

Fullerénmolekulák lokális orientációinak vizsgálata mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópiával $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -ban

MATUS Péter,^{a,b,*} ALLOUL Henri^a és KRIZA György^b

^aLaboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris-Sud, Bâtiment 510, 91405 Orsay cedex, Franciaország

^bMTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, Konkoly-Thege Miklós út 29-33., 1121 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Az igen magas szimmetriájú szén allotróp módosulat, a lassan két évtizede felfedezett C_{60} fullerén¹ számos érdekes anyag alkotóeleme. Ezen anyagok közé tartoznak az alkáli fémekkel adalékolt fullerén sók, amelyeket alkáli fémionok (A) fullerén rácsba való behelyezésével hagyományos kémiai úton nyerünk^{2,3} úgy, hogy az alkáli ionok a C_{60} lapcentrált köbös (*fcc*) molekularácsának rácsközi helyeit foglalják el. Mivel az alkáli ionok nem nagyon perturbálják a C_{60} Hückel-féle molekulapályáit, továbbá a töltésátvitel az alkáli fémekről a fullerén molekulákra közel 100%-os, ezért a C_{60} LUMO (legalacsonyabb betöltetlen molekulapálya) pályája tölthető be, amely t_{1u} szimmetriával és hatszoros degenerációval rendelkezik.⁴ Ennek következtében igen változatos viselkedés érhető el az adalékolás függvényében, a Jahn–Teller-szigetelőktől egészen a szupravezetőig.⁵ Ez utóbbi az $n=3$ betöltésnél fordul elő, és további érdekessége, hogy a konvencionális BCS elmélettel jól leírható és viszonylag magas átalakulási hőmérséklettel rendelkezik a fullerén molekulákon belüli nagyfrekvenciás vibrációs módusoknak köszönhetően.⁶

A szupravezetés jelenségének előfordulása miatt talán a leginkább vizsgált alkáli fullerén só család az $A_3\text{C}_{60}$ -ak. Abban az esetben, amikor két különböző alkáli fémeket használunk az adalékolásnál, akkor a tetraédes szimmetriával rendelkező rácsközi helyet a kisebb, az oktaédes szimmetriával rendelkezőt pedig a nagyobb ionsugarú alkáli ionok preferálják.⁷ A nagyobb ionsugarú alkáli fémekkel (például: kálium, rubídium, cézium) a fullerén meroédesen rendezetlen lapcentrált köbös rácsot alkot (tércsoport $Fm3m$),^{2,3} ellentétben a kisebb sugarú alkáli ionokkal (például nátrium) létrehozott szerkezettel, ami azonos a tiszta C_{60} által alkotott molekularács szerkezetével.⁷ Ez utóbbi anyagokban egy elsődrendű fázisátalakulás történik a magas hőmérsékletű lapcentrált köbös fázisból az alacsony hőmérsékletű egyszerű köbös (*sc*) fázisba (tércsoport: $Pa3$).^{7,8} A fázisátalakulás során az elemi cella magas hőmérsékleten ekvivalens négy fullerén molekulája különbözővé válik azáltal, hogy elfordul a „standard orientációból” saját [111] tengelye körül.^{7,8} Ezen átalakulás C_{60} -ban 263 K-en, az $\text{Na}_2\text{AC}_{60}$ vegyületekben pedig szobahőmérséklet környékén megy végbe.⁷⁻⁹

