

# Рамановское рассеяние в неполимеризованной и фотополимеризованных $C_{60}$ пленках при 5 К

А.В. Песчанский, А.Ю. Гламазда, В.И. Фомин, В.А. Карачевцев

*Физико-технический институт низких температур им Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: peschansky@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 8 апреля 2012 г.

Исследованы спектры рамановского рассеяния света в неполимеризованной и фотополимеризованных (с различной степенью полимеризации) пленках  $C_{60}$  при 5 К в интервале частот 250–1590  $\text{см}^{-1}$ . Для неполимеризованной пленки обнаружено расщепление линий, соответствующих  $A_g$  и  $H_g$  колебательным модам свободной молекулы  $C_{60}$ , которое возникает за счет кристаллического поля низкотемпературной фазы. В рамановских спектрах фотополимеризованной пленки фуллерена при низких температурах отчетливо наблюдаются линии, соответствующие  $A_g(2)$ -колебаниям мономеров, димеров и линейных цепочек. На основе анализа спектров фотополимеризованных пленок с различной степенью полимеризации (~45, ~85, ~95%) была прослежена эволюция спектра в области частот внутримолекулярных мод фуллерена при варьировании степени полимеризации. Показано, что в пленках с высокой степенью фотополимеризации (~85, ~95%) преобладают линейные цепочки полимеров, а в пленке с меньшей полимеризацией (~45%) преобладают димеры. При возрастании степени полимеризации обнаружено значительное увеличение частоты (~2,8  $\text{см}^{-1}$ ) линии, соответствующей  $A_g(2)$ -моду мономера фуллерена, которое обусловлено изменением его окружения при переходе от неполимеризованной к фотополимеризованной пленке. При этом для линий, соответствующих фотополимеру фуллерена, подобное смещение не наблюдалось.

Досліджено спектри раманівського розсіяння світла в неполімеризованій та фотополімеризованих (з різним ступенем полімеризації) плівках  $C_{60}$  при 5 К в інтервалі частот 250–1590  $\text{см}^{-1}$ . Для неполімеризованої плівки виявлено розщеплення ліній, які відповідають  $A_g$  та  $H_g$  коливальним модам вільної молекули  $C_{60}$ , що виникає за рахунок кристалічного поля низькотемпературної фази. В раманівських спектрах фотополімеризованої плівки фулерена при низьких температурах чітко спостерігаються лінії, які відповідають  $A_g(2)$ -коливанням мономерів, димерів та лінійних ланцюжків. На основі аналізу спектрів фотополімеризованих плівок з різним ступенем полімеризації (~45, ~85, ~95%) простежено еволюцію спектра в області частот внутрішньомолекулярних мод фулерена при варіюванні ступеня полімеризації. Показано, що в плівках з високим ступенем фотополімеризації (~85, ~95%) переважають лінійні ланцюжки полімерів, а в плівці з меншою полімеризацією (~45%) переважають димери. При зростанні ступеня полімеризації виявлено значне збільшення частоти (~2,8  $\text{см}^{-1}$ ) лінії, яка відповідає  $A_g(2)$ -моді мономера фулерена, що обумовлено зміною його оточення при переході від неполімеризованої до фотополімеризованої плівки. При цьому для ліній, що відповідають фотополімеру фулерена, подібний зсув не спостерігався.

PACS: 78.30.-j Инфракрасные и рамановские спектры;

78.66.Tg Фуллерены и родственные материалы, тонкие пленки, оптические свойства.

Ключевые слова: пленки  $C_{60}$ , фотополимеризация, низкотемпературная спектроскопия, рамановская спектроскопия.

## 1. Введение

Фуллерены — чрезвычайно интересный объект для изучения фундаментальных свойств наноструктур и перспективный материал для различных прикладных применений, таких как наноэлектроника [1], создание на их

основе преобразователей солнечной энергии [2], различных сенсоров [3], а также мембран для разделения газов [4]. Несмотря на огромное количество публикаций по этому материалу, ряд физических характеристик фуллерена изучен недостаточно хорошо или же результаты имеют неоднозначную трактовку.

В литературе, посвященной физике  $C_{60}$ , заметное место занимают спектральные исследования (см., например, обзор [5]). Среди них значительное число работ посвящено колебательной спектроскопии  $C_{60}$  [6–11], в которых исследовались спектры рамановского рассеяния монокристаллов и пленок при различных температурах. В экспериментах по рамановскому рассеянию света было показано что, кроме разрешенных для свободной молекулы  $C_{60}$  десяти колебательных мод ( $2A_g + 8H_g$ ), в монокристаллах и пленках фуллерена присутствуют моды  $F_{1g}$ ,  $F_{2g}$ ,  $G_g$  [11], которые в кристалле становятся разрешенными вследствие понижения локальной симметрии молекулы  $C_{60}$ . Кроме полос, соответствующих этим модам, в спектрах фуллерена наблюдается большое число линий второго порядка [6], что затрудняет однозначную интерпретацию спектра. Для идентификации линий в спектрах рамановского рассеяния некоторые исследователи привлекали результаты инфракрасной (ИК) спектроскопии, неупругого рассеяния нейтронов и квантово-механических расчетов [5,6,12–14]. Такой анализ привел к однозначности в интерпретации 29 колебательных мод (включая разрешенные моды:  $2A_g + 8H_g + 4F_{1u}$ ) из 46 мод для свободной молекулы  $C_{60}$  [5]. Отметим, что в кристаллическом поле может наблюдаться расщепление мод  $H_g$  и  $G_g$ , связанное с понижением симметрии, а при температурах ниже структурного фазового перехода (ФП) ( $T_C \sim 249$  К) могут появиться дополнительные линии вследствие мультипликации элементарной ячейки [11]. Используя поляризационные правила для рамановских спектров, было показано, что часть мод  $H_g$  состоит из двух компонент с одинаковой частотой [11]. Для наблюдения тонкой структуры полос, кроме спектрального прибора с высоким разрешением, необходимы низкие температуры, при которых фононные линии становятся более узкими. Так, при низких температурах для некоторых линий в рамановском спектре фуллерита было обнаружено расщепление, связанное как с влиянием кристаллического поля, так и с увеличением объема элементарной ячейки ниже температуры ФП [7–9]. Отметим, что, несмотря на все полученные результаты, полная картина тонкой структуры рамановского спектра фуллерена при низких температурах до сих пор не установлена.

