mathbf{H}}$ простой заменой $\mathbf{H} \to \hat{\mathbf{I}}$, а оператор квадрупольного взаимодействия для $I \geqslant 3$ — из $\hat{W}_C$ путем замены в операторах $\hat{\Psi}^6_m \hat{\mathbf{J}}$ на $\hat{\mathbf{I}}$. Из сказанного следует, что полученные выше результаты применимы для описания как спектров ЭПР, так и спектров ядерного магнитного и квадрупольного резонансов.

3. Имея в виду сказанное выше, рассмотрим для определенности (без ограничения общности) спектр ЭПР. Собственные значения оператора (1) найдем для наиболее актуального случая — приближения сильных магнитных полей. С этой целью выберем оператор $\hat{W}^{(1)}_{\mathbf{H}}$ в качестве оператора нулевого приближения, а остальные слагаемые — в качестве операторов возмущения. С точностью до первого порядка теории для резонансного значения магнитного поля H_p перехода $M \to M - 1$ получим

$$H_p = H_p^{(0)} + 30\Phi(\theta,\varphi)\left[\sqrt{3}dn_c(J,M) - g_2 H_p^{(0)} n_H(J,M)/\sqrt{14}\right]/g_1, \qquad (2)$$

где

$$H_p^{(0)} = \hbar\omega/g_1, \quad n_H(J,M) = 7[3M^4-6M^3+(9-2A)M^2-2M(3-A)+B/7]/12,$$

$$n_c(J,M) = (M-1/2)[11M^4-22M^3+(49-10A)M^2+2M(5A-19)+5B/3]/20,$$

$$\Phi(\theta,\varphi) = (231x^6-315x^4+105x^2-5+42x\sin^5\theta\sin 5\varphi)/16, \quad M = -J,\dots,+J,$$

$\hbar$ — постоянная Планка, ω — круговая частота перехода, $A = J(J+1)$, $B = A^2 - 8A + 12$, $x = \cos\theta$, θ и φ — полярный и азимутальный углы

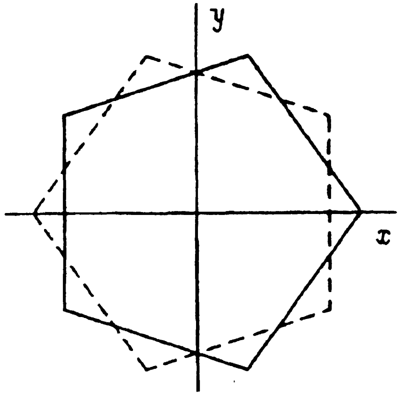

Рис. 1. Проекция икосаэдра на плоскость xy, проходящую через его центр перпендикулярно оси (пятого порядка) z, направленной к читателю.

Сплошной (штриховой) линией указана проекция части фигуры, расположенной над (под) плоскостью.

Значения $n(J, M)$ и $G(J, M)$

M	$n_c(7/2, M)$	$n_H(7/2, M)$	$n_H(5/2, M)$	$G(7/2, M)$	$G(5/2, M)$
7/2	3	15	-	7	-
5/2	−7	−20	1	12	5
3/2	7	1	−5/2	15	8
1/2	0	15	10/3	16	9
−1/2	−7	1	−5/2	15	8
−3/2	7	−20	1	12	5
−5/2	−3	15	-	7	-

вектора $\mathbf{H}$ (выбор системы координат дан на рис. 1). В формулу (2) для краткости и удобства анализа спектра не включено слагаемое от $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(3)}$, содержащее наибольшую степень $\hat{J}_i(L = 7)$, так как оно по порядку величины малости является следующим после слагаемого $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(2)}$, также содержащего магнитное поле.

Из (2) следует, что в отсутствие анизотропных слагаемых ($d = g_2 = 0$) все линии в спектре совпадают и находятся в положении $H_p^{(0)}$ при любой ориентации поля $\mathbf{H}$. При $d \neq 0$ ($g_2 \neq 0$) возможно расщепление этой линии в общем случае на $2J$ линий, каждая из которых имеет угловую зависимость $\Phi(\theta, \varphi)$. Характерная особенность последней — повторение спектра через 72° при вращении магнитного поля вокруг оси z (при произвольном значении θ, не обращающем множитель при $\sin 5\varphi$ в нуль). При изменении угла θ (φ — произвольное) спектр повторяется через 180°.