2. $A_3\text{C}_{60}$ sók alkáli NMR vizsgálata: a T' vonal megjelenése

A mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópia ideális eszköz a lokális környezetek vizsgálatához. Mivel az A_3 fulleridekben az oktaédes (O) és a tetraédes (T) rácsközi

helyek betöltöttségének aránya $O : T = 1 : 2$, így azt várnánk az alkáli NMR mérésektől, hogy 2 vonalat kapunk a két különböző alkáli hely szimmetriájának megfelelően, és ezen vonalak intenzitásarányának meg kell egyeznie a két különböző pozíció sztöchiometriai arányával. Ezzel szemben Rb_3C_{60} mintán végzett ^{87}Rb mérések azt a meglepő eredményt adták, hogy bár a fent vázolt elvárás magas hőmérsékleten (370 K felett) teljesül, de szobahőmérsékleten és alatta egy harmadik vonal is megjelenik az alkáli NMR spektrumban.¹⁰ Spinechó kettős rezonancia (SEDOR) mérések rámutattak, hogy e nem várt harmadik vonal egy módosult tetragonális alkáli helyből ered, ezért az irodalomban T' -vel jelölik.¹⁰ Később bebizonyosodott, hogy a T' csúcs általánosan megjelenik az $A_3\text{C}_{60}$ és az $A_2A'\text{C}_{60}$ vegyületekben, ahol A illetve A' céziumot, rubídiumot illetve káliumot jelöl.¹¹⁻¹³ A T' vonal nem várt megjelenése aztán sok kutatócsoportot arra ösztönzött, hogy különféle módszerekkel felvértezve komoly erőfeszítéseket tegyenek annak érdekében, hogy e jelenséget jobban megérthessük. Ennek ellenére a megnyugtató válasz mind a mai napig hiányzik. A főbb javaslatok a T' hely eredetének magyarázatára az alábbiak:^{10,14}

C_{60} orientációs hiba a tetraédes hely közelében

a T' hely egy tetraédes vakancia első szomszédja,

C_{60}^{3-} molekuláris Jahn–Teller-torzulás következményeként keletkezik,

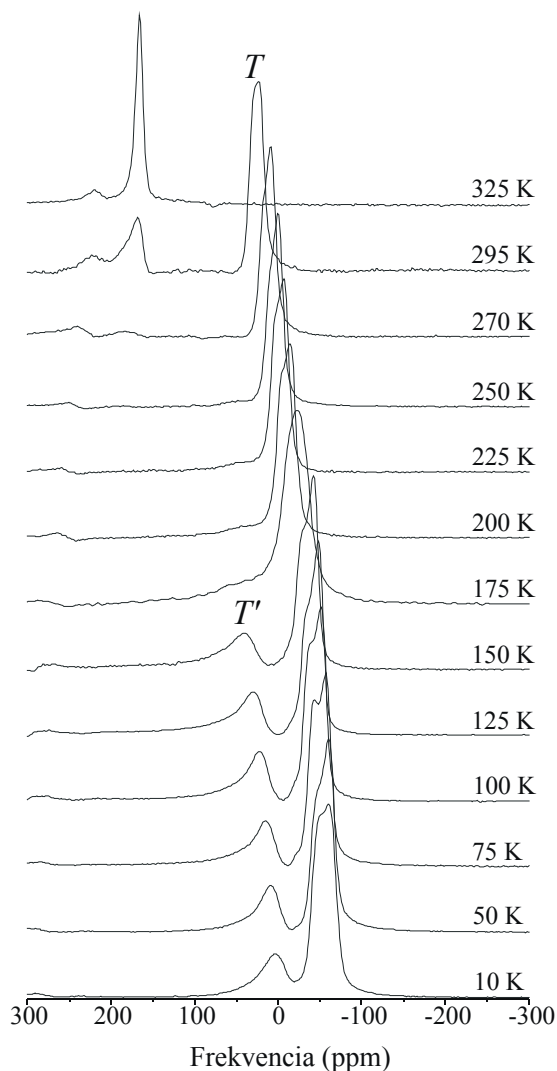
oktaédes helyen lévő alkáli ionok T' hely felé való elmozdulása okozza.

