

ТОНКА СТРУКТУРА СМУГ У КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРАХ ФУЛЕРИТУ C_{60}

М.Є. КОРНІЄНКО, М.П. КУЛІЩ, С.А. АЛЕКСЄЄВ, О.П. ДМИТРЕНКО,
О.Л. ПАВЛЕНКО

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка,
фізичний та хімічний факультети
(Вул. Володимирська, 64, Київ 01601)

УДК 535.375, 535.34
©2010

Досліджено тонку структуру низькочастотних коливальних смуг у спектрах комбінаційного розсіяння (КР), інфрачервоного поглинання і дифузного відбивання фулериту C_{60} . Вона пов'язана із компонентами давидівського та ізотопного розщеплення, які перекриваються, а також можливим зняттям виродження коливань внаслідок пониження симетрії. Показано, що для КР смуг $H_g(1)$, $A_g(1)$ та ІЧ-смуг $F_u(1,2)$ величини розщеплень при кімнатній температурі більші, ніж у низькотемпературній фазі. Підсилення міжмолекулярної взаємодії у випадку підвищених температур пояснюється нерівноважним коливальним збудженням середовища в результаті нелінійної взаємодії коливальних мод і зміною електронних станів.

дипольні моди F_u , які активні в ІЧ-поглинанні, також розщеплюються на прості коливання $B_g(1) + B_g(2) + B_g(3)$. В результаті пониження симетрії у коливальних спектрах можуть також з'являтися “німі” коливання, наприклад, коливання типу G_g [1], що підвищує інформативність спектральних методів.

У спектрах ІЧ-поглинання фулеренів C_{60} дозволено чотири моди $F_u(j)$, ($j = 1-4$), а в КР – десять коливань (дві повносиметричні невироджені моди $A_g(1)$, $A_g(2)$ і вісім мод $H_g(i)$, ($i = 1-8$)). Тонку структуру коливальних смуг у спектрах КР світла та ІЧ-відбивання фулериту C_{60} досліджували у роботах [1, 5, 6]. Використання чистих ізотопів $^{12}C_{60}$ та $^{13}C_{60}$ дозволило розділити кристалічні та ізотопні розщеплення. Для температури $T=10$ К смуга $F_u(1)$ містила чотири давидівські компоненти, смуги $F_u(3,4)$ – по три компоненти, а смуга $F_u(2)$ залишалася однокомпонентною [5]. У спектрі КР тонку структуру окремих коливальних смуг фулериту C_{60} досліджували від гелієвої температури (2 К) до температури фазового переходу фулериту C_{60} близько 260 К [1], при якому проста кубічна ґратка трансформується у високотемпературну гранецентровану кубічну (ГЦК) структуру. Смуги $H_g(1)$ та $H_g(4)$ ізотопочистих фулеритів містили по чотири компоненти кристалічного розщеплення, а сильна смуга $A_g(2)$ – дві компоненти [1]. Таким чином, і трикратно вироджена мода $F_u(1)$, і п'ятикратно вироджені моди $H_g(1)$ та $H_g(4)$ розщеплюються на чотири спектральні компоненти, що збігається з кількістю молекул в елементарній комірниці фулериту C_{60} як в простій кубічній, так і гранецентрованій кубічній структурі [3]. Тому дані розщеплення слід відносити до давидівського розщеплення. У фулеритах з природним вмістом ізотопів спостерігалася більша кількість компонент тонкої структури у результаті існування ізотопного розщеплення. Для кімнатної температури всі смуги розширювалися, а їх структура розмивалася.

1. Вступ

Дослідження різних форм фулеритів становить значний інтерес для розв'язання як фундаментальних, так і прикладних задач. Важливу роль відіграє висока симетрія молекул C_{60} і пов'язане з цим значне виродження її електронних та коливальних станів. Виродження забезпечує високу чутливість коливальних спектрів фулеренів до впливу порівняно слабких збурень, які приводять до пониження симетрії і порушення виродження. Пониження симетрії середовища можливе внаслідок впливу міжмолекулярних взаємодій і кристалічного поля, а також присутності ізотопів і полімеризації [1, 2]. П'ятикратно вироджені для випадку симетрії ікосаедра I_h , коливання типу H_g фулеренів C_{60} внаслідок пониження симетрії можуть розщеплюватися на коливання $E_g + F_g$ [1, 3] або навіть на однократно вироджені коливання, що приводить до появи максимальної кількості компонент тонкої структури коливальних смуг. Так, розщеплення моди H_g на невироджені коливання типу $2A_g + B_g(1) + B_g(2) + B_g(3)$, що дозволені у спектрах комбінаційного розсіяння світла, реалізується при пониженні симетрії фулеритів C_{60} до D_{2h} для їх орторомбічної структури [4]. Для такої симетрії трикратно вироджені