В последнее время достаточно активно исследуется полимеризация фуллерена, которая может существенно расширить диапазон его практического использования. Полимеризация фуллерена происходит при высоких давлениях и высоких температурах [15–17], а также при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом [18–22]. При полимеризации в образце происходит формирование одномерной орторомбической фазы (О-фаза) и двумерных: тетрагональной (Т-фаза) и ромбоэдрической (Р-фаза) фаз [15–17]. В зависимости от условий проведения полимеризации в образце могут присутствовать одна или несколько фаз. При фо-

тополимеризации фуллерена может происходить формирование всех полимерных фаз [20]. Это затрудняет интерпретацию спектров рамановского рассеяния полимеризованного фуллерена, так как линии, соответствующие различным полимерным фазам, близко расположены и могут перекрываться в спектре. Отметим, что с помощью колебательной спектроскопии в основном исследовались полимеры при комнатной температуре. При этом линии, соответствующие различным полимерным фазам, были выделены только в результате разложения сложного контура полос в спектре на отдельные компоненты [15]. Так, в работе [23] в результате разложения сложного контура спектра рамановского рассеяния фотополимеризованного фуллерена при 5 К в диапазоне  $A_g(2)$ -моды нам удалось выделить линии, которые соответствуют колебаниям цепочек ( $1461 \text{ см}^{-1}$ ) и димеров ( $1466 \text{ см}^{-1}$ ).

В настоящей работе эти исследования продолжены, получены и проанализированы спектры в более широком спектральном диапазоне ( $250\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ ) и с более высоким спектральным разрешением. Кроме того, цель данного исследования — изучение проявления кристаллического поля низкотемпературной фазы в рамановских спектрах неполимеризованного фуллерена, а также пленок с различной степенью полимеризации.

## 2. Образцы и методика измерений

Пленки фуллерена получали путем термического испарения фуллеренового порошка из графитовой ячейки Кнудсена при температуре  $450\text{--}500$  °С. В эксперименте использован  $C_{60}$  (99,5% чистоты) производства компании Fullerene Technology Co (Санкт-Петербург, Россия) без дополнительной очистки. Перед напылением порошок предварительно дегазировался в течение 3–4 часов в высоком вакууме ( $6 \cdot 10^{-7}$  Торр) при температуре 200 °С. Скорость напыления пленки  $C_{60}$  варьировалась в диапазоне 1–5 нм/мин. Температура подложки (кремний) контролировалась с помощью термодпары и не превышала 50 °С. Толщину пленки определяли с помощью кварцевых микровесов.

Фотополимеризация пленок или кристаллов  $C_{60}$  после их приготовления имеет существенный недостаток, связанный с тем, что полимеризация происходит в основном вблизи облучаемой поверхности вследствие довольно сильного коэффициента поглощения света фуллереном. В связи с этим недавно нами был предложен новый метод, в котором облучение пленки УФ светом происходит во время ее напыления в вакуумной камере [20]. В качестве источника света использовалась ртутная лампа мощностью 1000 Вт. Поскольку все пленки фуллерена примерно одинаковой толщины (0,5 мкм), необходимая доза светового облучения, получаемого пленкой, варьировалась скоростью напыления. Так были получены пленки с 45, 85 и 95% степе-

нию полимеризации, которая контролировалась по интегральной интенсивности рамановской линии на частоте  $1468\text{ см}^{-1}$  ( $A_g(2)$ -мода). При этом спектры нормировались по интегральной интенсивности полосы на частоте  $1424\text{ см}^{-1}$  ( $H_g(7)$ -мода), которая характерна как для неполимеризованного, так и для фотополимеризованного  $C_{60}$ , и практически не зависит от степени полимеризации [20].

Резонансные рамановские спектры возбуждались аргоновым лазером мощностью 125 мВт (Lexel 95, USA) на длинах волн 488 и 514,5 нм. Максимальная мощность лазера не превышала 125 мВт. Луч лазера фокусировался в пятно размером  $\sim 0,1 \times 0,3$  мм. Перегрев в лазерном пятне оценивался по соотношению интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент линии  $272\text{ см}^{-1}$  ( $H_g(1)$ -мода) при 105 К. Оценки показали, что максимальный перегрев не превышал 25 К. Рассеянный свет от образца анализировался двойным монохроматором ДФС-52 и регистрировался охлаждаемым CCD детектором [24]. Спектральные исследования проводились в оптическом криостате, в котором образец находился в парах гелия при температуре 5 К. Максимальное спектральное разрешение в проводимых исследованиях составляло  $0,4\text{ см}^{-1}$  при использовании лазера с длиной волны возбуждения 514,5 нм (диапазон  $1500\text{ см}^{-1}$ ).

### 3. Экспериментальные результаты

Спектры рамановского рассеяния света неполимеризованной пленки фуллерена исследовались в области частот  $250\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ , включающей в себя все внутримолекулярные колебания фуллерена. На рис. 1 и 2 представлены участки рамановского спектра неполимеризованной пленки, содержащие все  $A_g$  и  $H_g$  колебательные переходы:  $H_g(1)$ ,  $H_g(2)$ ,  $A_g(1)$ ,  $H_g(3)$  (рис. 1) и  $H_g(4)$ ,  $H_g(5)$ ,  $H_g(6)$  (рис. 2). Отметим, что эти линии достоверно идентифицированы [5]. На рис. 3 приведен участок спектра ( $1400\text{--}1580\text{ см}^{-1}$ ), содержащий дополнительные линии, соответствующие модам  $H_g(7)$ ,  $A_g(2)$ ,  $H_g(8)$ . Стрелками обозначены дополнительные линии, которые не наблюдались ранее [6]. Спектры получены с использованием двух длин волн  $Ag^+$  лазера (488 и 514,5 нм), что позволило исключить влияние паразитных (плазменных) лазерных линий. При резонансном рамановском рассеянии наблюдается зависимость соотношения интенсивностей линий от длины волны возбуждения, это позволяет в некоторых случаях более уверенно выделять слабые пики. Отметим, что показанные на рис. 1–3 фрагменты спектров, полученные при одной длине волны возбуждения, приведены с сохранением их относительных интенсивностей.