Sajnos kísérletileg egyik fenti javaslatot sem lehetett megerősíteni.^{15,16} A mi elképzelésünk az volt, hogy nátriumtartalmú $A_3\text{C}_{60}$ vegyületen vizsgáljuk meg a T' csúcs esetleges létezését, és pozitív eredmény esetén az a strukturális különbség, ami a nátrium- és az eddig vizsgált más alkáli-fulleridek között van, a T' probléma megoldásának kulcsa lehet. Vizsgálatainkat $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ vegyületen végeztük, mert a még szóba jöhető $\text{Na}_2\text{RbC}_{60}$ és $\text{Na}_2\text{KC}_{60}$ sókban a C_{60} molekulák spontán polimerizálódnak 250 K illetve 305 K hőmérsékleten,¹⁷ míg a $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -ban nem figyelhető meg polimerizáció, és a kristályszerkezet a tiszta C_{60} -hoz hasonló köbös rács.⁷ Ezek a tulajdonságok a $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -at kísérleteink ideális alanyává teszik.

3. Eredmények $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ vizsgálatokor

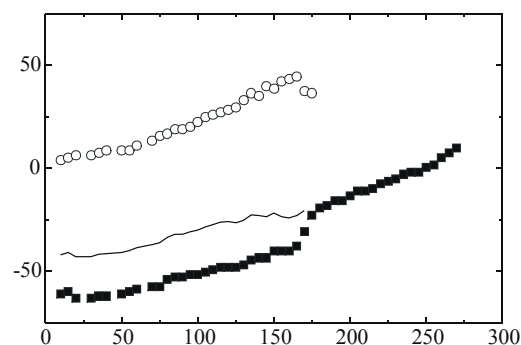
Kísérleteink során az $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ ^{23}Na NMR spektrumát vizsgáltuk a hőmérséklet függvényében, melyet az 1. ábrán jelenítettünk meg. A vonal helyének ugrásszerű

* Tel.: (1) 392-2222/ 1271; fax: (1) 392-2215 ; e-mail: matus@szfki.hu.



1. ábra. $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ ^{23}Na NMR spektruma 7,5 T mágneses térben. (Frekvenciaskála NaI standardhoz képest értendő, a hőmérsékletértékek a spektrumok jobb oldalán jelöltek.)

változása 300 K körül az anyag elsőrendű szerkezeti fázisátalakulásának tulajdonítható.^{7,18} A 295 K-es spektrumban egyszerre van jelen a két fázisnak megfelelő vonal. Tovább csökkentve a hőmérsékletet 200 K alatt először egy kis váll, majd 175 K-nél egy második csúcs jelenik meg a spektrumban 50 ppm körül, ami egészen alacsony hőmérsékletekig megfigyelhető. E csúcs, amelyet nátriumtartalmú alkáli-fulleridekben tudomásunk szerint még senki sem észlelt, teljesen hasonlóan viselkedik a más anyagokban már detektált T' csúcshoz, ezért a továbbiakban ezt a vonalat is T' -vel jelöljük. Megjegyezzük, hogy a T vonal a vizsgált hőmérséklettartományban másodrendű kvadrupólus kiszélesedést mutat, azaz a hely szimmetriája köbösnél alacsonyabb, lentebb ismertető megfontolásaink szerint valószínűleg C_3 . Ez a megfigyelés összhangban van a neutrondiffrakciós⁷ és korábbi NMR mérésekben találtakkal.¹⁸



2. ábra. ^{23}Na NMR spektrum komponenseinek vonaleltolódása a hőmérséklet függvényében a NaI referenciaoldathoz képest $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -ban. (A négyzetek a T csúcs, a körök a T' csúcs eltolódásait, a folytonos vonal pedig a spektrum első momentumát jelzi.)