До теперішнього часу вважалося, що у високотемпературній фазі фулериту ($T > 260$ К) в результаті орієнтаційного розупорядкування молекул C_{60} ефекти кристалічного поля і можливе давидівське розщеплення суттєво послаблюються. Разом з тим, відповідно до роботи [1] для найбільш низькочастотної смуги КР $H_g(1)$ положення компонент у давидівському мультиплеті мало змінюється при зростанні температури від 2 до 261 К. Необхідно також зазначити, що тонка структура коливальних смуг за високих температур спостерігалася для полімеризованих зразків [4], а в роботі [7] структура смуги $A_g(2)$ пов'язувалася не з кристалічним розщепленням, а з резонансом Фермі внаслідок взаємодії з обертоном $3A_g(1)$. Таким чином, механізми виникнення тонкої структури коливальних смуг фулеритів C_{60} досліджено неповністю. Крім того, потрібно враховувати, що при підвищенні температури виявлення тонкої структури ускладнено сильним перекриттям окремих компонент, і тому необхідно використовувати спеціальні методи, наприклад, спектри другої похідної, а також заборонені смуги ізольованих молекул, що часто спостерігаються в результаті міжмолекулярної взаємодії [8–11].

У даній роботі досліджено тонку структуру найбільш низькочастотних смуг у спектрах КР $H_g(1)$, $A_g(2)$ та ІЧ-поглинання $F_u(1,2)$, для частини з яких спостерігалось найбільше давидівське розщеплення. Для підвищення достовірності результатів використовувалися як спектри ІЧ-пропускання, так і дифузного відбиття. Наведено порівняння розщеплення смуг $F_u(1,2)$, що спостерігалися двома спектральними методами. Значні величини давидівського розщеплення у високотемпературній фазі фулериту C_{60} пов'язуються з підсиленням міжмолекулярної взаємодії внаслідок нерівноважного коливального збудження середовища.

2. Матеріали та методика експерименту

Досліджували плівки фулериту C_{60} товщиною $d = 1,2$ мкм та $d = 2$ мкм на кремнієвій підкладці Si(100). Спектри ІЧ-поглинання та відбивання вивчали за допомогою фур'є-спектрометра Nicolet NEXUS-470. Осциляції у спектрах ІЧ-пропускання внаслідок інтерференції у плоскопаралельній кремнієвій пластинці видаляли шляхом числового згладжування. Враховували френелівські втрати на вхідних та вихідних поверхнях зразків. Для цього з використанням спектра пропускання $T(\nu)$ в областях максимальної прозорості визначали величину ослаблення випромінювання внаслідок відбивання та розсіяння на межах

зразка, що враховувалося введенням відповідного фонового рівня $T_F(\nu)$. У подальшому розраховували спектри оптичної густини $D(\nu) = -\ln [T(\nu)/T_F(\nu)]$. Спектри КР збуджувалися випромінюванням неперервного Ar^+ лазера ($\lambda_L = 514,5$ нм). Їх реєстрацію здійснювали за допомогою автоматизованого подвійного монохроматора ДФС-24 з охолоджуванним фотопомножувачем і системою реєстрації, що працювала в режимі лічби фотонів. Для зменшення фотополімеризації C_{60} використовували циліндричне фокусування лазерного випромінювання (розмір плями $0,3 \times 2,5$ мм²), його інтенсивність становила близько 2 Вт/см². Для збільшення відношення сигнал/шум здійснювалось накопичення сигналу (зокрема в ІЧ-спектрометрі використовувалось 128 сканувань), а також проводилось оптимальне числове згладжування спектрів з підбором числа точок згладжування. Всі експериментальні дослідження проводили при кімнатній температурі 295 К.

Колівальні смуги чисельно виділяли на широко-смуговому фоні коливальних спектрів шляхом його поліноміальної апроксимації з використанням необхідної кількості експериментальних точок. Частотне положення окремих спектральних компонент, їх інтенсивності, форми та півширини визначалися шляхом числового розкладу коливальних смуг на елементарні спектральні складові. Кількість достовірних складових компонент для кожної смуги визначалася кількістю від'ємних мінімумів других похідних $y^{(2)}$, що розраховувалися згідно з експериментальними даними. Для зменшення шумів $y^{(2)}$ проводили їх оптимальне згладжування. Коректність числового розкладу смуг на окремі компоненти контролювалася узгодженням другої похідної від експериментальних та розрахованих контурів коливальних смуг.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Загальний аналіз спектрів КР, ІЧ-поглинання і відбивання плівок фулериту C_{60}

Найбільш інтенсивні у спектрі КР смуги повносиметричних коливань $A_g(1)$, $A_g(2)$ молекули C_{60} , що відповідають радіальній дихальній моді і зміщенням атомів С вздовж ребер зрізаного ікосаедра [7], а також достатньо інтенсивна низькочастотна смуга $H_g(1)$ для зразка фулериту товщиною 2 мкм показані на рис. 1,а. Для цих смуг з частотами максимумів 271, 497 і 1470 см⁻¹ характерна низькочастотна асиметрія і наявність високочастотних плечей 297, 501