Для полосы, соответствующей моде  $A_g(2)$  с пиком на частоте  $1468\text{ см}^{-1}$ , наблюдается асимметрия в высокочастотной области, прослеживаемая при возбужде-

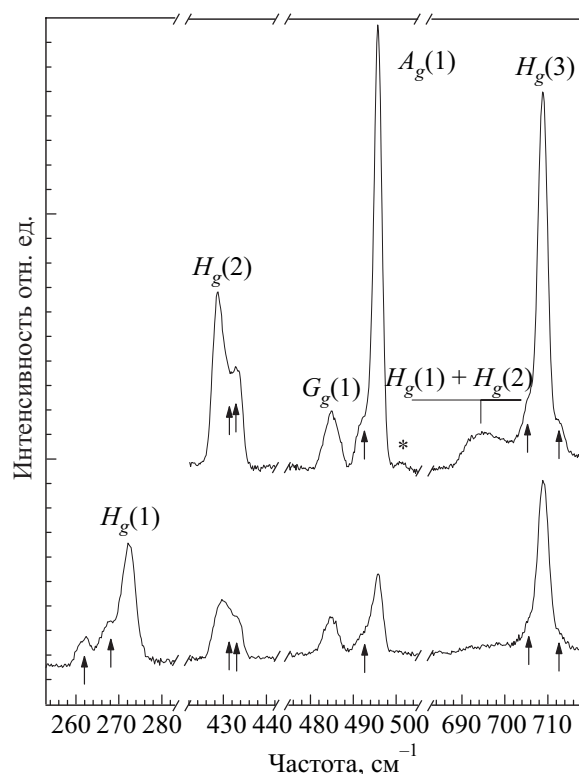


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния неполимеризованной пленки фуллерена на кремниевой подложке при 5 К в области мод  $A_g(1)$  и  $H_g(1\text{--}3)$ . На рис. 1–3 возбуждение  $Ag^+$  лазером с длиной волны 488 нм (нижние спектры) и 514,5 нм (верхние спектры), спектральное разрешение составляло  $3\text{ см}^{-1}$  и  $2,6\text{ см}^{-1}$  соответственно. Здесь и на последующих рисунках (\*) отмечены линии свечения разряда плазмы лазера. Стрелками обозначены дополнительные линии в области колебательных мод, обсуждаемые в статье.

нию двумя длинами волн. Для этой, самой интенсивной, линии спектра фуллерена приведены измерения (рис. 4(б)) с более высоким спектральным разрешением ( $0,4\text{ см}^{-1}$ ) ( $\lambda_{exc} = 514,5\text{ нм}$ ). Отметим, что даже при низких температурах не удается достичь спектрального разрешения компонент, соответствующих фононам, связанным с  $A_g(2)$ -модой свободной молекулы  $C_{60}$ . Результаты аппроксимации спектров рассеяния суммой лоренцианов в области  $A_g(2)$ -моды показаны на рис. 4(а),(б). Видно, что кроме основной линии  $1468,2\text{ см}^{-1}$  в спектре присутствует компонента на частоте  $1470,0\text{ см}^{-1}$ .

На рис. 4(в),(г),(д),(е) показаны примеры аппроксимации спектров в диапазонах частот  $H_g(2)$ - и  $H_g(7)$ -мод молекулы  $C_{60}$  при возбуждении двумя длинами волн  $Ag^+$  лазера. Частоты линий, полученных в результате аппроксимации, приведены в табл. 1 в сравнении с литературными данными. Звездочками отмечены моды, вблизи частот которых в цитируемых работах ранее наблюдались дополнительные пики без указания их точного частотного положения.

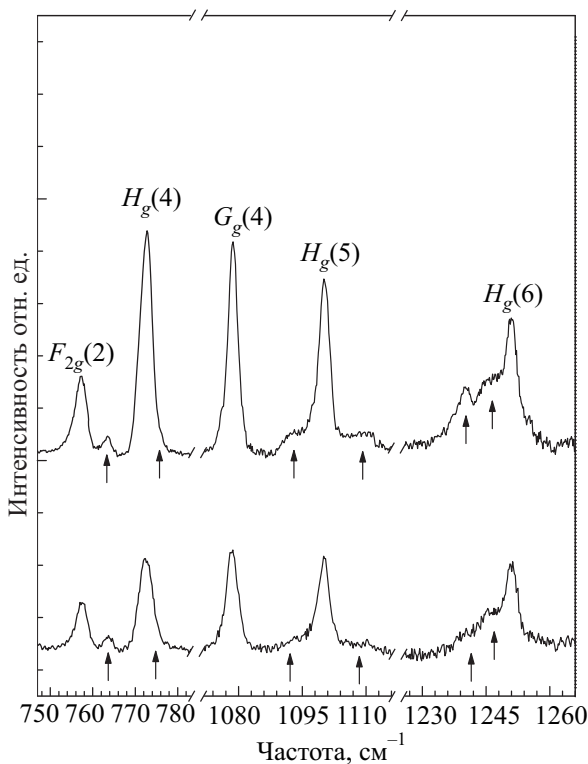


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния неполимеризованной пленки фуллерена на кремниевой подложке при 5 К в области  $H_g(4-6)$ -мод. Стрелками обозначены дополнительные линии в области колебательных мод, обсуждаемые в статье.