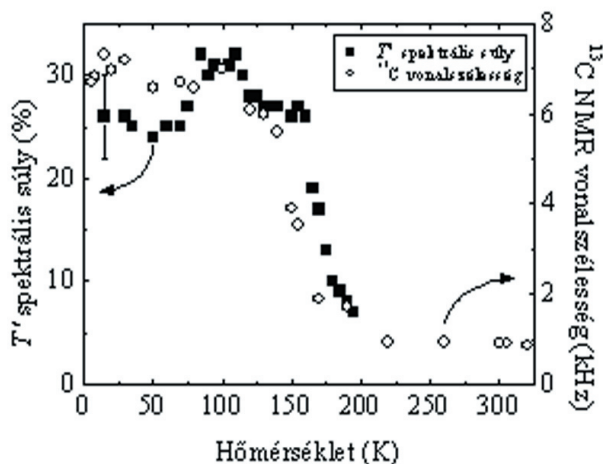
SEDOR mérések¹⁹ ebben az esetben is azt mutatták, hogy a két vonal, T és T' , mikroszkopikusan keveredik, ezért kizárható, hogy a T' csúcs egy más szerkezetű szennyező fázisból származik. Ezt a mikroszkopikus keveredést megerősíti a 2. ábrán látható jeleltolódás görbe. Ezen az ábrán feltüntettük a T és T' vonalak helyét a hőmérséklet függvényében, valamint alacsony hőmérsékleten a kétvonalas spektrum első momentumát, ami a T és T' csúcsok intenzitásaikkal súlyozott átlagából kapható. Látható, hogy a T' csúcs megjelenése alatti hőmérsékleteken a spektrum első momentuma követi a T' csúcs megjelenése fölötti hőmérsékletfüggést. Ez a viselkedés kizárja a T' csúcs valamilyen fázisátalakulástól származtatható eredetét, és inkább egy dinamikus átmenetet feltételező magyarázatot sugall.

E hipotézist erősíti a 3. ábrán együttesen ábrázolt ^{13}C vonalszélesség és a T' vonal spektrális súlyának kapcsolata. Megfigyelhető, hogy az NMR spektrumok időskáláján a fullerén labdák forgásának lassulása, amely a ^{13}C vonal szélesedését eredményezi, azonos hőmérsékleten történik a T' vonal megjelenésével.

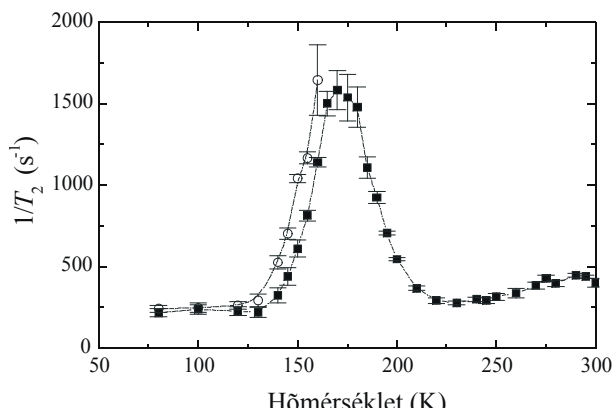
A spin-spin relaxációs ráta ($1/T_2$) hőmérsékletfüggése a 4. ábrán látható. A relaxációs időt a spinechó amplitúdó késleltetési időtől való függéséből számoltuk. Megállapítható, hogy a T vonal görbéjének maximuma van 170 K környékén, amely hőmérséklet a T' csúcs megjelenésének hőmérséklete, illetve a T' vonal relaxációs rátája erősen növekszik, ha közelítünk ehhez a hőmérséklethez.

4. Diskusszió

Kísérleteink az egyszerű köbös szerkezetű $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ mintán azt mutatták, hogy a tetraéderez szimmetriájú alkáli helyhez társított NMR vonal alacsony hőmérsékleti felhasadása nem csupán a meroéderesen rendezetlen A_3C_{60} vegyületekre



3. ábra. Sztatikus ^{13}C NMR vonalszélesség (körök, jobb skála) és a T' vonal spektrális súlya (T' intenzitás a $T+T'$ teljes intenzitáshoz viszonyítva) (négyzetek, bal skála).