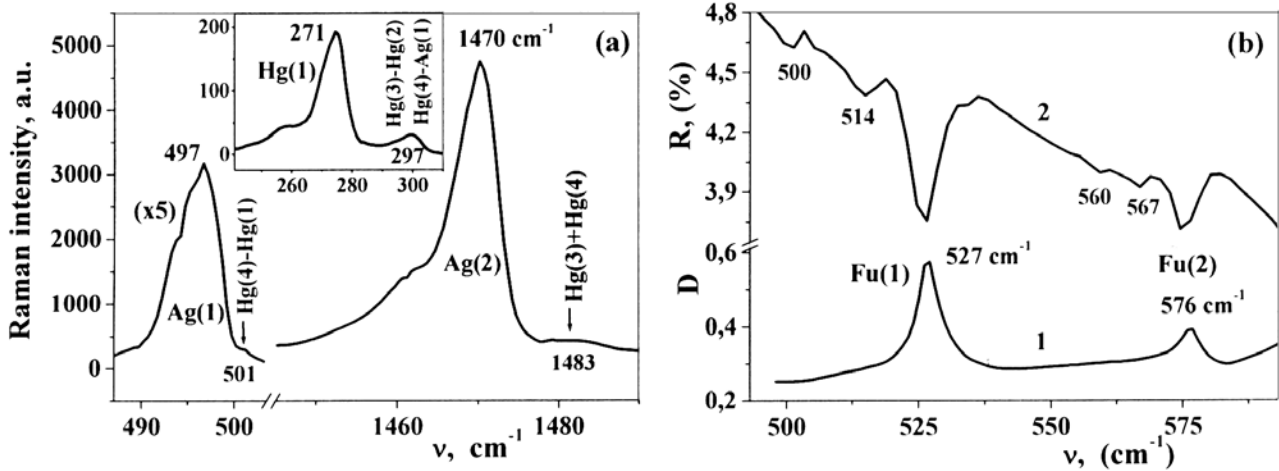


Рис. 1. Коливальні смуги $H_g(1)$, $A_g(1)$, $A_g(2)$ у спектрі КР світла ($\lambda_L = 514,5$ нм, $T = 295$ К) (а) і фрагменти спектрів оптичної густини (1) та дифузного відбиття (2) (b) для плівок фулериту C_{60} товщиною 2 мкм (а) і 1,2 мкм (b)

і 1482 см^{-1} , що повинно мати загальні фізичні причини. У значній мірі асиметрична структура розглянутих смуг фулериту C_{60} зумовлена спільним впливом давидівського розщеплення і резонансною генерацією різницевих та сумарних тонів, а також можливим внеском коливальних молекул C_{60} у збудженому триплетному стані [12]. Наприклад, різниця частота $H_g(4) - H_g(1)$ ($773 - 271 = 502\text{ см}^{-1}$) відповідає високочастотному плечу смуги $A_g(1)$. Добре виражений високочастотний максимум 297 см^{-1} поблизу смуги $H_g(1)$ пов'язаний з різницевиими тонами $H_g(3) - H_g(2)$ і $H_g(4) - A_g(1)$. Високочастотному плечу сильної смуги $A_g(2)$ відповідає сумарний тон $H_g(3) + H_g(4)$ з розрахованою частотою 1482 см^{-1} .

Отримані ІЧ-спектри оптичної густини $D(\nu)$, що містять фундаментальні смуги $F_u(1,2)$ фулериту C_{60} , а також спектри дифузного відбиття наведено на рис. 1, b. Ці ІЧ-смуги, як і смуги повносиметричних коливальних у спектрі КР, достатньо різкі. Найбільш інтенсивною у ІЧ-спектрі є смуга $F_u(1)$ з частотою максимуму 527 см^{-1} , для якої найбільше значення коефіцієнта поглинання $\alpha(\nu) = D(\nu)/d$ (d – товщина зразка) перевищує 2500 см^{-1} . Спектр дифузного відбиття плівки фулериту товщиною 1,2 мкм вивчався з використанням комірочки Spectra-Tech Inc. (модель 0001-397). У цей спектр вносить вклад уся товщина плівки фулериту, оскільки в ньому також спостерігається два порядки інтерференції в тонкій плівці. Разом з тим, більший внесок порівняно зі спектром поглинання вносить приповерхнева область плівки. Як відомо, у спектрах відбиття дають внески дійсна і комплексна частини уявного показника заломлення. Водно-

час, на відміну від спектрів звичайного дзеркального відбиття [5], у дифузному відбитті має місце ослаблення ІЧ-випромінювання в області смуг поглинання, тому ці спектри наближаються до спектрів пропускання, з яких легше отримувати спектральну інформацію.