На рис. 5 приведены спектры рамановского рассеяния для неполимеризованной и фотополимеризованных пленок с различной степенью полимеризации (~45, ~85, ~95%) в диапазоне 1380–1590  $\text{cm}^{-1}$ . Стрелками обозначены линии, характерные для фотополимеризованного  $C_{60}$  [20]. Как следует из рисунка, по мере уменьшения степени фотополимеризации интенсивность линий фотополимеризованного  $C_{60}$  уменьшается, а интенсивность линий неполимеризованного  $C_{60}$  ослабевает при полимеризации. Кроме того, в зависимости от степени полимеризации линия, соответствующая  $A_g(2)$ -моду неполимеризованного фуллерена, смещается в высокочастотную область (рис. 6). Величина этого смещения возрастает с ростом степени полимеризации, достигая ~2,8  $\text{cm}^{-1}$  при максимальном ее значении (~95%). Значения полученных частот для пленок с разной степенью полимеризации в диапазоне частот 1390–1490  $\text{cm}^{-1}$  приведены в табл. 2 в сравнении с данными других авторов.

#### 4. Обсуждение

##### 4.1. Анализ спектров рамановского рассеяния неполимеризованной пленки $C_{60}$

Согласно теоретико-групповому анализу [11], колебательный спектр свободной молекулы  $C_{60}$  содержит 46 колебательных мод:

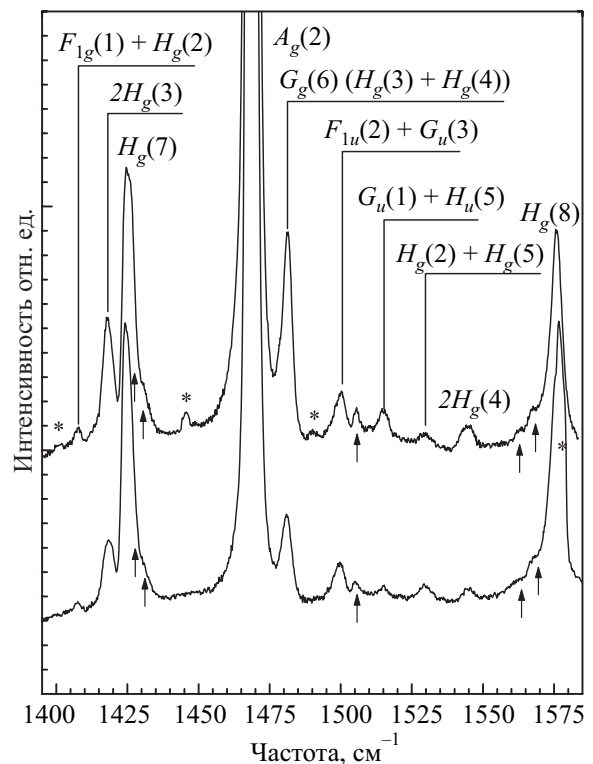


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния неполимеризованной пленки фуллерена на кремниевой подложке при 5 К в области  $A_g(2)$ - и  $H_g(7-8)$ -мод. Стрелками обозначены дополнительные линии в области этих колебательных мод.

$$2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u.$$

В спектре рамановского рассеяния активны  $2A_g + 8H_g$  колебательные моды, а в спектрах инфракрасного поглощения —  $4F_{1u}$ -моды. При помещении свободной молекулы  $C_{60}$  в кристаллическое поле с кубической симметрией  $T_h$  в спектре рассеяния становятся активными моды  $F_{1g}$ ,  $F_{2g}$  и  $G_g$  и снимается вырождение с четырех- и пятикратно вырожденных мод  $G_g$  и  $H_g$  (табл. 3 [11]). При переходе в низкотемпературную фазу (ниже 250 К) симметрия изменяется от  $T_h^5$  к  $T_h^6$  и объем примитивной ячейки учетверяется. При этом, как видно в табл. 3, в результате мультипликации примитивной ячейки появляются дополнительные колебательные моды. Расщепление линий в спектре, появляющееся из-за наличия в примитивной ячейке более чем одной молекулы фуллерена, далее будем называть давидовским расщеплением. Считается, что расщепление, связанное с кристаллическим полем и появлением давидовских компонент в фуллерене, невелико [11], поэтому большинство авторов при интерпретации спектров фуллерена для идентификации колебательных мод используют их обозначения для свободной молекулы  $C_{60}$ :  $H_g$ ,  $G_g$ ,  $F_{1g}$ ,  $F_{2g}$  и т.д.

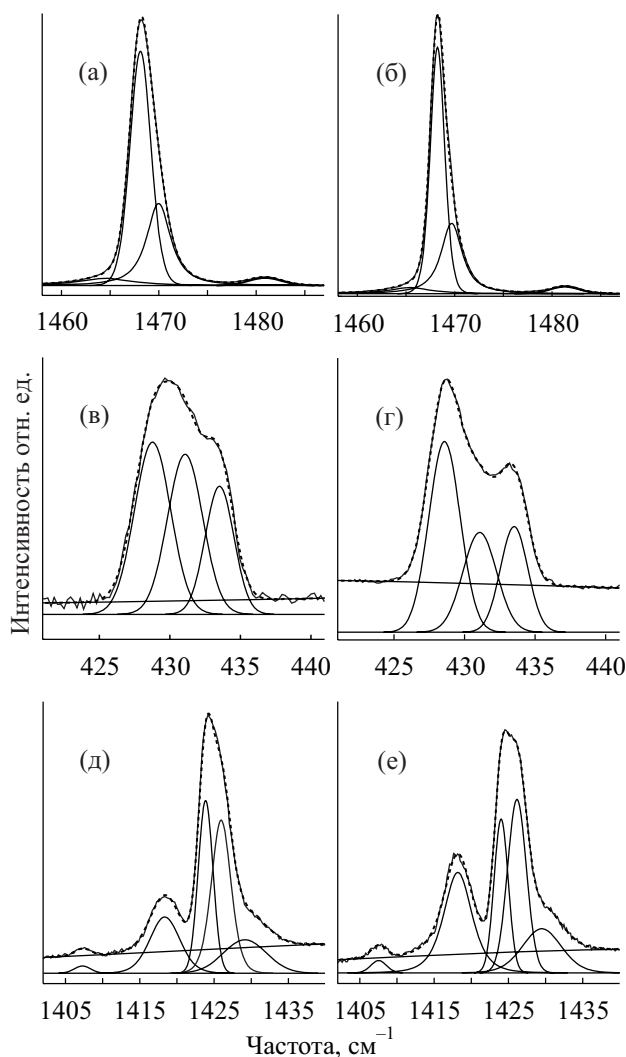


Рис. 4. Примеры аппроксимации суммой лоренцианов спектров рамановского рассеяния неполимеризованной пленки фуллерена на кремниевой подложке при 5 К в области мод  $A_g(2)$  (а, б),  $H_g(2)$  (в, г),  $H_g(7)$  (д, е). Спектры получены при возбуждении  $Ag^+$  лазером с длиной волны 488 нм, спектральное разрешение  $3\text{ см}^{-1}$  (а, в, д), и  $514,5\text{ нм}$ , спектральное разрешение  $0,4\text{ см}^{-1}$  (б), спектральное разрешение  $2,6\text{ см}^{-1}$  (г, е).