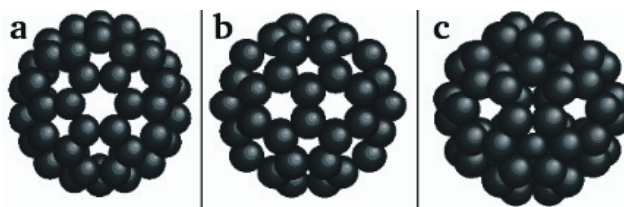
4. ábra. ^{23}Na NMR spin-spin relaxációs rátája a hőmérséklet függvényében $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -ban. (A négyzetek a T , a körök a T' vonalhoz tartozó értékeket jelölik.)

jellemző, hanem az A_3 anyagcsalád általános tulajdonsága, noha a jelenség részletei különböznek az egyszerű köbös és a lapcentrált köbös rendszerekben. Megjegyezzük, hogy korábbi mérések nem mutatták $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -ban a T' csúcs megjelenését,¹⁸ amit annak tulajdoníthatunk, hogy ebben a munkában a T vonalszélesség nagyobb, mint az általunk mért $T-T'$ felhasadás. A nagyobb vonalszélesség a kisebb alkalmazott sztatikus mágneses térből és így a T vonal másodrendű kvadrupólus kiszélesedéséből eredt.

A spektrum alakja, a jelettolódások (T és T') viselkedése a felhasadási hőmérséklet alatt és felett, a spin-spin relaxációs ráta viselkedése azt sugallja, hogy T és T' vonal között kémiai kicserélődés megy végbe. Mivel a $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -ban a ^{13}C vonal szélessége ugyanolyan hőmérsékletfüggést mutat, mint a T' vonal intenzitása (lásd 3. ábra), továbbá a ^{13}C vonal szélességét a fullerén molekulák rotációs diffúziója határozza meg a mozgási keskenyedés révén, ezért a T illetve T' vonal közötti kicserélődés valószínűleg az elsőszomszéd fullerén ionok dinamikájából származik. Neutrondiffrakciós mérések alapján olyan szerkezetet javasolnak a $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -ban,⁷ hogy az egyszerű köbös fázisban közel azonos energiával

kétféle fullerén orientáció létezik. A két orientáció között a különbség a „standard orientációtól” való $[111]$ tengely körüli elfordulás szögében van. Ezek a szögek 98° (többségi orientáció) és 38° (kisebbségi orientáció). A fullerének e kétféle orientációja (ami egyébként teljesen azonos a tiszta C_{60} -ban megfigyelt fullerén orientációkkal²⁰) két különböző tetraédes környezetet eredményez.

A többségi esetben a négy elsőszomszéd fullerén ion úgy rendeződik, hogy a nátrium ion egyik szomszédja hatos gyűrűt (5.a. ábra), a három további szomszéd kettős kötést (hatos és ötös gyűrűk közös éle) (5.b. ábra) fordít a Na ionnal szembe. A kisebbségi esetben pedig a Na ion szintén egy hatos gyűrűvel kerül szembe (5.a. ábra), akárcsak a többségi esetben, valamint három nem pontosan centrikus ötös gyűrűvel (5.c. ábra). Valószínűsíthetően a nátrium ionok kis sugara az, ami a tiszta fullerénnel azonos szerkezetet eredményezi a $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -ban. Ennélfogva a tetraédes vonal felhasadása e különböző fullerén környezetekhez természetes módon társítható.



5. ábra. Lokális fullerénkonfigurációk $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ -ban a nátrium ionokból nézve neutrondiffrakciós mérések alapján. (a) A nátrium ionok egy hatos gyűrű felé néznek (mind a többségi és a kisebbségi orientációban). (b) A nátrium ionok három kettős kötés felé néznek a többségi orientáció esetén; (c) a nátrium ionok három nem pontosan centrikus ötös gyűrű felé néznek a kisebbségi orientáció esetén.

