

Замедление молекулярного вращения в кристаллах C_{60} под влиянием магнитного поля

© В.Т. Лебедев, Г. Торок*, Л. Cser*, В.П. Будтов**, А.И. Сибилев

Петербургский институт ядерной физики Российской академии наук,
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия
E-mail: vlebedev@mail.pnpi.spb.ru

* Институт физики твердого тела и оптики,
Будапешт, Венгрия
E-mail: torok@power.szfki.kfki.hu

** Центр научной экспертизы,
193029 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: cnir@city.com.ru

Методом неупругого рассеяния нейтронов при $T = 290$ К исследована молекулярная динамика кристаллов C_{60} выше фазового перехода первого рода ($T_C \approx 260$ К) — в области свободного вращения сфероидов C_{60} в решетке. Энергетическое уширение исходного спектра нейтронов $2\Gamma_0 \approx 0.1$ меВ при значении переданного импульса $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ согласуется с данными ЯМР для вращательной релаксации молекулы за время $\tau \sim 10^{-11}$ с $\sim \hbar/\Gamma_0$. В полях $H = 2.5\text{--}4.5$ кОе, приложенных вдоль вектора рассеяния, наблюдалось уменьшение эффекта: $\Gamma_H = 0.7\Gamma_0$. Торможение вращения молекул обсуждается в связи с взаимодействием поля и молекулярных токов, флуктуирующих при вращении каркаса C_{60} .

Работа поддержана Минпромнауки РФ (проект "Фуллереновые звезды"), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 00-15-96814) и программой "Нейтронные исследования конденсированных сред".

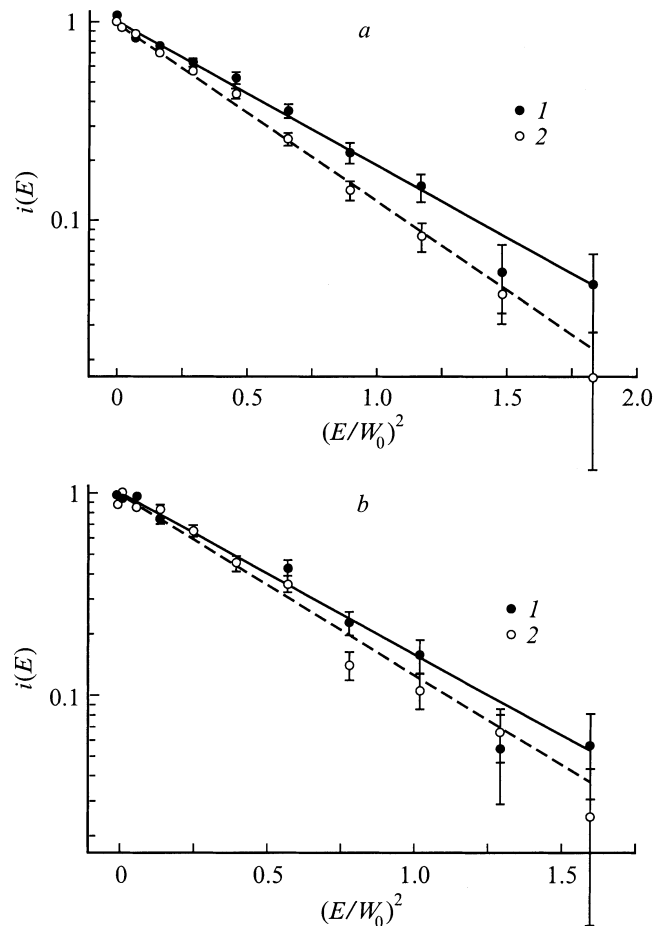
Молекулярная динамика C_{60} качественно меняется при фазовом переходе первого рода ($T_C \approx 260$ К), когда низкотемпературная фаза в виде простой кубической решетки превращается в кубическую гранецентрированную [1–3]. ГЦК-фазе присуща высокая вращательная подвижность молекул, обусловленная тем, что молекула в этой структуре находится в сферически-симметричном потенциале. Нейтронные опыты [4,5] показали, что выше T_C либрационные возбуждения коллапсируют в единый широкий квазиупругий пик, отвечающий приближению ориентационных случайных блужданий — вращательной диффузии с константой $D \sim 1 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ и соответствующим временем релаксации $\tau \sim 1/60D \sim 10$ ps. Такое поведение наблюдается при высоких переданных импульсах $q \sim 5 \text{ \AA}^{-1}$, когда в динамике доминируют временные автокорреляции атомов молекул. Гораздо меньше известно о локальных движениях при $2\pi/a \sim 0.5 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 2\pi/R_F \approx 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ($R_F = 3.5 \text{ \AA}$ — радиус фуллерена, $a \approx 14 \text{ \AA}$ — постоянная решетки). Вместе с тем рассеяние в этой области переданных импульсов несет основную информацию о ближних молекулярных взаимодействиях. Динамика здесь особенно чувствительна к внешним факторам (температура, поля). Например, возможен переход к коррелированному вращению молекул, если макроскопическое возмущение (поле) нарушает симметрию системы.

Магнитное поле — наиболее специфический фактор влияния на динамику, так как возможно его взаимодействие с молекулярными токами в оболочке фуллерена. Диамагнитный отклик кристаллов C_{60} на статическое поле не отличается заметно от такового для ароматических

молекул [6]. Рассматривая быстро вращающийся при тепловом движении каркас C_{60} , нельзя пренебрегать де-локализацией π -электронов в оболочке. Вращение может порождать циркулярные токи, экранирующие внешнее поле, взаимодействие с которым ведет к торможению вращения. Цель эксперимента — исследование слабых магнитных свойств фуллеренов, которые обсуждаются в литературе в связи с парамагнетизмом ван Флека [6] и возможными антиферромагнитными спиновыми корреляциями [7].