Как известно из литературных данных [5,6], кроме рамановского спектра первого порядка в пленках и монокристаллах фуллерена наблюдается большое количество линий спектра второго порядка, которые по интенсивности превосходят слабые линии спектра первого порядка. Как было показано в работе [6], в отличие от монокристаллов, в пленках, состоящих их отдельных кристаллитов, за счет нарушения трансляционной инвариантности на границах кристаллитов и на дефектах в спектрах рассеяния может проявляться ряд слабых ИК линий. Все это приводит к неоднозначности в интерпретации слабых по интенсивности линий спектра фуллерена. Наша попытка разделить спектры первого и второго порядков, анализируя ширину (на половине высоты) линий  $\Delta\Gamma$ , применяя низкие температуры и вы-

сокое спектральное разрешение, не привела к желательным результатам. Это связано с тем, что слабые по интенсивности линии, которые соответствуют модам  $F_{1g}$ ,  $F_{2g}$  и  $G_g$ , запрещенные в рассеянии для свободной молекулы  $C_{60}$ , даже при низкой температуре довольно широкие и соизмеримы по  $\Delta\Gamma$  с линиями, отвечающими двухчастичным процессам. Скорее всего, это уширение связано с присутствием в контуре полосы нескольких линий, соответствующих нескольким колебательным модам в низкотемпературной фазе (см. табл. 3).

В настоящей работе мы ограничились анализом формы основных десяти полос фуллерена, которые приведены на рис. 1–3.

4.1.1. Спектральный диапазон  $250\text{--}720\text{ см}^{-1}$ . На рис. 1 в полосе, соответствующей нижней по энергии из мод  $H_g$  (область  $270\text{ см}^{-1}$ ), четко видны три пика. Аналогичная структура этой полосы наблюдалась ранее [7]. Хотя в работе [7] не приводятся значения частот линий, но из обсуждения следует, что нижайшая из них по частоте является давидовской компонентой, а центральная линия связана с расщеплением моды  $H_g$  на  $E_g + T_g$  в кристаллическом поле с симметрией  $T_h$ . Также наблюдалось расщепление моды  $A_g(1)$  на две компоненты, обусловленное появлением  $T_g$ -компоненты в низкотемпературной фазе [7] (табл. 3). Полосы на частотах  $1425\text{ см}^{-1}$  ( $H_g(7)$ -мода) и  $1575\text{ см}^{-1}$  ( $H_g(8)$ -мода) имеют сложную форму, которую авторы связывают с присутствием дополнительных линий в низкотемпературной фазе, но значение частот отдельных компонент не приводят.

О такой же структуре полосы, соответствующей моде  $H_g(1)$ , сообщается и в работе [8]. Авторы [8] интерпретируют полосу, соответствующую моде  $H_g(2)$ , как двойную и наблюдают дополнительную линию в области частот моды  $H_g(7)$  (табл. 1). Появление дополнительных линий с пиками на частотах  $1455\text{ см}^{-1}$  и  $1461\text{ см}^{-1}$  вблизи линии на частоте  $1469\text{ см}^{-1}$ , характерной для моды  $A_g(1)$ , а также линии на частоте  $1566\text{ см}^{-1}$ , расположенной вблизи линии на  $1575\text{ см}^{-1}$  и обусловленной модой  $H_g(8)$  [8], по всей видимости, связано с частичной фотополимеризацией образца. Отметим, что основное внимание в работе [8] уделялось сравнению 10 основных мод монокристалла  $C_{60}$  и TDAE- $C_{60}$  без обсуждения или анализа сложной формы некоторых полос.

Поиск расщепления полос фуллерена при низкой температуре проводился в работе [9]. Обнаружена тонкая структура линий, соответствующих модам  $H_g(1)$ ,  $G_g(1)$ ,  $H_g(4)$  и  $A_g(2)$  (табл. 1). В отличие от нашей работы и работ [7,8], для полосы, связанной с модой  $H_g(1)$ , авторам удалось выделить четвертую, более высокочастотную компоненту на частоте  $273,9\text{ см}^{-1}$ , которая, так же, как и самая низкочастотная компонента на  $260,9\text{ см}^{-1}$ , исчезает при температуре выше 260 К [9]. Эти линии появляются в низкотемпературной фазе, а

Таблица 1. Частоты рамановских линий  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$  в области  $A_g(1,2)$  и  $H_g(1-8)$  колебательных мод свободной молекулы  $C_{60}$  для неполимеризованной фуллереновой пленки, полученные при  $\lambda_{\text{exc}} = 488$  и  $\lambda_{\text{exc}} = 514,5$  нм (в третьей колонке для настоящей работы приведены средние значения частот  $\bar{\nu}$  для двух длин волн возбуждения). Для сравнения в таблице приведены частоты линий, полученные другими авторами.