Досліджені ІЧ-смуги, як і КР смуги, характеризуються низькочастотною асиметрією, а спектри відбиття мають виражену тонку структуру, що містить додаткові компоненти $500, 514\text{ см}^{-1}$ та $560, 567\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, b). Відзначимо, що при кімнатній температурі у спектрах відбиття фулериту C_{60} кристалічне розщеплення ІЧ-смуг не було виявлено [5]. Це пояснюється загальною великою шириною звичайних смуг відбиття, в яких проявляються як смуги поглинання, так і дисперсія показників заломлення в більш широких областях поблизу основних смуг поглинання. Компонента близько 500 см^{-1} , як і високочастотне плече КР смуги $A_g(1)$, може бути віднесена до різницевого тону $H_g(4) - H_g(1)$. В інтервалі $500 - 590\text{ см}^{-1}$ можуть проявлятися також смуги другого порядку $2H_g(1)$ і $H_g(6) - H_g(3)$ з розрахованими частотами 540 і 544 см^{-1} , тому більшість наявних компонент в області смуг $F_u(1,2)$ слід пов'язувати із давидівським розщепленням. Це підтверджується також результатами дослідження структури цих смуг поглинання.

3.2. Давидівське розщеплення коливальних смуг $H_g(1)$, $A_g(1)$ і $F_u(1,2)$

Суттєво, що в спектрі КР коливальних $H_g(1)$ і $A_g(1)$ характеризуються різним виродженням, оскільки мода $A_g(1)$ невироджена, а $H_g(1)$ – п'ятикратно виродже-

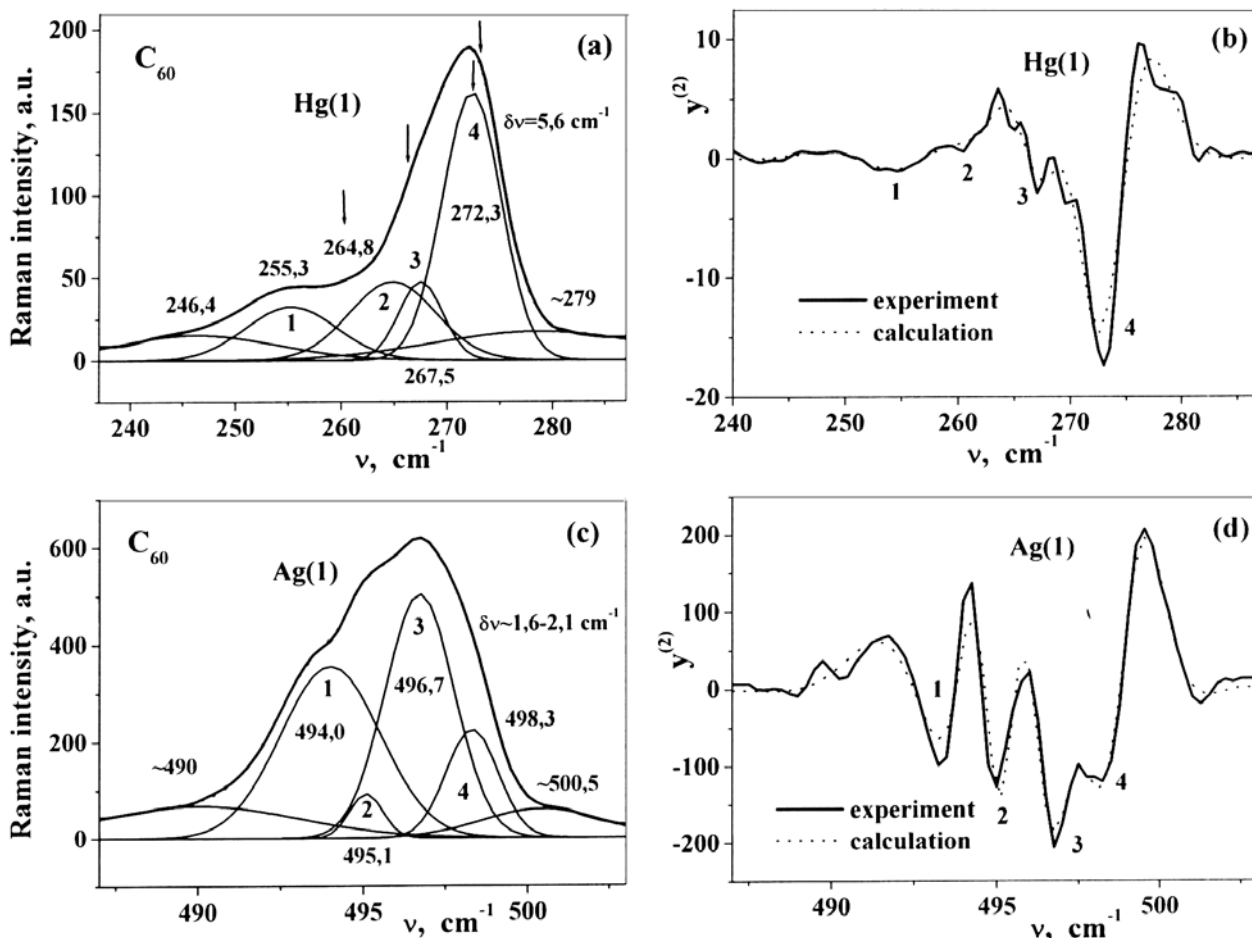


Рис. 2. Розклад форми коливальних смуг $H_g(1)$ (a) і $A_g(1)$ (c) у спектрі КР ($T = 295$ К; $\lambda = 514,5$ нм) плівки фулериту C_{60} товщиною 2 мкм на спектральні компоненти гаусової форми і порівняння других похідних від експериментальної і розрахованої форми смуг $H_g(1)$ (d), $A_g(1)$ (d)

