

НИЗКОЧАСТОТНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ОРИЕНТАЦИОННО НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЕ КРИСТАЛЛА C_{60}

В.К.Малиновский¹⁾, Н.В.Суровцев, А.П.Шебанин⁺

Институт автоматизации и электрометрии Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия

⁺Институт геологии и геофизики Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 2 июня 2000 г.

Исследовано низкочастотное ($3-120\text{ см}^{-1}$) комбинационное рассеяние света в фуллерите в ориентационно неупорядоченной фазе и в фотополимеризованном состоянии. Анализ экспериментальных данных указывает на то, что низкочастотные спектры могут быть описаны как рассеяние на локализованных колебательных состояниях по аналогии с рассеянием в неупорядоченных средах (стеклах).

PACS: 63.20.-e, 78.30.-j

Молекулярный кристалл, состоящий из молекул фуллерена C_{60} (фуллерит), представляет собой достаточно необычный объект для физики твердого тела. Фуллерит при комнатной температуре является частным случаем пластических кристаллов. Молекулы фуллерена, находящиеся в узлах кристаллической гранецентрированной (fcc) решетки, испытывают вращение. Сферичность молекулы и слабое межмолекулярное взаимодействие отличает фуллерит от большинства других пластических кристаллов, где молекулы имеют склонность к планарной форме, а межмолекулярное взаимодействие сильно анизотропное. Особенности фуллерита определили большой научный интерес к этому объекту как в области фундаментальных исследований, так и в поиске необычных свойств, которые могли бы найти технологические применения.

Комбинационное рассеяние света (КРС) широко применяется при изучении фуллерита. Однако большинство исследований КРС было направлено на изучение внутримолекулярных колебаний, характеризующихся частотами более 100 см^{-1} (например, [1, 2]). Работы, посвященные низкочастотным спектрам КРС в фуллерите ($< 100\text{ см}^{-1}$), практически отсутствуют. Изучение низкочастотного КРС в пластическом кристалле с необычными свойствами, которым является фуллерит, крайне актуально и интересно для понимания его колебательной и релаксационной динамики. В работе [3], посвященной проявлению либрационных мод в ориентационно упорядоченной фазе фуллерита ($T < 260\text{ K}$), изучались низкочастотные спектры КРС в кристаллическом C_{60} . Спектр фуллерита в ориентационно неупорядоченной фазе авторы работы [3] охарактеризовали как "лоренцевский спектр, указывающий на рассеяние от изотропного вращения молекул C_{60} ". Однако, как будет показано ниже, такая интерпретация спектров КРС противоречит данным ЯМР спектроскопии.

Целью настоящей работы являлось выяснение природы низкочастотного спектра КРС в высокотемпературной фазе фуллерита. Экспериментально исследовано низкочастотное ($3-120\text{ см}^{-1}$) КРС в фуллерите в ориентационно неупорядоченной фазе

¹⁾ e-mail: malinovsky@iae.nsk.su

и в фотополимеризованном состоянии. Предложена интерпретация низкочастотного КРС как спектра, обусловленного рассеянием на локализованных колебательных состояниях по аналогии с рассеянием в неупорядоченных средах, и показано, что он не связан с рассеянием на вращениях молекул C_{60} .

Нами исследовались поликристаллические пленки C_{60} с хорошим оптическим качеством поверхности, изготовленные в Институте неорганической химии СО РАН. При измерении КРС образцы помещались в вакуумную камеру. Регистрация спектров КРС проводилась на спектрометре U1000 с использованием в качестве возбуждения линии 514 нм аргонового лазера. Спектры были сняты в 90-градусной схеме рассеяния (по внешнему углу), вектор электрического поля лежал в плоскости падения. Использовалось касательное падение лазерного излучения на пленки ($\sim 80^\circ$ от нормали к поверхности). Типичная спектральная ширина щелей спектрометра составляла 1.5 см^{-1} . Исследуемые частотные диапазоны были $3\text{--}120 \text{ см}^{-1}$ и $1100\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$.