Ссылки Симметрия	[6]		[7]	[8]	[9]	Настоящая работа, 5 К			
	20 К	40 К	40 К	10 К	2 К	$\lambda_{\text{exc}} = 488$ нм	$\lambda_{\text{exc}} = 514,5$ нм	$\bar{\nu}$ , $\text{см}^{-1}$	
$H_g(1)$	273,0	272	273*	262	260,9	261,8		261,8	
				266	266,3	267,5		267,5	
				272	272,3	272,3		272,3	
					273,9			272,3	
$H_g(2)$	432,5	433	433	428		428,8	428,6	428,7	
						431,1	431,1	431,1	
						433,5	433,5	433,5	
$A_g(1)$	497,5	496	496	493		493,2	492,6	492,9	
						495,8	495,8	495,8	
$H_g(3)$	711,0	709	707	709		705,8	705,6	705,7	
						708,9	708,9	708,9	
						711,5	712,6	712,1	
$H_g(4)$	775,0	772	772	773	774*	772,5	772,5	772,5	
$H_g(5)$	1101,0	1099		1101		1095,3	1094,9	1095,1	
						1100,1	1100,2	1100,2	
						1109,4	1108,7	1109,0	
$H_g(6)$	1251,0	1252		1246		1239,8	1239,6	1239,7	
						1245,7	1246,0	1245,9	
						1251,0	1251,0	1251,0	
$H_g(7)$	1426,5	1425	1425*	1424		1424,0	1424,3	1424,2	
						1426,1	1426,5	1426,3	
						1429,3	1429,8	1429,6	
$A_g(2)$	1470,0	1468	1467	1469*	1468,6	1468,2	1468,2	1468,2	
					1470,8	1470,1	1469,9	1470,0	
$H_g(8)$	1577,5	1575	1575*	1575*		1561,4	1562,2	1561,8	
							1568,7	1568,5	1568,6
							1575,6	1575,8	1575,7

Примечание:\* — моды, вблизи частот которых ранее наблюдались дополнительные пики без указания точного частотного положения.

линии 272,3 и 266,3  $\text{см}^{-1}$  обусловлены расщеплением  $H_g$ -моды на  $E_g$  и  $T_g$  в кристаллическом поле. Для  $G_g(1)$ - и  $H_g(4)$ -мод при низких температурах авторы работы [9] наблюдали структурированные полосы сложной формы, однако число компонент и их частоты не приводятся. Для наиболее интенсивной линии спектра ( $A_g(2)$ -мода) при 2 К в микрокристалле, содержащем малую примесь  $^{13}\text{C}$ , на частоте 1470,8  $\text{см}^{-1}$  была обнаружена дополнительная компонента малой интенсивности.

В нашем эксперименте полоса, соответствующая  $H_g(2)$ -моде, состоит из трех компонент (рис. 1, 4(в), 4(г), табл. 1). Явного расщепления полосы, обусловленной  $G_g(1)$ -модой, не наблюдается, но  $\Delta\Gamma$  линии больше, чем у линий, соответствующих модам  $A_g(1)$  и  $H_g(3-5)$ , что указывает на присутствие в контуре нескольких компонент (особенно это заметно на верхнем спектре на рис. 1). Плечо с низкочастотной стороны полосы, соответствующей  $A_g(1)$ -моде, указывает на

присутствие при низких температурах дополнительной компоненты, связанной с давидовским расщеплением (табл. 1, 3). В области частот, которая соответствует  $H_g(3)$ -моде, наблюдается полоса, обязанная колебательной моде  $H_g(1) + H_g(2)$ . Эта полоса обусловлена двухчастичным процессом, с характерной  $\Delta\Gamma$  для спектра второго порядка, а по обе стороны от линии  $H_g(3)$  четко видны две слабые дополнительные линии, давидовские компоненты.

4.1.2. *Спектральный диапазон 720–1260  $\text{см}^{-1}$ .* Для полосы, соответствующей  $H_g(4)$ -моде (рис. 2), расщепление не наблюдается, заметна лишь небольшая асимметрия с высокочастотной стороны. Рядом с этой полосой видны еще две линии. Линия, расположенная на частоте 757,3  $\text{см}^{-1}$ , в обзоре [5] отнесена к  $F_{2g}(2)$ -моде, которая становится разрешенной в кристаллической структуре. По мнению авторов работ [6,12], эта линия относится к спектру второго порядка  $H_g(1) + G_g(1)$ .

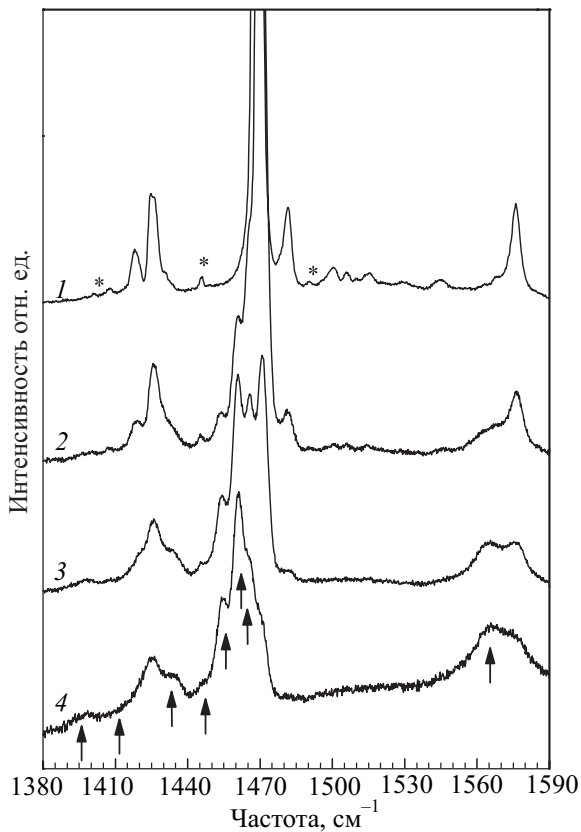


Рис. 5. Спектры рамановского рассеяния неполимеризованной (1) и фотополимеризованных (с 45% (2), 85% (3) и 95% (4) степенью полимеризации) пленок фуллерена на кремниевой подложке при 5 К. Спектры получены при возбуждении Ag<sup>+</sup> лазером (λ<sub>exc</sub> = 514,5 нм). Спектральное разрешение 2,6 см<sup>-1</sup>. Стрелками отмечены линии, соответствующие C<sub>60</sub> фотополимеру. (\*) — линии свечения разряда плазмы лазера.