Mivel a fullerénmolekulák dinamikája hőmérséklettel aktivált,⁷ csökkenő hőmérséklettel a mozgás lelassul. A T' vonal azon a hőmérsékleten jelenik meg, amikor az NMR spektrum karakterisztikus ideje (a $T-T'$ frekvenciakülönbség inverze) megegyezik a $T-T'$ kicserélődés korrelációs idejével. Ekkor a C_{60} -ak forgása már nem elég gyors ahhoz, hogy a lokális szerkezetek különbségeit kiátlagolja, és így különválnak a T és T' csúcs.

Az eddig vizsgált meroédesen rendezetlen szerkezetű $A_3\text{C}_{60}$ vegyületek között különbség, hogy a T' vonal milyen hőmérsékleten jelenik meg. Általánosságban elmondható, hogy az NMR által detektált módosult tetraédes hely annál magasabb hőmérsékleten jelenik meg, minél nagyobb az alkáli ion sugara a tetraédes helyen.¹³ Mivel e nagyobb ionsugarú ionok könnyebben gátolhatják a C_{60}^{3-} -ok forgását, ezért feltételezhetjük, hogy a jelenség szintén a fullerén ionok forgó mozgásával lehet kapcsolatban.

Eredményeink, és a T' vonal megjelenésére adott magyarázatunk hatással lehet a meroédesen rendezetlen $A_3\text{C}_{60}$ anyagokban előforduló hasonló jelenség értelmezésére. Ezekben az anyagokban a lokális struktúra diffrakciós módszerekkel történő meghatározása komoly nehézségekbe ütközik a fellépő rendezetlenség miatt, ezért az NMR spektroszkópia jelentősen hozzájárulhat a lokális szerkezet meghatározásához, és ezzel a több mint 10 éves T' probléma megoldásához.

6. Kísérleti rész

A méréseinkhez használt $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ porminta nátrium, cézium és fullerén sztöchiometrikus mennyiségének hagyományos szilárdtest-reakciójából képződött⁷ Forró László laboratóriumában (EPFL, Lausanne) Slaven Garaj közreműködésével. A minta tisztaságát röntgendiffrakció segítségével ellenőrizték. 100 mg port He atmoszféra alatt kvarccsőbe zártak és ezt az NMR mérések céljából egy folyamatos gázáramú kriosztátba helyezték. Mintánk $T_c = 12$ K-en szupravezetővé vált, a szupravezető hányadot 38%-nak találtuk a mágnesezettség méréséből. Az NMR kísérletekben az alkalmazott sztatikus mágneses tér 7,5 T volt (^{23}Na Larmor-frekvenciája: 84,395 MHz). A rádiófrekvenciás gerjesztő terünk kb. 10 mT volt, amely 2 μs hosszúságú 90°-os impulzushosszt eredményezett. A szabad precessziós jel (FID) gyűjtését egy házilag készült homodin elvű spektrométerrel végeztük. A spektrumokat a szabad precessziós jelek Fourier-transzformációjával nyertük.

Köszönetnyilvánítás

Hálásak vagyunk Slaven Garajnak és Forró Lászlónak a minta elkészítéséért. Köszönetünket szeretnénk kifejezni az igen hasznos diszkusszióért Oszlányi Gábornak, Zaránd Gergelynek, Roger Moret-nak és Kosmas Prassidesnek. További köszönet illeti Roger Moret-t az 5. ábra rendelkezésünkre bocsátásáért. Egyik szerzőnk (M. P.) hálás az Orsay-i csoport vendégszeretetéért és az EU 5. keretprogramján belüli „STROCOLODI” alprogram Marie Curie ösztöndíjért. A magyarországi kutatást az OTKA a T0373976 és TS040878 programokon keresztül támogatta.

Hivatkozások

1. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature (London)* **1985**, *318*, 162-163.