1. Нейтронные эксперименты

Опыты по неупругому рассеянию нейтронов на кристаллических порошках C_{60} проводились в Будапештском нейтронном центре на трехосном спектрометре (длина волны $\lambda = 3 \text{ \AA}$, переданный импульс $q = 1.5\text{--}2 \text{ \AA}^{-1}$). При $T = 290$ К к образцу прикладывали магнитное поле $H = 2.5\text{--}4.5$ кОе, направленное вдоль переданного импульса, чтобы наблюдать динамические корреляции в цепочках молекул вдоль поля, которые могут быть следствием взаимодействия моментов, индуцированных полем в молекулах. Для сравнения проводились измерения без поля. Разрешение прибора $W_0 = 150 \text{ \mu eV}$ было измерено по некогерентному рассеивателю — ванадию. Использовались образцы, содержащие 96 ат.% C_{60} , полученные по стандартным методикам в Центре научной экспертизы Санкт-Петербурга.



Уширение энергетического спектра нейтронов $i(E) = I(E)/I_0$ при рассеянии на кристаллах C_{60} . *a* — без поля, *b* — в поле $H = 2.5 \text{ kOe}$. 1 — данные для C_{60} (сплошная линия — аппроксимация гауссианом), 2 — данные для ванадия.

2. Результаты

Типичные спектры квазиупругого рассеяния на фуллерене в диапазоне переданных энергий $E = -0.5 \text{--} 0.5 \text{ meV}$ приведены на рисунке, где они сравниваются с распределениями для ванадия. Во всех опытах форма линий описывается гауссианом $I(E)/I_0 = \exp(-2E^2/W^2)$, где I_0 — интенсивность в максимуме, а W — полная ширина линии. Принимая гауссово распределение для функции неупругого рассеяния фуллерена $S(\omega) \sim \exp[-(\hbar\omega)^2/2\Gamma^2]$ ($\hbar\omega$ — переданная при рассеянии энергия) для наблюдаемого уширения исходной линии W_0 (ванадий), мы находили характерную энергию, определяемую динамикой C_{60} : $2\Gamma = (W^2 - W_0^2)^{1/2}$, где W — ширина линии, измеренная с образцом (см. рисунок, *a*). В случае фуллерена, не возмущенного полем, значение энергии составляет $2\Gamma_0 = 102 \pm 10 \text{ } \mu\text{eV}$, что действительно соответствует известной для C_{60} скорости вращательной диффузии или времени релаксации $\tau \sim \hbar/\Gamma_0 \sim 10^{-11} \text{ s}$ [4,5]. Вместе с тем данные для фуллерена в поле (см. рисунок, *b*)

демонстрируют заметное уменьшение ширины линии по сравнению с образцом без поля. При $H = 2.5 \text{ kOe}$ уширение составляет $2\Gamma_H = 77 \pm 10 \text{ } \mu\text{eV}$, что на $\sim 25\%$ меньше, чем при $H = 0$. Такое замедление вращения указывает на индуцированное полем упорядочение системы, например вследствие появления диполь-дипольного взаимодействия фуллеренов (наведенные диполи). Для оценки предельно возможного эффекта предположим, что молекулярные токи полностью экранируют внутренний объем фуллерена. Тогда намагниченность молекулы составит $M \sim -B_{\text{ext}}/4\pi$, ее момент $M_F = M(4\pi/3)R_F^3$, а энергия взаимодействия момента с внешним полем $E_d \sim M_F B_{\text{ext}} \sim 10 \text{ } \mu\text{eV}$ оказывается сравнимой с наблюдаемым неупругим эффектом, т.е. данное предположение не лишено оснований. Возможен также и другой механизм торможения — за счет искажений решетки под действием поля, что ведет к анизотропии потенциала, в котором вращается молекула. Дальнейшие опыты в широком диапазоне полей и в области температур, включающей T_C , позволят выяснить природу молекулярного магнетизма и особенности его влияния на динамику фуллерита в магнитных полях.

Авторы благодарны сотрудникам ПИЯФ И.Н. Ивановой и С.М. Богдановичу за помощь при подготовке публикации.

Список литературы

- [1] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanov, A.M. Denenstien, Jr. J.P. McCauley, A.B. Smith, D.E. Cox. Phys. Rev. Lett. **66**, 2911 (1991).
- [2] R. Sachidanandam, A.B. Harris. Phys. Rev. Lett. **67**, 1467 (1991).
- [3] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton. Nature **353**, 147 (1991).
- [4] D.A. Neumann, J.R.D. Copley, W.A. Kamitakahara, J.J. Rush, R.L. Cappelletti, N. Coustel, J.E. Fischer, Jr. J.P. McCauley, A.B. Smith, K.M. Creegan, D.M. Cox. J. Chem. Phys. **96**, 8631 (1992).
- [5] C. Christides, T.J.S. Dennis, K. Prassides. Phys. Rev. **B49**, 2897 (1994).
- [6] V. Elser, R.C. Haddon. Phys. Rev. **A36**, 4579 (1987).
- [7] D. Coffey, S.A. Trugman. Phys. Rev. Lett. **69**, 176 (1992).