Однако, принимая во внимание большое значение ΔΓ и сложную структуру мод H<sub>g</sub>(1) и G<sub>g</sub>(1) (рис. 1), становится ясно, что данная узкая линия не может относиться к спектру второго порядка и, по всей видимости, соответствует F<sub>2g</sub>(2)-моду. Вторая линия в этом диапазоне с частотой 763,6 см<sup>-1</sup> в работах по рассеянию не

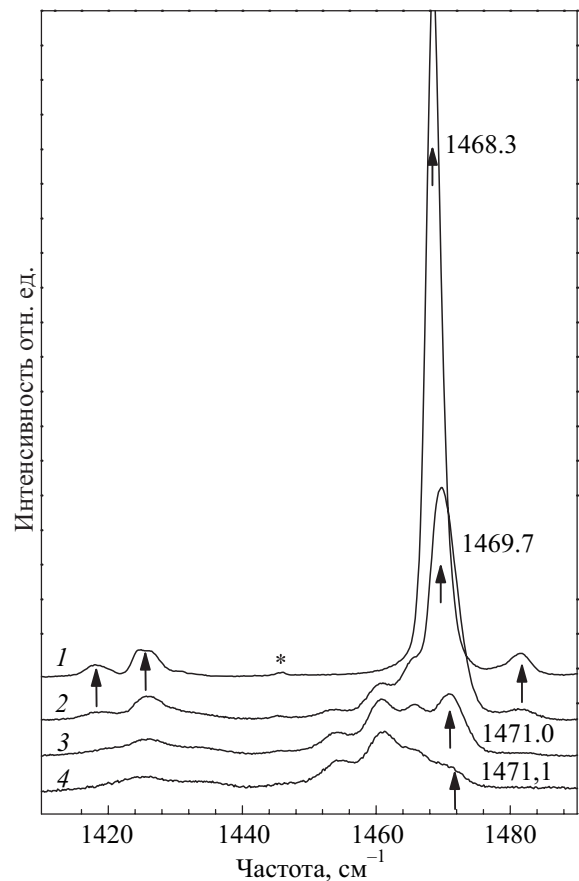


Рис. 6. Спектры рамановского рассеяния неполимеризованной (1) и фотополимеризованных (с 45% (2), 85% (3) и 95% (4) степенью полимеризации) пленок фуллерена на кремниевой подложке при 5 К. Спектры получены при возбуждении Ag<sup>+</sup> лазером (λ<sub>exc</sub> = 514,5 нм). Спектральное разрешение 2,6 см<sup>-1</sup>. Стрелками отмечены линии, соответствующие неполимеризованному C<sub>60</sub>. (\*) — линии свечения разряда плазмы лазера.

наблюдалась. Отметим, что подобная полоса появляется в спектре монокристалла фуллерена при 20 К [10]. Согласно работе [5], линия с частотой 764 см<sup>-1</sup> соответствует G<sub>u</sub>(2)-моду. Она наблюдалась в ИК спектрах [12], однако была отнесена к F<sub>2g</sub>(2) рамановской моде.

Таблица 2. Частоты рамановских линий ν, см<sup>-1</sup> в области A<sub>g</sub>(2)-моды для неполимеризованной и фотополимеризованных (с 45, 85 и 95% степенью полимеризации) пленок фуллерена на кремниевой подложке при 5 К (возбуждение Ag<sup>+</sup> лазером с длиной волны 514,5 нм).

[15] 300 К	[19] 300 К	[20] 300 К	Степень полимеризации (Настоящая работа, 5 К)			
			95%	85%	45%	0%
1396		1393,5	1397,2	1397,2	~1397	1425,5
		1408,0	1411,0	1410,8	~1411	
1424		1423,6	1425,5	1426,0	1426,0	
1434	1434,2	1433,9	1435,4	1434,7	~1434	
1446	1446,3	1444,9	1447,2	1446,9	~1446,5	
1453	1454,0	1452,8	1454,3	1453,9	1453,6	
1460	1460,5	1460,1	1460,8	1460,7	1460,8	
	1464,6		1466,0	1465,7	1465,3	
	1469,6	1468,4	1471,1	1471,0	1469,7	1468,3

Таблица 3. Корреляционная таблица для колебательных мод молекулы  $C_{60}$ , активных в рамановском рассеянии света [11].

$I_h$	$T_h^5 (z = 1)$	$T_h^6 (z = 4)$ (при $T < T_C \sim 249$ К)
$2A_g$	$2A_g$	$2A_g + 2T_g$
$3F_{1g}$	$3T_g$	$3T_g + 3(A_g + E_g + 2T_g)$
$4F_{2g}$	$4T_g$	$4T_g + 4(A_g + E_g + 2T_g)$
$6G_g$	$6A_g + 6T_g$	$6(A_g + T_g) + 6(A_g + E_g + 3T_g)$
$8H_g$	$8E_g + 8T_g$	$8(E_g + T_g) + 8(A_g + E_g + 4T_g)$

Отметим, что в работе [13] по изучению ИК спектров на пленках линия с такой частотой не наблюдается. Кроме того, интенсивности линий ( $526, 576, 1183, 1429 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующих  $F_{1u}$ -колебаниям и разрешенных для свободной молекулы  $C_{60}$ , намного превышают интенсивность остальных линий ИК спектра [13]. Как показано в работе [6], при проявлении ИК мод в рамановских спектрах пленок  $C_{60}$ , наиболее интенсивными являются линии, соответствующие  $F_{1u}$ -колебаниям. В наблюдаемых нами спектрах видны очень слабые линии на частотах  $528, 579, 1186$  и  $1429,6 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть следствием проявления  $F_{1u}$ -колебаний, но остальные ИК моды не наблюдаются из-за их малой интенсивности. Таким образом, узкая линия с частотой  $763,6 \text{ см}^{-1}$  относится к рамановскому спектру первого порядка и, возможно, является давидовской компонентой, происходящей от  $H_g(4)$ - или  $F_{2g}(2)$ -мод.

