

Исследование акустофосфоресцентного двойного резонанса в примесном кристалле фуллерена C₇₀

© Ю.И. Прилуцкий

Киевский государственный университет,
252017 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 25 ноября 1996 г.)

В рамках низкотемпературного механизма спин-фононного взаимодействия, обусловленного связью поступательного и вращательного движений молекул, исследуется акустофосфоресцентный двойной резонанс. Для триплетно возбужденной изотопической примеси в кристалле фуллерена C₇₀ получены численные значения времен переходов для прямых однофононных процессов как в сильных магнитных полях, так и в нулевом поле. Проведен детальный анализ зависимости скорости переходов от направления распространения акустической волны.

В органических молекулярных кристаллах большая анизотропия межмолекулярного взаимодействия приводит к связи поступательных и вращательных движений молекулы (СПВ). Поэтому низкочастотные акустические колебания модулируют диполь-дипольные спиновые взаимодействия внутри триплетно возбужденных примесных молекул и вызывают переходы между их спиновыми подуровнями, проявляющиеся в резонансной зависимости интенсивности фосфоресценции от частоты звука [1,2] и в спин-решеточной релаксации (СРР) [3–5]. Доминирующая роль СПВ-механизма при низких температурах доказывается совпадением экспериментальных и теоретических зависимостей времен СРР от величины и ориентации внешнего магнитного поля, полученным при учете однофононных переходов без использования подгоночных параметров [3,5].

В настоящей работе в рамках СПВ-механизма продолжено развитие теории акустофосфоресцентного двойного резонанса (АФДР) [1,2]. Данное явление заключается в том, что при прохождении акустической волны в кристалле протекает процесс поглощения фононов с одновременным переходом между спиновыми подуровнями триплетно возбужденного состояния. Вследствие этого происходит изменение относительных заселенностей спиновых подуровней, которое проявляется в изменении интенсивности и времен затухания детектируемой фосфоресценции с триплетных уровней примесной молекулы. Для изотопической примеси ¹³C₇₀ в кристалле фуллерена C₇₀ получены численные значения времен переходов для прямых однофононных процессов как в сильных магнитных полях, так и в нулевом поле. Особенностью работы является детальный анализ зависимости скорости переходов от направления распространения акустической волны в кристалле. Проведено сравнение теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными [6–9].

Гамильтониан задачи и анализ результатов

Предположим, что в кристалле фуллерена C₇₀ распространяется плоская монохроматическая волна ветви *j* с волновым вектором **f** и частотой ω_{fj}, равной частоте

перехода между определенными спиновыми состояниями триплетно возбужденной примесной молекулы ¹³C₇₀, которая значительно меньше дебаевской частоты. Взаимодействие спиновой системы с акустической волной возникает вследствие изменений компонент тензора тонкой структуры (ТС) при поворотах молекул, обусловленных смещением их центров масс. Это взаимодействие описывается гамильтонианом [1,2]

$$H_{SV} = \sum_{\mu} \frac{\partial H_{fs}}{\partial \theta_{\mu}} \delta \theta_{\mu}(t), \quad (1)$$

где δθ_μ(*t*) — бесконечно малый угол поворота вокруг μ-й молекулярной оси

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

Здесь Π — величина потока акустической энергии, V₀ — объем элементарной ячейки кристалла, I_μ — μ-я компонента момента инерции молекулы, v_{fj} — величина фазовой скорости, e_μ(**fj**) — μ-я компонента вектора поляризации.

Рассмотрим систему координат с осью Z, направленной вдоль вектора индукции магнитного поля **B**. Тогда спин-гамильтониан (1) можно переписать следующим образом [2,5]:

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

где T_M² — поляризационные операторы [10], P_μ^M — константы, которые представляют собой линейные комбинации постоянных ТС *D* и *E*,

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

Анализ явления АФДР проведем в двух предельных случаях, а именно в приближении сильных магнитных полей (*gβB* ≫ *D*, *E*) и при нулевом поле (*B* = 0).