Известно, что при облучении кристаллов C_{60} с длиной волны короче 650 нм может происходить фотополимеризация образца. Скорость процесса фотополимеризации существенно зависит от интенсивности облучающего света. В экспериментах по КРС состояние образца может контролироваться по спектрам КРС в районе $1400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, так как исходному C_{60} соответствует пик возле 1470 см^{-1} , а фотополимеризованный образец имеет максимум на 1460 см^{-1} [4]. В нашем эксперименте до и после записи низкочастотных спектров КРС измерялись высокочастотные спектры ($1440\text{--}1480 \text{ см}^{-1}$) для контроля возможной фотополимеризации в процессе эксперимента. Мы получили, что при низком уровне интенсивности облучения ($\sim 1 \text{ Вт/см}^2$) заметной фототрансформации не происходит при измерениях низкочастотных спектров. Далее в нашей работе под словом “фуллерит” мы будем подразумевать образцы, измеренные при низкой интенсивности лазерного света, в отличие от фотополимеризованных (ФП) фуллеритов – образцов, полученных путем длительного облучения интенсивностью $> 10 \text{ Вт/см}^2$.

На рис.1 представлены низкочастотные и высокочастотные спектры фуллерита и ФП фуллерита. На этом же рисунке приведен фон спектрометра, обусловленный упругим рассеянием лазерного излучения, измеренный от шероховатой поверхности. Спектры нормированы на интенсивность рассеяния около 3 см^{-1} , где вклад от инструментального крыла упругой линии доминирует для всех спектров. Из сравнения “спектра” упругой линии и спектров пленок видно, что экспериментальные данные достоверны, начиная с частот около 5 см^{-1} . Рис. 1 позволяет сделать вывод, что кроме изменений в высокочастотном спектре КРС фотополимеризация приводит и к изменению низкочастотного спектра. (Этот результат также использовался в работе для контроля отсутствия фотополимеризации образца в процессе накопления низкочастотных спектров.)

В процессе фотополимеризации происходит сшивка ковалентными связями молекул фуллерена в случайных направлениях. Из-за беспорядка по полимеризующим ковалентным связям между молекулами фуллерена можно ожидать, что низкочастотный спектр ФП фуллерита может быть в основных чертах схож со спектрами аморфных полимеров.

На рис.2 изображены низкочастотные спектры КРС в так называемом редуцированном представлении, соответствующем восприимчивости $I_R = I/(n + 1)$, где I –