на. Порівняння розщеплень для цих коливань дозволяє провести розділення внесків колективних ефектів кристалічного поля і можливого ізотопного розщеплення [1, 5]. Характерно, що для смуги $H_g(1)$ при $T = 261$ К спостерігається дві спектральні компоненти $266,3$ і $272,3$ cm^{-1} , а нижче температури 259 К спостерігаються ще дві додаткові компоненти 260 і 273 cm^{-1} . Результати числового розкладу форми смуг $H_g(1)$ і $A_g(1)$ на окремі спектральні складові наведено на рис. 2. Виявляється, що ці смуги добре описуються сумою спектральних компонент гаусової форми. У розкладі центральної частини смуги $H_g(1)$ спостерігається, щонайменше, 4 компоненти: $255, 265, 267,5$ і $272,3$ cm^{-1} , що відповідають мінімумам у спектрі другої похідної, розрахованої згідно з експериментальними даними (рис. 2, b). Основні компоненти тонкої

структури смуги КР $H_g(1)$ на рис. 2, a і b пронумеровано цифрами 1–4. Добре узгодження другої похідної від експериментальної і розрахованої форми контуру $H_g(1)$ свідчить про коректність проведеного числового розкладу.

На рис. 2, a стрілками показано положення різних компонент кристалічного розщеплення в спектрах КР низькотемпературної фази фулериту C_{60} [1]. Видно, що основні компоненти тонкої структури смуги $H_g(1)$ в діапазоні кімнатних температур, в основному, добре відповідають відомим компонентам давидівського розщеплення в температурному інтервалі 2 – 259 К. Відзначимо, що для високотемпературної ГЦК-фази фулериту C_{60} , як і при низьких температурах [1], також спостерігається низькочастотна асиметрія тонкої структури даної смуги. У зв'язку із цим

дане розщеплення можна віднести до давидівського розщеплення.

Така інтерпретація узгоджується з розщепленням для невиродженої моди $A_g(1)$, що ілюструється на рис. 2,с. Для смуги КР $A_g(1)$ отримати розклад на спектральні компоненти і добре узгодження других похідних для експериментальної та розрахованої форми контурів можна також при враховуванні чотирьох центральних компонент поблизу 494, 495, 497 і 498 см^{-1} , як показано на рис. 2,с. Більш широкі бічні компоненти з максимумами біля 490 і 501 см^{-1} , як можна показати, пов'язані з різними компонентами різницевого тону $H_g(4)-H_g(1)$. Порівняння других похідних $y^{(2)}$ від експериментальної та розрахованої смуг $A_g(1)$ показано на рис. 1,д. Як видно, давидівським компонентам відповідають добре виражені мінімуми $y^{(2)}$. Внаслідок наявності ізоотопу ^{13}C (1,11%) для невиродженого коливання $A_g(1)$ можлива поява ще однієї більш низькочастотної компоненти, яка відповідає мінімуму $y^{(2)}$ поблизу 490 см^{-1} . З наявністю додаткового ізоотопного розщеплення може бути пов'язана і велика півширина низькочастотної компоненти 1 на рис. 2,с. Таким чином, спостереження чотирьох спектральних компонент для невиродженої моди $A_g(1)$ вказує на існування давидівського розщеплення, зумовленого наявністю чотирьох молекул в елементарній комірці фулериту C_{60} [3].

Загальна величина розщеплення смуги $A_g(1)$ згідно з даними рис. 2,с перевищує 4 см^{-1} , незважаючи на те, що для більш низьких температур розщеплення для цієї смуги не спостерігалось, що може бути пов'язано з його малою величиною. Для смуги $H_g(1)$ величина розщеплення в області високотемпературної ГЦК-фази фулериту C_{60} зростає до 17 см^{-1} , що перевищує сумарне розщеплення 13 см^{-1} для температури 2 К. Необхідно відзначити, що в області низькочастотної компоненти 1 розщеплення $H_g(1)$, що розглядається складна форма другої похідної на рис. 2,б може бути пов'язана із внеском різницевого тону $F_u(1) - H_g(1)$. Основна відмінність розщеплень коливальних смуг у високотемпературній ГЦК-фазі полягає в суттєвому розширенні окремих спектральних компонент, але загальна величина розщеплення може навіть зростати. Збільшення величини розщеплення, пов'язаного з міграцією збудження по кристалу, свідчить про підсилення міжмолекулярної взаємодії внаслідок більш сильного термічного збудження фулериту.

У спектрі КР у результаті пониження симетрії оточення додатково спостерігалися смуги ГЧ-активних коливань $F_u(1)$ і $F_u(2)$ з максимумами 527 і 569 см^{-1} .