1) В приближении сильных магнитных полей вероятности переходов между триплетными подуровнями σ и

σ' ($\sigma, \sigma' = 0, \mp 1$) с поглощением фонона, вызываемых возмущением (3), равна [2]

$$W_{\sigma\sigma'} = \frac{\pi V_0 \Pi}{\hbar} |\sigma - \sigma'| \sum_{\mu, \nu} T_{\mu\nu}(\mathbf{f}j) A_{\mu}^{\sigma-\sigma'} \bar{A}_{\nu}^{\sigma-\sigma'} \rho(\hbar\omega_{\sigma\sigma'}), \quad (5)$$

где

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

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

Здесь $D_{M\sigma-\sigma'}^2$ — функции Вигнера [10], описывающие ориентацию вектора \mathbf{B} по отношению к равновесному положению молекулярных осей, $\rho(\hbar\omega)$ — функция формы линии, ω — ларморовская частота.

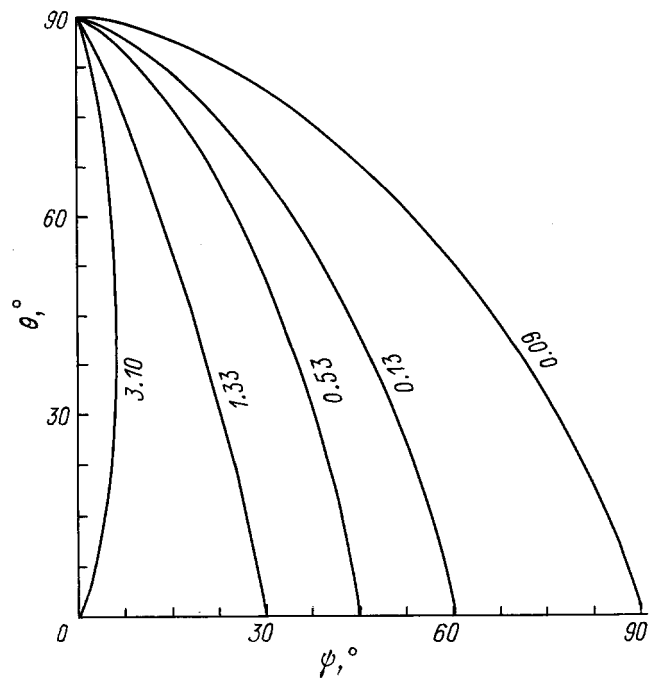
Следует заметить, что в главной системе координат примесной молекулы ¹³C₇₀ (группа симметрии D_{5h}) отличными от нуля будут только диагональные элементы матрицы (6) $T_{\mu\mu}$.

Для расчета параметров $T_{\mu\mu}$ необходимы точные данные о константах, характеризующих динамику решетки кристалла фуллерена C₇₀ с учетом влияния примесной молекулы ¹³C₇₀. Однако при частотах, много меньших предельной частоты акустических фононов, или для примесей с небольшим изменением силовых постоянных по сравнению с силовыми постоянными чистого кристалла эффекты примесной молекулы незначительны [3], и при расчетах оправдано использование данных по динамике решетки идеального кристалла фуллерена C₇₀ [11].

В настоящей работе значения $T_{\mu\mu}$ найдены из анализа уравнений динамики решетки в длинноволновом пределе ($\mathbf{f} \rightarrow 0$), когда СПВ движений молекул может быть учтена по теории возмущений [2,5]. Для случая изотопической примеси в кристалле фуллерена C₇₀ величины $T_{\mu\mu}$ были рассчитаны с использованием метода атом-атомных потенциалов [12] и данных по структуре кристалла C₇₀ (группа симметрии $P112_1/m$) при температуре $T = 10$ К [13]. Оказалось, что доминирующим является лишь один матричный элемент T_{ZZ} (Z — длинная ось молекулы $Z \parallel C_5$). Остальные элементы $T_{XX} \approx T_{YY}$ на порядок меньше.

Анализируя вклады разных слагаемых формулы (6), можно установить, что основной вклад в T_{ZZ} вносит только одна акустическая ветвь, вектор поляризации которой направлен вдоль кристаллической оси [100]. Данная ветвь связана с либрационными колебаниями, соответствующими вращению молекулы вокруг оси, близкой к ее длинной оси инерции.