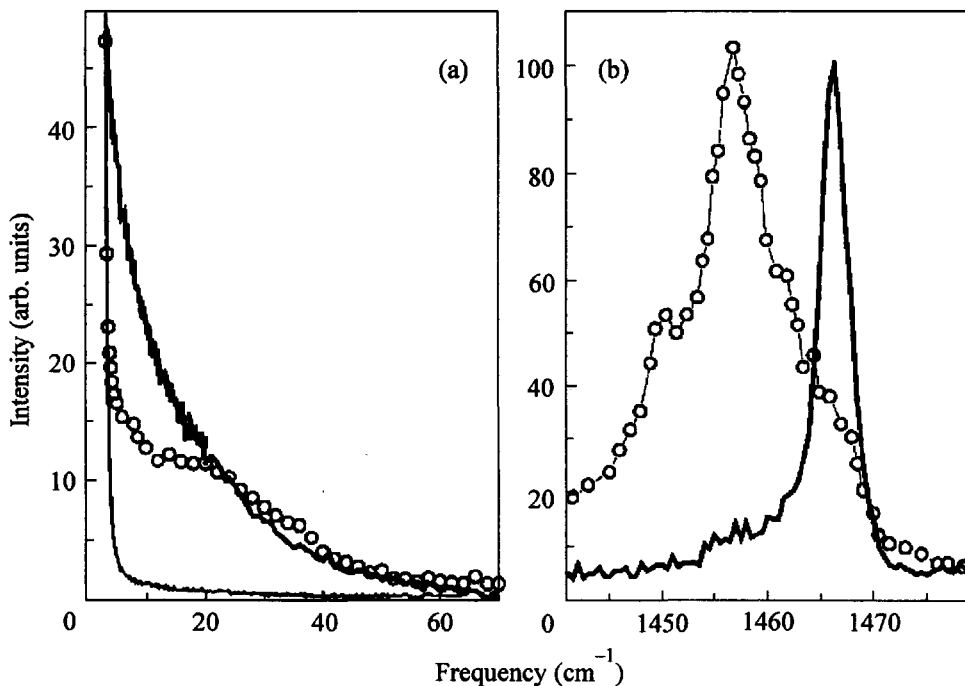


Рис.1. Низкочастотный (а) и высокочастотный (б) спектры: сплошная линия – фуллерит, кружки – ФП фуллерит; тонкая линия на рис.1а соответствует инструментальному контуру от упругого рассеяния света

интенсивность КРС; $n = 1 / \exp(h\omega/kT)$ – бозевский фактор; ω – изменение частоты рассеянного света. Для сравнения на этом рисунке приведен также спектр полиметилметакрилата (ПММА, из работы [5]), отнормированный по частоте на максимум спектра ФП фуллерита, для чего он был сжат в 3.2 раза. Видно хорошее качественное сходство спектра аморфного полимера и фотополимеризованного фуллерита. В случае полимера максимум редуцированного спектра соответствует краю акустического спектра. Позиция края акустического спектра полимеров определяется локализацией колебательного возбуждения на мономере. Если рассматривать спектр ФП фуллерита как полную аналогию спектрам классических полимеров, то можно получить независимую оценку: во сколько раз нужно сжать экспериментальный спектр ПММА, чтобы максимумы редуцированных спектров ПММА и ФП фуллерита совпали. Размер мономера ФП фуллерита может быть оценен как расстояние до ближайшего соседа в fcc-решетке ~ 1 нм, размер мономера ПММА вдоль полимерной цепочки ~ 0.31 нм; продольная и поперечная скорости звука в фуллерите составляют 3.3 и 1.7 км/с, соответственно [6], что совпадает со скоростями звука в ПММА. Исходя из этих данных, ожидается коэффициент сжатия, равный примерно 3, что хорошо соответствует коэффициенту, использованному на рис.2. Таким образом, кроме качественного соответствия спектров, наблюдается хорошее количественное согласие позиции края акустического спектра в ФП фуллерите и обычном полимере. Нетривиальность результата заключается в том, что обычный полимер является аморфным, в то время как центры молекул ФП фуллерита находятся в узлах кристаллической решетки.

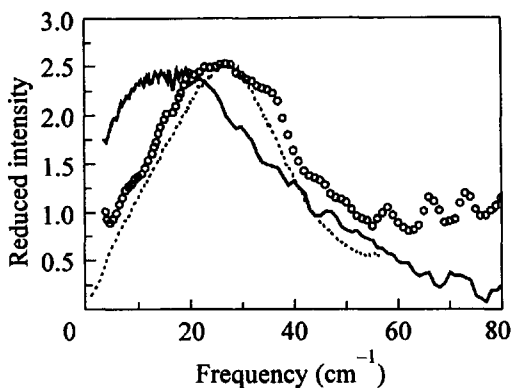


Рис.2. Редуцированный низкочастотный спектр, $I_R = I/(n + 1)$: сплошная линия – фуллерит, кружки – ФП фуллерит; пунктирная линия соответствует спектру ПММА, сжатому в 3.2 раза.

Если интерпретация низкочастотного КРС в ФП фуллерите имеет хорошую интуитивную базу, то происхождение низкочастотного спектра в фуллерите менее ясно. В работе [3] было высказано предположение, что низкочастотный КРС в фуллерите связан с рассеянием на изотропно вращающихся молекулах C_{60} . В этом случае максимум спектра восприимчивости определяется временем вращения молекул. В работе [7] молекулярная реориентационная динамика фуллерита была измерена методом ЯМР и получено, что время реориентации при комнатной температуре составляет $\tau = 12$ пс (в выражении для корреляционной функции реориентации $F(t) \propto \exp(t/\tau)$), что соответствует максимуму восприимчивости на 0.44 см^{-1} . Сравнение максимума восприимчивости (рис.2) и оценки из результата ЯМР показывает, что вращение молекул не может быть ответственно за низкочастотный спектр в рассматриваемом частотном диапазоне. Дополнительную информацию можно извлечь из анализа спектральной формы восприимчивости. Для рассеяния от вращающихся молекул спектр восприимчивости должен описываться редуцированным лоренцевским контуром $I_R \propto \omega/(1 + (\omega/\gamma)^2)$, где γ – позиция максимума. На рис. 3 экспери-