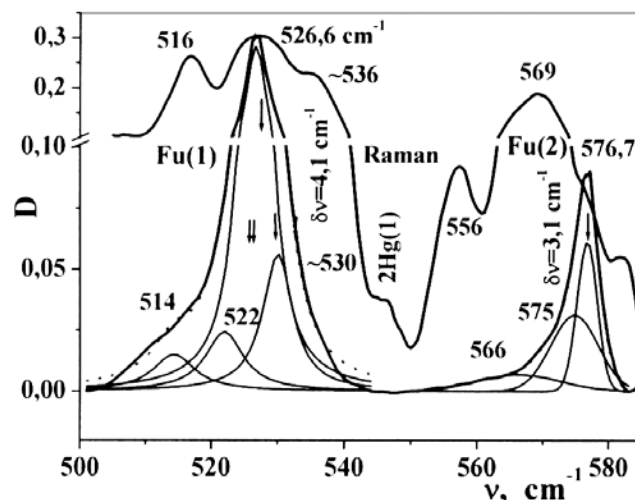


Рис. 3. Розклад ГЧ-смуг $F_u(1)$ і $F_u(2)$, відповідно, на компоненти лоренцової та гаусової форм і їх порівняння зі спостережуваними забороненими смугами КР ($T = 295$ К; $\lambda = 514,5$ нм), які нормовані на максимум ГЧ-смуги $F_u(1)$

Порівняння цих КР смуг, нормованих на максимум смуги $F_u(1)$, з ГЧ-смугами $F_u(1,2)$ показано на рис. 3. Слід відзначити значно більшу ширину заборонених у КР-смуг, що є типовим для такого типу смуг [13]. Тут же показано розклад дозволених ГЧ-смуг $F_u(1,2)$ на окремі спектральні складові. Для порівняння на рис. 3 стрілками вказано положення компонент давидівського розщеплення смуги $F_u(1)$ для температури 10 К, а також положення смуги $F_u(2)$ у випадку низькотемпературної фази [5].

Необхідно відзначити, що структури смуг $F_u(1,2)$ у спектрах розсіяння та поглинання близькі між собою і узгоджуються зі спектром дифузного відбиття (рис. 1,б). Так, для смуги $F_u(1)$ у спектрах поглинання і дифузного відбиття спостерігається низькочастотна компонента 514 см^{-1} , яка відповідає компоненті КР 516 см^{-1} . Високочастотне плече біля 546 см^{-1} може відноситися до обертопу $2H_g(1)$. Слабкі компоненти 560 і 567 см^{-1} у смугі відбиття $F_u(2)$ (див. рис. 1,б) близькі до основних максимумів 556 і 569 у КР-смугі. Добре узгодження основних спектральних компонент для смуг $F_u(1,2)$ в КР- і ГЧ-спектрах підтверджує достовірність спостережуваної структури коливальних смуг фулериту в інтервалі кімнатних температур.

Розщеплення ГЧ-смуг $F_u(1,2)$ може бути пов'язане зі зняттям виродження при зниженні симетрії молекул у результаті міжмолекулярної взаємодії. Але наявність чотирьох спектральних компонент у розкладі смуги для трикратно виродженої моди $F_u(1)$ на

рис. 3, що збігається як із результатами при низьких температурах [5], так і з кількістю компонент розщеплення для невиродженої смуги $A_g(1)$, підтверджує наявність давидівського розщеплення. Загальна величина давидівського розщеплення $\Delta\nu$ згідно з даними рис. 3 для смуги $F_u(1)$ становить $\sim 16 \text{ см}^{-1}$ і близько 10 см^{-1} для $F_u(2)$. У випадку ізотопчистого зразка $^{12}\text{C}_{60}$ величина давидівського розщеплення смуги $F_u(1)$ для температури 10 К становить $3,25 \text{ см}^{-1}$. Таким чином, в ІЧ-смугах $F_u(1,2)$ величини давидівського розщеплення у високотемпературній фазі фулериту C_{60} більші, ніж в області низьких температур.

3.3. Підсилення міжмолекулярної взаємодії за рахунок коливного збудження середовища

Найбільші величини розщеплення ($\Delta\nu = 16\text{--}17 \text{ см}^{-1}$) спостерігаються для найбільш низькочастотних смуг $H_g(1)$ і $F_u(1)$, що, як можна припустити, пов'язано з їх суттєвим термічним збудженням. Зростання величини розщеплення всіх смуг для кімнатної температури порівняно з низькими температурами вказує на підсилення міжмолекулярної взаємодії і прискорення просторової міграції енергії у високотемпературній фазі фулериту C_{60} . Значення $\Delta\nu$ є проміжними між їх величинами для низькотемпературної і полімеризованої фаз фулеритів. Так, для смуги $H_g(1)$ крайні компоненти розщеплення, згідно з рис. 2, а, знаходяться у положеннях 255 і 272 см^{-1} , а для полімеризованого зразка – поблизу 249 і 276 см^{-1} [4], тобто розширення розщеплення відбувається в обидва боки. Одержані результати дозволяють припустити, що механізм полімеризації фулеритів пов'язаний з величинами давидівського розщеплення, тобто з колективними механізмами міграції енергії збудження по кристалу C_{60} .