На рисунке приведена зависимость величины T_{ZZ} (изолинии) от направления распространения акустической волны в кристалле (θ, ψ — углы сферической системы координат). Как видно, своего максимального значения величина T_{ZZ} достигает при $\theta = \pi/2$ и $\psi = 0$: $T_0 = 3.10 \cdot 10^{20} (\text{W} \cdot \text{m})^{-1}$. Рассчитанные при этом скорости звука в кристалле фуллерена C₇₀ лежат в интервале $v = (2.11-4.24) \cdot 10^3$ м/с и хорошо согласуются с экспериментальной оценкой [14].



Рассчитанная зависимость величины T_{ZZ} (изолинии) от направления распространения акустической волны в кристалле фуллерена C₇₀ с изотопической примесью ¹³C₇₀. Число у кривых — значения T_{ZZ} (в $10^{20} (\text{W} \cdot \text{m})^{-1}$).

Принимая во внимание результаты численного анализа параметров $T_{\mu\mu}$, а также условие $|D/E| \approx 8$ для триплетно возбужденной молекулы фуллерена C₇₀ [9,15,16], получаем простые выражения для вероятностей переходов

$$W_{10} = 4a \sin^2 \varphi \rho(\hbar\omega_{10}), \quad (8)$$

$$W_{1-1} = 8a \cos^2 \varphi \rho(\hbar\omega_{1-1}), \quad (9)$$

$$a = \frac{\pi V_0 T_0 E^2 \Pi}{\hbar}. \quad (10)$$

Здесь φ — угол между вектором индукции магнитного поля \mathbf{B} и молекулярной осью X . При заданной мощности акустической волны $\Pi = 1 \text{ W/m}^2$ для изотопической примеси в кристалле фуллерена C₇₀ параметр $a = 0.31 \cdot 10^{-23} \text{ J/s}$.

Таким образом, в сильных магнитных полях в спектре примесного кристалла фуллерена C₇₀ наблюдаются три линии (Зееман-эффект), и явление АФДР будет заключаться в перераспределении их интенсивностей.

2) В случае нулевого поля вероятность переходов определяется выражением [2]

$$W_{\sigma\sigma'} = \pi V_0 \Pi \hbar \omega_{\sigma\sigma'}^2 T_{\mu\mu}(\mathbf{f}j) \rho(\hbar\omega_{\sigma\sigma'}), \quad (11)$$

где σ, σ' и μ — несовпадающие индексы X, Y, Z , нумерующие молекулярные оси. Причем вероятность перехода между состояниями X и Y определяется вращением примесной молекулы вокруг оси Z и т.д. Энергии переходов при $B = 0$ равны

$$\hbar\omega_{XY} = D - E, \quad \hbar\omega_{YZ} = D + E, \quad \hbar\omega_{XZ} = 2E. \quad (12)$$

Учитывая полученные ранее значения параметров $T_{\mu\mu}$, имеем

$$W_{XY} = 49a\rho(\hbar\omega_{XY}). \quad (13)$$

Как видно, за резонанс при этом ответственно вращение молекулы вокруг длинной оси инерции. Следовательно, в случае нулевого магнитного поля в спектре примесного кристалла фуллерена C_{70} существенно изменяется интенсивность лишь одной линии. Поэтому должна наблюдаться одна частота АФДР.

3) Не менее важную роль при формировании АФДР играют релаксационные переходы, индуцируемые тепловыми фононами [4,5]

$$W_{10} = b\omega^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-1} (4 + 0.9 \cos^2 \varphi + 8.1 \cos^2 2\varphi), \quad (14)$$

$$W_{1-1} = 16b\omega^3 \left[1 - \exp\left(-\frac{2\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-1} \times (9.3 - 4.1 \cos^2 \varphi - 1.2 \cos^2 2\varphi). \quad (15)$$

Для изотопической примеси в кристалле фуллерена C_{70} константа спин-фононной связи равна $b = 3.93 \cdot 10^{-33} \text{ s}^2$.