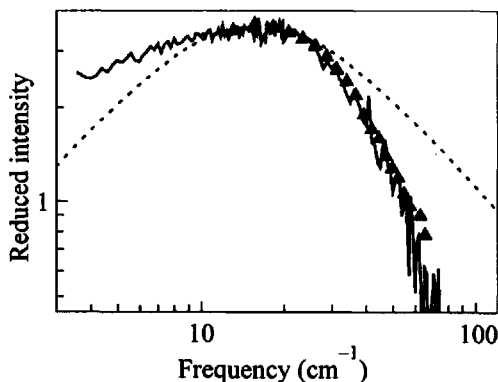


Рис.3. Приведенный низкочастотный спектр фуллерита при комнатной температуре (сплошная линия), треугольники – спектр при $T = 259 \text{ К}$ (из работы [3]), пунктирная линия – редуцированный лоренцевский контур

ментальный спектр сравнивается с лоренцевским контуром. Видно несоответствие спектральной формы экспериментального спектра и аналитической кривой. Кроме того, спектр из работы [3], измеренный при температуре 259 К, также добавлен на рис.3 (для удобства сравнения он нормирован по частоте на максимум спектра). Из рис. 3 ясно, что данные работы [3] также находятся в противоречии с описанием этого спектра лоренцевским контуром. Кроме того, более быстрое спадание спектра

восприимчивости на высокочастотной части рис.3 по сравнению с лоренцевским позволяет сделать заключение, что экспериментальный спектр не может быть описан никаким распределением времен релаксаций. Это следует из того факта, что каждое время релаксации дает лоренцевский контур, а сумма контуров не может убывать с частотой быстрее, чем каждый из них.

Альтернативным объяснением низкочастотного спектра является его описание как колебательного спектра в неупорядоченных средах (так называемый бозонный пик [8]). В неупорядоченных средах низкочастотные спектры характеризуют избыток плотности колебательных состояний, возникающий из-за беспорядка. КРС на акустических колебаниях становится разрешенным в неупорядоченных средах из-за локализации колебаний на нанометровом масштабе [8]. В этом случае формула Шукера – Гаммона [9] связывает плотность колебательных состояний $g(\omega)$ с интенсивностью рассеяния света через коэффициент связи $C(\omega)$:

$$I(\omega) = C(\omega)g(\omega)\frac{n+1}{\omega}.$$

Из сравнения плотности колебательных состояний со спектрами КРС можно определить частотную зависимость $C(\omega)$. Для колебательных состояний в стеклах она описывается линейной зависимостью от частоты [10].

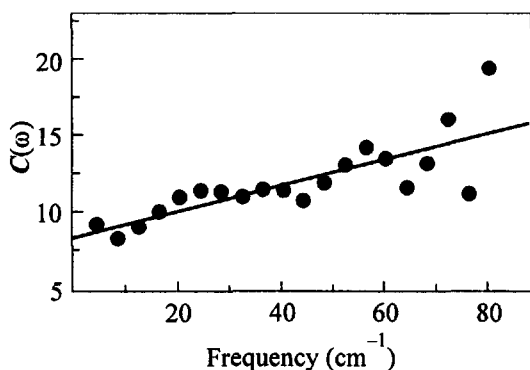


Рис.4. Коэффициент $C(\omega)$ и его аппроксимация линейной функцией

Коэффициент связи $C(\omega)$ для фуллерита, изображенный на рис.4, был получен из сравнения спектров КРС с данными по плотности колебательных состояний, найденной в работе [11] методом неупругого рассеяния нейтронов. Из рис. 4 видно, что поведение коэффициента связи существенно отличается от константы, которая ожидается для релаксационного спектра (например, [12]) и может быть описана линейным законом, как в случае обычных стекол [10]. Таким образом, частотное поведение $C(\omega)$ также свидетельствует в пользу того, что рассеяние на колебательных возбуждениях по типу неупругого рассеяния света в неупорядоченных средах (стеклах) является причиной наблюдаемых низкочастотных спектров КРС в фуллерите.