2. Stephens, P. W.; Mihály, L.; Lee, P.; Whetten, R.; Huang, S. M.; Kaner, R.; Diederich, F.; Holczer, K. *Nature (London)* **1991**, *351*, 632-634
3. Murphy, D. W.; Rosseinsky, M. J.; Fleming, R. M.; Tycko, R.; Ramirez, A. P.; Haddon, R. C.; Siegrist, T.; Dabbagh, G.; Tully, J. C.; Walstedt, R. E. *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53*, 1321-1332.
4. Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 127-133.
5. Margadonna, S.; Prassides K. *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 639-652.
6. Hebard, A. F. *Phys. Today* **1992**, *45*, 26-32.
7. Prassides, K.; Christides, C.; Thomas, I. M.; Mizuki, J.; Tanigaki, K.; Hiroswawa, I.; Ebbesen, T. W. *Science* **1994**, *263*, 950-954.
8. Heiney, P. A. *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53*, 1333-1352.
9. Tanigaki, K.; Hiroswawa, I.; Manako, T.; Tsai, J. S.; Mizuki, J.; Ebbesen, T. W. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 12307-12310.
10. Walstedt, R. E.; Murphy, D. W.; Rosseinsky, M. *Nature (London)* **1993**, *362*, 611-613.
11. Alloul, H.; Holczer, K.; Yoshinari, Y.; Klein, O. *Physica C* **1994**, *235*, 2509-2510.
12. Yoshinari, Y.; Alloul, H.; Holczer, K.; Forró, L. *Physica C* **1994**, *235*, 2479-2480.
13. Stenger, V. A.; Recchia, C.; Pennington, C. H.; Buffinger, D. R.; Ziebarth, R. P. *J. Supercond.* **1994**, *7*, 931-936.
14. Fischer, J. E.; Bendele, G.; Dinnebier, R.; Stephens, P. W.; Lin, C. L.; Bykovetz, N.; Zhu, Q. *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 1445-1457.
15. Pennington, C. H.; Hahm, C.; Stenger, V. A.; Gorny, K.; Recchia, C. H.; Martindale, J. A. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, R6853-6856.
16. Gorny, K.; Hahm, C.; Martindale, J. A.; Yu, S.; Pennington, C. H.; Buffinger, D. R.; Ziebarth, R. P. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 5118-5121.
17. Cristofolini, L.; Kordatos, K.; Lawless, G. A.; Prassides, K.; Tanigaki, K.; Waugh M. P. *Chem. Commun.* **1997**, *4*, 375-376.
18. Saito, T.; Maniwa, Y.; Oda, H.; Kume, K.; Kosaka, M.; Hiroswawa, I.; Tanigaki, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, *63*, 4513-4517.
19. Matus, P.; Singer, P. M.; Alloul, H.; Kriza, G.; Garaj, S.; Forró, L. (közlés előtt)
20. David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Prassides, K. *Europhys. Lett.* **1992**, *18*, 219-225.

Fullerene orientational order in $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ by nuclear magnetic resonance (NMR)

A long standing problem in the nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy of the alkali fullerenes A_3C_{60} ($A = \text{Rb}$ or K) is the splitting of the NMR line of the alkaline nuclei of tetrahedral C_{60} coordination.¹⁰⁻¹⁶ To gain new insight to this intriguing problem, we have investigated the ^{23}Na nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum and spin-spin relaxation time in $\text{Na}_2\text{CsC}_{60}$ in the temperature range of 10 to 325 K. We find a single line above about 170 K but two lines (denoted by T and T' , respectively) are present below this temperature. The closely similar temperature dependences of the spin-spin relaxation rates of the two lines as well as the temperature dependence of the first moment of the spectrum both below and above of the temperature of line splitting

indicate a chemical exchange between these lines. Moreover, a correlation is found between the temperature dependence of the ^{13}C line width and the temperature dependence of the intensity of the T' line (the less intense line of the two). These findings lead us to suggest that the difference between the sodium sites giving rise to the T and T' lines lies in different angular orientations of the fullerene ions surrounding these sites. Based on x-ray structural results,²⁰ we make detailed propositions about the C_{60} orientations around the T and T' sites. These results suggest a similar origin of the T - T' splitting in A_3C_{60} , where structural data are less accurate because of the merohedral disorder of C_{60} molecules in this class of materials.