Проведем численную оценку времени переходов по формулам (8)–(10) и (13), для чего положим $\varphi = \pi/2$ (вектор \mathbf{B} ориентирован вдоль оси кристалла [001] и параллелен длинной оси молекулы Z) и $\rho(\hbar\omega) \sim \frac{1}{\hbar\Delta\omega}$, где $\Delta\omega$ — полуширина линии ЭПР: $\Delta\omega \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ [9]. В результате в приближении сильных магнитных полей имеем $W_{1-1}^{-1} = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ и соответственно в нулевом поле $W_{XY}^{-1} = 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}$.

Наконец, используя формулу (15), при заданной ориентации магнитного поля $\varphi = \pi/2$ и величине $B = 0.3 \text{ T}$ в интервале температур $T = 4.2\text{--}20 \text{ K}$ получаем $W_{1-1}^{-1} = (0.5\text{--}2.5) \cdot 10^{-3} \text{ s}$. Данный результат согласуется по порядку величины с временем жизни для триплетно возбужденной молекулы фуллерена C_{70} в различных органических системах при низких температурах [6–9].

Таким образом, проведенный численный анализ показывает, что релаксационные процессы, вызванные распространением в кристалле акустической волны заданной частоты, могут оказаться доминирующими по отношению к процессам СРР, индуцированным тепловыми фононами. Это указывает на то, что акустическая волна может вызвать заметное перераспределение заселенностей спиновых состояний и, следовательно, изменить спектр фосфоресценции примесного центра.

Исследованное в настоящей работе явление АФДР может быть полезным для изучения динамики решетки в частности связи поступательного и вращательного движений молекул в кристалле, что важно для идентификации СПВ-механизма спин-фононного взаимодействия.

Список литературы

- [1] В.И. Сугаков. Спектроскопия молекул и кристаллов. Наук. думка, Киев (1978). С. 26–31.
- [2] В.А. Андреев, Ю.И. Прилуцкий. ФТТ **34**, 10, 2994 (1992).
- [3] V.I. Sugakov, Yu.D. Shtepa. Phys. Stat. Sol. (b) **116**, 3, 633 (1983).
- [4] В.А. Андреев, Ю.И. Прилуцкий. УФЖ **37**, 10, 1487 (1992).
- [5] В.А. Андреев, Ю.И. Прилуцкий. ФНТ **19**, 12, 1341 (1993).
- [6] J.W. Arbogast, C.S. Foote. J. Am. Chem. Soc. **113**, 23, 8886 (1991).
- [7] K.I. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Kuroshima. Chem. Phys. Lett. **185**, 3–4, 189 (1991).
- [8] D.K. Palit, A.V. Sapre, J.P. Mittal, C.N.R. Rao. Chem. Phys. Lett. **195**, 1, 1 (1992).
- [9] M. Terazima, N. Hirota, Shinohara, Y. Saito. Chem. Phys. Lett. **195**, 4, 333 (1992).
- [10] Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Наука, Л. (1975). С. 439.
- [11] B.J. Nelissen, P.H.M. van Loosdrecht, M.A. Verheijen, A. van der Avoird, G. Meijer. Chem. Phys. Lett. **207**, 4–6, 343 (1993).
- [12] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). С. 424.
- [13] J. Janaki, G.V.N. Rao, V.S. Sastry, Y. Hariharan, T.S. Radhakrishnan, C.S. Sundar, A. Bharati, M.C. Valsakumar, N. Subramanian. Solid State Commun. **94**, 1, 37 (1995).
- [14] A.K. Callebaut, K.H. Michel. Phys. Rev. **B52**, 21, 15279 (1995).
- [15] M.R. Wasielewski, M.P. O'Neil, K.R. Lykke, M.J. Pellin, D.M. Gruen. J. Am. Chem. Soc. **113**, 7, 2774 (1991).
- [16] H. Levanon, V. Meiklyar, S. Michaeli, D. Gambiel. J. Am. Chem. Soc. **115**, 19, 8722 (1993).