Відмінність положень максимумів смуг $F_u(2)$ в КР-та ІЧ-спектрах (7 см^{-1}) також вказує на існування достатньо сильних міжмолекулярних взаємодій у високотемпературній фазі фулериту. Це пов'язано з відмінностями хвильових векторів k коливальних станів, що проявляються в різних методах коливальної спектроскопії, і може характеризувати нижню межу для ширини існуючої фононої зони. Оскільки у спектрах КР спостерігаються коливальні стани з великими значеннями k , то менша частота 569 см^{-1} може вказувати на від'ємну дисперсію $\nu(k)$ фононої зони фулериту, зв'язаної з модою $F_u(2)$. Саме для дипольних коливань внаслідок підсилення їх міжмолекулярної вза-

ємодії слід очікувати максимальних ширин фононних зон.

Наявність складної структури смуг КР для ГЦК-фази фулеритів C_{60} свідчить про особливі механізми підсилення міжмолекулярної взаємодії в інтервалі підвищених температур. Для кімнатної температури $\sim 295 \text{ К}$ у результаті значного термічного збудження низькочастотних мод необхідно припустити існування значного підсилення їх нелінійної взаємодії з генерацією нерівноважної заселеності вищих коливальних станів. Ефективність такої взаємодії мод значно підвищується в результаті резонансної природи цих процесів, у тому числі, в результаті існування ряду резонансів: $H_g(1) + H_g(2) = H_g(3)$; $H_g(1) + A_g(1) = H_g(4)$; $H_g(3) + H_g(4) = A_g(2)$ та ін. Характерним для таких хвильових нелінійних процесів є їх просторове накопичення [10, 13–16]. Спостереження додаткових компонент поблизу 297 і 501 см^{-1} для смуг КР $H_g(1)$ та $A_g(1)$ свідчить про реальність нелінійної взаємодії коливальних мод фулеритів і можливість генерації сумарних частот $H_g(1) + H_g(2)$ і $H_g(1) + A_g(1)$, резонансних із модами $H_g(3)$ та $H_g(4)$. У результаті більш високочастотного резонансу $H_g(3) + H_g(4) = A_g(2)$ збудження мод середніх частот $H_g(3,4)$ може трансформуватися в область ще більш високоенергетичних збуджень. Вищі коливальні стани наближаються до електронних станів, взаємодіють з ними і індують їх зміни. Підсилення давидівського розщеплення для приповерхневих областей фулериту, що спостерігається у спектрах дифузного розсіяння, також підтверджує нелінійну природу вказаних явищ, оскільки коливання приповерхневих атомів характеризується підвищеним ангармонізмом.

Внаслідок явища сильної коливально-електронної взаємодії [17] міжмолекулярні взаємодії у фулериті C_{60} для кімнатної та більш високих температур займають проміжні положення між силами Ван-дер-Ваальса та хімічними зв'язками у полімеризованих зразках.

4. Висновки

У результаті дослідження тонкої структури низькочастотних коливальних смуг високотемпературної ГЦК-фази фулериту C_{60} методами спектроскопії інфрачервоного поглинання, дифузного відбиття та комбінаційного розсіяння світла показано, що центральні частини смуг $H_g(1)$ і $A_g(1)$ у спектрі КР фулериту при кімнатній температурі складаються з чотирьох спектральних компонент. ІЧ-смуга $F_u(1)$ у спектрах поглинання та дифузного розсіяння також

включає чотири компоненти. Достовірність розщеплень, як спостерігаються для ГЧ-смуг $F_u(1,2)$, підтверджується аналогічними розщепленнями цих смуг у спектрах КР в результаті міжмолекулярної взаємодії і пониженні симетрії молекул C_{60} . Розщеплення для коливальних смуг $H_g(1)$ і $F_u(1)$ у випадку кімнатної температури корелюють із кристалічним розщепленням в діапазоні низьких температур [1, 5]. Це, а також існування аналогічного розщеплення для невидженої моди $A_g(1)$ вказує на існування в ГЦК-фазі фулериту давидівського розщеплення, на яке накладається ізотопне розщеплення.

Встановлено зростання кристалічного розщеплення для смуги $H_g(1)$ від 13 см^{-1} при 2 К до 17 см^{-1} при 295 К, а також суттєве підвищення розщеплень дипольних мод $F_u(1,2)$ (для $F_u(1)$ від $3,25\text{ см}^{-1}$ при 10 К [5] до $\sim 16\text{ см}^{-1}$ у високотемпературній фазі), що свідчить про підсилення міжмолекулярної взаємодії у високотемпературній ГЦК-фазі фулериту порівняно з низькотемпературною фазою, а також про підсилення колективних властивостей коливальних мод фулериту C_{60} . Зростання давидівського розщеплення відбувається внаслідок виникнення нерівноважного коливного збудження середовища і суттєвою коливально-електронною взаємодією. Коливне збудження фулериту зумовлено нелінійною резонансною взаємодією термічно збуджених коливальних мод. Цьому сприяють багатократні резонанси Фермі-Давидова для коливальних мод і просторове накопичення нелінійних хвильових взаємодій. Запропонована нелінійна концепція підтверджується спостереженням смуг резонансних сумарних та різницевих частот, а також зростанням розщеплення для поверхневих областей фулериту, де має місце більший ангармонізм коливань.