В качестве конкретных примеров рассмотрим примесные ионы с $J = 5/2$ и $7/2$. Первый случай соответствует минимальному значению J, при котором не исчезает слагаемое $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(2)}$; второй — значению J, при котором сохраняется как $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(2)}$, так и $\hat{W}_C$. При этом оба случая соответствуют наиболее распространенным примесным ионам в s-состоянии: Mn^{2+}, Fe^{3+}, Eu^{2+}, Gd^{3+}. В таблице приведены значения $n_c(7/2, M)$, $n_H(7/2, M)$, $n_H(5/2, M)$ и квадратов матричных элементов $G(J, M)$ переходов $M \to M - 1$. Из таблицы видно, что при $J = 7/2$ оператор $\hat{W}_C$ приводит к неполному расщеплению исходной линии на пять линий, в то время как оператор $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(2)}$ — всего на три линии. В случае $J = 5/2$ оператор $\hat{W}_C$ отсутствует, а оператор $\hat{W}_{\mathbf{H}}^{(2)}$ приводит к расщеплению исходной (пятикратно вырожденной) линии на три линии. Таким образом, разные механизмы взаимодействия приводят к различным спектрам ЭПР, что позволяет идентифицировать разные слагаемые СГ и определять их параметры из эксперимента.

При проведении экспериментов следует различать два случая. Первый случай характеризуется хаотической ориентацией ПЦ, когда фуллерены, содержащие примесные ионы, находятся в газовой фазе, растворе, сплаве или порошке кристалла. В этом случае оси молекул распределены в пространстве хаотично по отношению к полю H, и для описания (предсказания) спектра ЭПР необходимо провести соответ-

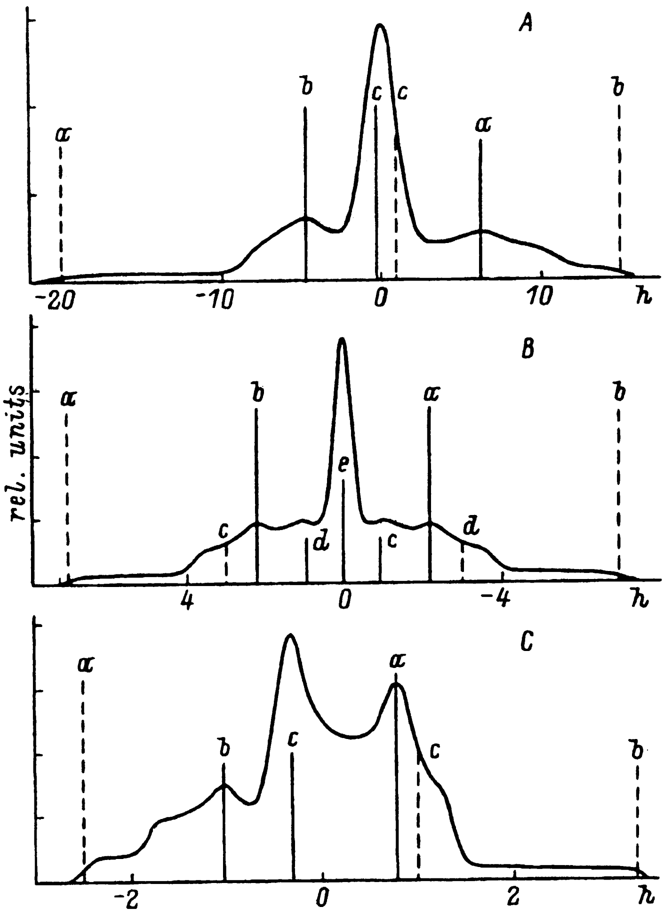

Рис. 2. Спектр ЭПР хаотически ориентированных ПЦ ИС.

При строчных буквах указаны переходы $M \leftrightarrow M-1$, соответствующие одним и тем же значениям h. A) $n(J,M) = n_H(7/2, M)$, $\Delta = 1$. a: $5/2 \leftrightarrow 3/2$ и $-3/2 \leftrightarrow -5/2$, b: $7/2 \leftrightarrow 5/2$, $1/2 \leftrightarrow -1/2$ и $-5/2 \leftrightarrow -7/2$, c: $3/2 \leftrightarrow 1/2$ и $-1/2 \leftrightarrow -3/2$. B) $n(J,M) = n_c(7/2, M)$, $\Delta = 0.25$. a: $5/2 \leftrightarrow 3/2$ и $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, b: $3/2 \leftrightarrow 1/2$ и $-3/2 \leftrightarrow -5/2$, c: $-5/2 \leftrightarrow -7/2$, d: $7/2 \leftrightarrow 5/2$, e: $1/2 \leftrightarrow -1/2$ (для этого перехода сплошная и штриховая линии совпадают). C) $n(J,M) = n_H(5/2, M)$, $\Delta = 0.1$. a: $3/2 \leftrightarrow 1/2$ и $-1/2 \leftrightarrow -3/2$, b: $1/2 \leftrightarrow -1/2$, c: $5/2 \leftrightarrow 3/2$ и $-3/2 \leftrightarrow -5/2$.