Обсудим теперь причину возникновения низкочастотного КРС в фуллерите. Она заключается в том, что характерные времена вращения молекул оказываются значительно больше периода рассматриваемых акустических колебаний (как это было обсуждено выше из сравнения с данными по ЯМР). В этом случае акустический фонon распространяется в среде, как бы “замороженной” по случайным взаимным ориентациям молекул фуллерена. Энергия взаимодействия соседних молекул сильно

зависит от взаимной ориентации, что приводит к высокой локальной флуктуации упругих констант. Как было показано недавно [13] методом численного моделирования, набор распределения упругих констант в межмолекулярном взаимодействии приводит к возникновению бозонного пика и при кристаллическом порядке для позиций атомов. Наши данные можно рассматривать как экспериментальную реализацию такой возможности. Особенность фуллерена заключается в том, что флуктуации упругих констант являются динамическими и исчезают при усреднении по времени.

Таким образом, в работе экспериментально изучены низкочастотные спектры КРС фуллерита в ориентационно неупорядоченной фазе и в фотополимеризованном состоянии. Проведенный анализ показал, что эти спектры не могут быть описаны как чисто релаксационные или как рассеяние света на изотропных вращениях молекул. Предложена интерпретация низкочастотных спектров рассеянием на колебательных состояниях в неоднородных на нанометровом масштабе средах по аналогии с низкочастотным рассеянием в стеклах. Показано качественное соответствие спектров фотополимеризованного фуллерита и обычного полимера и получено количественное согласие между позициями края акустического спектра в этих средах.

Авторы благодарны А.В.Окотрубину и Ю.В.Шевцову за изготовление пленок фуллерита, использованных в настоящей работе. Работа была поддержана в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры" (задание # 5-4-99), грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 99-02-16697) и грантом Сибирского отделения РАН для молодых ученых (Н.В.Суровцев).

-
1. P.J.Horoyski, M.L.W.Thewalt, and T.R.Anthony, *Phys. Rev.* **B54**, 920 (1996).
 2. P.H.M. van Loosdrecht, P.J.M. van Bentum, and G.Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1176 (1992).
 3. P.J.Horoyski and M.L.W.Thewalt, *Phys. Rev.* **B48**, 11446 (1993).
 4. T.Wågberg, P.Jacobsson, and B.Sundqvist, *Phys. Rev.* **B60**, 4535 (1999).
 5. N.V.Surovtsev, A.Mermet, E.Duval, and V.N.Novikov, *J. Chem. Phys.* **104**, 6818 (1996).
 6. Н.П.Кобелев, Р.К.Николаев, Я.М.Сойфер, С.С.Хасанов, *ФТТ* **40**, 173 (1998).
 7. R.Tycko, G.Dabbagh, R.M.Fleming et al., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
 8. J. Jäckle, in *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, Ed. W.A.Phillips, Springer-Verlag, Berlin, 1981, p.135.
 9. R.Shuker and R.W.Gammon, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 222 (1970).
 10. A.Fontana, R.Dell'Anna, M.Montagna et al., *Europhys. Lett.* **47**, 56 (1999).
 11. B.Renker, F.Gompf, H.Schober et al., *J. of Superconductivity* **7**, 647 (1994).
 12. A.P.Sokolov, U.Buchenau, W.Steffen et al., *Phys. Rev.* **B52**, R9815 (1995).
 13. W.Schirmacher, G.Diezemann, and G.Ganter, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 136 (1998).