1. P.J. Horoyski, M.L. Thewalt, and T.R. Anthony, Phys. Rev. Lett. **74**, 194 (1995).
2. Ricco, T. Shiroka, M. Belli, D. Pontiroli, and M. Pagliari, Phys. Rev. B **72**, 155437 (2005).
3. Т.Л. Макарова, Физика и техника полупроводников **35**, 257 (2001).
4. J. Winter, H. Kuzmany, P.-A. Person, P. Jacobson, and B. Sundquist, Phys. Rev. B **54**, 17486 (1996).
5. C.C. Homes, P.J. Horoyski, M.L.W. Thewalt, B.H. Clayman, and T.R. Anthony, Phys. Rev. B **52**, 16892 (1995).
6. О.Р. Dmytrenko, М.Р. Kulish, М.М. Bilyi, V.O. Gubanov, Т.І. Rodionova, Ya.I. Vertsimakha, L.A. Ma-

tveeva, Yu.I. Prylutskyu, P. Scharff, and T. Braun, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **385**, [163]/43–[169]/49 (2002).

7. О.Н. Бубель, С.А. Вырко, Е.Ф. Кисляков, Н.А. Поклонский, Письма в ЖЭТФ **71**, 741 (2000).
8. М.Є. Корнієнко, УФЖ **46**, 5 (2001).
9. М.Р. Kulish, О.Р. Dmytrenko, Yu.I. Prylutskyu, E.M. Shpilevskiy, M.M. Bilyi, V.A. Gubanov, M. Hetschold, S. Schulze, J. Ulanski, R. Wojciechowski, M. Kozanecki, and P. Scharff, Thin Sol. Films **459**, 254 (2004).
10. М.Є. Корнієнко, УФЖ **47**, 4 (2002).
11. М.Є. Корнієнко, О.В. Круть, Вісник Київського університету, серія: фізико-математичні науки, вип. 1, 345, (2005).
12. G. Chambers, A.B. Dalton, L.M. Evans, and H.J. Byrne, Chemical Physics Letters **345** 361 (2001).
13. Н.Е. Корниенко, Квантовая электроника **12**,1595 (1985).
14. М.Є. Корнієнко, УФЖ **47**, 5 (2002).
15. М.Є. Корнієнко, С.І. Міхницький, УФЖ **47**, 6 (2002).
16. М.Є. Корнієнко, С.І. Міхницький, УФЖ **47**, 8 (2002).
17. М.Є. Корнієнко, Вісник Київського університету, серія: фізико-математичні науки, вип. 3, 489 (2006).

Одержано 22.10.09

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ПОЛОС В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ФУЛЛЕРИТА C_{60}

Н.Е. Корниенко, М.П. Кулиш, С.А. Алексеев, О.П. Дмитренко, Е.Л. Павленко

Резюме

Изучена тонкая структура низкочастотных колебательных полос в спектрах комбинационного рассеяния (КР), ИК поглощения и диффузного отражения фуллерита C_{60} , связанная с перекрывающимися компонентами давидовского и изотопного расщепления, а также возможного снятия вырождения колебаний из-за понижения симметрии. Показано, что для КР полос $H_g(1)$, $A_g(1)$ и ИК полос $F_u(1,2)$ величины расщеплений при комнатной температуре больше чем в низкотемпературной фазе. Усиление межмолекулярного взаимодействия при повышенных температурах объясняется неравновесным колебательным возбуждением среды в результате нелинейного взаимодействия колебательных мод и изменением электронных состояний.

FINE STRUCTURE OF BANDS IN VIBRATIONAL SPECTRA OF C₆₀ FULLERITE

*M.E. Kornienko, M.P. Kulish, S.A. Alekseev,
O.P. Dmytrenko, O.L. Pavlenko*

Taras Shevchenko National University of Kyiv
(64, Volodymyrs'ka Str., Kyiv 01601)

S u m m a r y

We investigated the fine structure of low-frequency vibrational bands in the Raman, infrared absorption, and diffuse reflectance

spectra of C₆₀ fullerite. It is related to the components of the overlapping Davydov and isotope splittings, as well as to a possible splitting of vibrations due to a reduction of the symmetry. It is shown that the splittings for the Raman $H_g(1)$ and $A_g(1)$ bands and the IR $F_u(1,2)$ bands at room temperature are larger than those in the low-temperature phase. The intensification of the intermolecular interaction at higher temperatures is explained by the nonequilibrium vibrational excitation of the medium due to the nonlinear interaction of vibrational modes and a change of energy states.