ствующее усреднение по углам θ и φ, используя формулу (2). Второй случай соответствует одинаковой ориентации всех ПЦ в пространстве. Он реализуется в переохлажденных жидкостях или кристаллах типа фуллеритов. В этом случае будет непосредственно проявляться рассмотренная выше угловая зависимость спектра ЭПР. Поэтому остановимся подробнее на хаотической ориентации ПЦ. Используя методы усреднения [11] и выбирая в качестве индивидуальной линии нормированный к единице гауссиан, для спектра ЭПР получим

$$F(H) = \frac{5}{4a\pi^{3/2}} \sum_{M=-J+1}^{J} (A - M^2 + M) \int_{-1}^{1} dx \int_{0}^{72^\circ} \exp\left(-\frac{(h-h_M)^2}{a^2}\right) d\varphi, \quad (3)$$

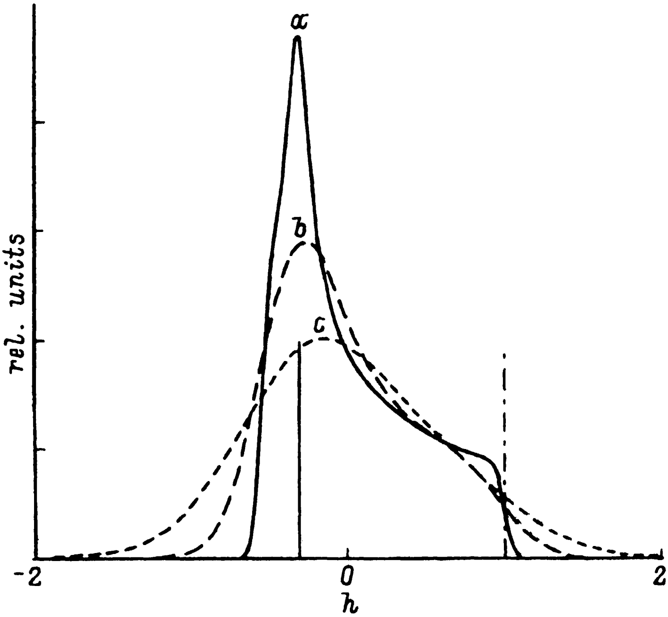

Рис. 3. **Форма линии, обусловленная ориентационным уширением.**
Δ: a — 0.05, b — 0.25, c — 0.5.

$h_M = n(J,M)\Phi(x,\varphi)$, $n(J,M) = n_H(J,M)$ или $n_c(J,M)$, $a = \Delta/\sqrt{\ln 2}$, Δ — полуширина в полумаксимуме интенсивности, h, h_M и Δ — здесь безразмерные величины. Отсчет h осуществляется от значения $H_p^{(0)}$. Численные коэффициенты и параметры СГ, одинаковые для всех переходов определенного механизма, как масштабные множители не влияют на вид спектра и поэтому не учитываются. Результаты расчета для разных слагаемых СГ и разных значений J приведены на рис. 2. Каждая линия любого перехода имеет одну и ту же форму, более детально изображенную на рис. 3. То, что ширины линий на рис. 2 для разных переходов одного и того же механизма различны, связано с различными множителями $n(J,M)$. На рис. 2 вертикальными прямыми показаны также положения линий и их относительные интенсивности (в соответствии с таблицей) для монокристаллов при значениях углов $\theta = 90$ (сплошная линия) и $0°$ (штриховая линия) и произвольных значениях φ. Аналогичный смысл имеют прямые на рис. 3. Видно, что максимумы результирующего спектра ЭПР неупорядоченных ПЦ близки к линиям, соответствующим $\theta = 90°$ для монокристалла.

4. Полученные результаты существенно отличаются от известных данных для ПЦ других симметрий. Наиболее высокой из рассмотренных ранее симметрий является кубическая [12]. В этом смысле она более близка к ИС и поэтому в первую очередь представляет интерес. В случае ИС расщепление термов в кристаллическом поле начинается с больших значений J (с $J = 3$ и $7/2$). Это означает, что при $J < 3$ кристаллическое поле ИС в бесполевом резонансе или в угловой зависимости линий ЭПР непосредственно себя не проявляет, и спектр будет изотропным. В случае кубической симметрии (КС) расщепление атомных термов в кристалле начинается со значений $J = 2$ и $5/2$. Соответственно в случае ИС первыми неисчезающими операторами

кристаллического поля будут члены, содержащие $\hat{J}_i$ в шестой степени, в то время как в случае КС эти члены начинаются с четвертой степени. В случае ИС первый неисчезающий анизотропный оператор зеемановской энергии начинается с пятой степени J_i ($J \geqslant 5/2$), в случае КС — с третьей ($J \geqslant 3/2$). Иначе говоря, в случае ИС для прямого или косвенного, проявления кристаллического поля необходимы более высокоспиновые зонды, чем в случае КС.

Но параметры СГ, связанные с более высокими степенями $\hat{J}_i$, в микротеории соответствуют более высоким порядкам теории возмущений и по величине они обычно меньше параметров СГ, стоящих при меньших степенях $\hat{J}_i$, поэтому и в спектрах ЭПР они проявляются слабее. Тем не менее такие параметры достаточно надежно измерялись в случае других симметрий, например кубической [12], даже на фоне отличных от нуля слагаемых с более низкими степенями $\hat{J}_i(\sim \hat{J}_i^3$ и $\hat{J}_i^4)$. В случае ИС, как отмчалось выше, последние слагаемые отсутствуют, что способствует измерению параметров при высоких степенях ($\sim \hat{J}_i^5$ и $\hat{J}_i^6$) в чистом виде и является благоприятным фактором для ИС.

Следствием различий в СГ является различие в спектрах ЭПР. Так, в отличие от ИС в случае КС возникает полное расщепление линий в спектре. Иной характер носит и угловая зависимость линий спектра. В случае КС она имеет вид $\Phi(\theta,\varphi) = 1 - 5\sin^2\theta(\cos^2\theta + \sin^2\theta\sin^2 2\varphi/4)$, т.е. существенно отличается от приведенной в (2).

Аналогично можно рассмотреть и другие, более низкие, чем кубическая, симметрии и показать существенные отличия в их спектрах ЭПР от спектров при ИС. Таким образом, в случае ИС возникают качественно новые, ранее не наблюдавшиеся особенности в спектрах магнитного резонанса. И наконец, отметим, что ИС обладают не только фуллерены [13], поэтому полученные в работе результаты применимы и к другим образованиям, содержащим ПЦ.

Работа выполнена при поддержке Госкомитета по науке и технологиям Украины.

Список литературы

[1] Р.Ф. Карл, Р.Э. Смолли. В мире науки, **12**, 14 (1991).
[2] В. Кречмер. Природа, *1*, 30 (1992).
[3] В.М. Локтев. ФНТ **18**, *3*, 217 (1992).
[4] F.D. Weiss, J.L. Elkind, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.A. Smalley. J. Am. Chem. Soc. **110**, *13*, 4464 (1988).
[5] D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. de Vries, C.S. Yannoni. Monthly nature **1**, *11*, 67 (1993).
[6] А.В. Елецкий. УФН **164**, *9*, 1007 (1994).
[7] T. Kato, Sh. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Achiba. J. Phys. Chem. **97**, *51*, 13425 (1993).
[8] L. Moro, R.S. Ruoff, C.H. Becker, D.C. Lorents, R. Malhotra. J. Phys. Chem. **97**, *26*, 6801 (1993).
[9] А.Б. Ройцин. Некоторые применения теории симметрии в задачах радиоспектроскопии. Киев (1973). 100 с.
[10] А.Б. Ройцин, А.А. Климов, Л.В. Артамонов. ФТТ **38**, *3*, 741 (1996).
[11] А.Б. Ройцин. В сб.: Радиоспектроскопия твердого тела / Под ред. А.Б.Ройцин, Киев (1992). С. 89.
[12] А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М. (1972). Т. 1. 652 с.
[13] А.Б. Ройцин. Природа, *8*, 10 (1993).