Линия с частотой  $1078,6 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2) в работе [5] отнесена к  $G_g(4)$ -моду, в работе [12] — к  $G_{u}(4)$ -моду, а в работе [6] — к двухчастичному возбуждению  $H_g(1) + G_g(3)$ . Мы считаем, что высокая интенсивность и малое значение  $\Delta\Gamma$  (рис. 2) этой линии однозначно указывают на отнесение ее к рамановскому спектру первого порядка.

Для полос, связанных с  $H_g(5)$ - и  $H_g(6)$ -модами (рис. 2), наблюдается сложная структура. Отметим, что дополнительные линии (указанные на рисунке стрелками) довольно широкие, хотя, как следует из литературы, в этой области частот двухчастичные возбуждения не наблюдаются. Такая форма полосы и большое значение  $\Delta\Gamma$  этих полос могут быть связаны с присутствием большего числа спектрально неразрешенных линий, так как кроме расщепления в кристаллическом поле на  $E_g$ - и  $T_g$ -моды в низкотемпературной фазе у каждой из  $H_g$ -мод может появиться еще 6 спутников, связанных с давидовским расщеплением ( $A_g + E_g + 4T_g$ , табл. 3).

4.1.3. Спектральный диапазон  $1400\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$ . Полоса, соответствующая моде  $H_g(7)$ , как уже отмечено ранее, имеет сложную форму (рис. 3, рис. 4(д), рис. 4(е)). С низкочастотной ее стороны наблюдается две линии на частотах  $1407,4 \text{ см}^{-1}$  и  $1418,3 \text{ см}^{-1}$ , которые ранее в работе [6] были отнесены к спектру второго порядка и являются комбинациями  $F_{1g}(2) + H_g(2)$  и  $2H_g(3)$  соответственно. Значение частоты линии  $1418,3 \text{ см}^{-1}$  хо-

рошо совпадает с удвоенной частотой линии  $708,9 \text{ см}^{-1}$  и имеет большее значение  $\Delta\Gamma$ , чем линия, соответствующая  $H_g(3)$ -моду. Ее интенсивность (рис. 3) коррелирует с интенсивностью линии  $708,9 \text{ см}^{-1}$  при изменении длины волны возбуждения (рис. 1). Поэтому отнесение линии  $1418,3 \text{ см}^{-1}$  к спектру второго порядка не вызывает сомнений. Что касается линии  $1407,4 \text{ см}^{-1}$ , на наш взгляд, интерпретировать ее как следствие двухчастичного процесса, возможно, ошибочно, поскольку она базируется только на совпадении комбинаций частот. Речь идет о том, что  $\Delta\Gamma$  этой линии близка к аппаратной функции (рис. 4(д), рис. 4(е)), поэтому она не может быть связана с двухчастичными процессами. К тому же исходная полоса, обязанная  $H_g(2)$ -моду, достаточно широкая (рис. 1). Таким образом, линия с частотой  $1407,4 \text{ см}^{-1}$  относится к спектру первого порядка и, скорее всего, обязана давидовской компоненте  $H_g(7)$ -моды.

Полоса, соответствующая  $H_g(7)$ -моду, как видно из спектров (рис. 3) и анализа ее формы (рис. 4(д), рис. 4(е)), состоит из двух компонент. Исходя из их примерно одинаковой интенсивности можно предположить, что они обусловлены расщеплением  $H_g$ -моды свободной молекулы  $C_{60}$  на  $E_g$ - и  $T_g$ -моды в кристаллическом поле. В пользу этого указывает тот факт, что дополнительные линии, которые появляются в низкотемпературной фазе вследствие мультипликации ячейки, как правило, значительно слабее основных и, следовательно, не имеют отношения к данному случаю. С высокочастотной стороны от полосы, соответствующей моде  $H_g(7)$ , нами была выявлена широкая полоса на частоте  $1429,6 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть следствием проявления разрешенной в ИК спектрах  $F_{1u}(4)$ -моды с частотой  $1429 \text{ см}^{-1}$  [13]. Большое значение  $\Delta\Gamma$  этой дополнительной линии может быть обусловлено тем, что ИК линия в низкотемпературной фазе может содержать несколько компонент. Кроме того, в контуре этой полосы может присутствовать и рамановская линия, которая обязана давидовской компоненте моды  $H_g(7)$ .

Полоса, соответствующая  $A_g(2)$ -моду, аппроксимируется суммой двух лоренцианов, как это показано на рис. 4(а),(б) для двух длин волн возбуждения. Частота интенсивной линии  $\nu$  равна  $1468,2 \text{ см}^{-1}$  и совпадает с литературными данными (табл. 1), а частота дополнительной, давидовской  $T_g$ -компоненты имеет значение  $1470,0 \text{ см}^{-1}$  и по частотному положению совпадает с ранее наблюдаемой линией [9].

С низкочастотной стороны линии, соответствующей  $H_g(8)$ -моду, нам удалось выделить две дополнительные линии с частотами  $1561,2$  и  $1568,6 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, табл. 1). В ряде работ по исследованию ИК спектров поглощения фуллерена в этой области наблюдается слабая по интенсивности линия с частотой  $1567 \text{ см}^{-1}$  [5,12] либо  $1571 \text{ см}^{-1}$  [13]. Интенсивность этой линии в спектрах поглощения более чем на порядок слабее интенсивно-



сти линии  $1429\text{ см}^{-1}$ , которая проявляется и в рамановских спектрах. Отметим, что интенсивность этой линии весьма мала (рис. 3). Таким образом, линию  $1568,6\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемую нами в спектрах, не следует соотносить с линией ИК спектра поглощения. Обе эти дополнительные линии мы связываем к давидовскими компонентами  $H_g(8)$ -моды.

В интервале частот  $1480\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  наблюдается ряд линий, различных по интенсивности и значениям  $\Delta\Gamma$  (рис. 3). Широкие линии с частотами  $1499,6$ ,  $1514,7$ ,  $1529,4$  и  $1544,6\text{ см}^{-1}$  являются следствием двухчастичных процессов, и их возможное соотнесение с колебательными модами (рис. 3) выполнено в соответствии с данными [6], на основании которых интенсивная линия с частотой  $1481,2\text{ см}^{-1}$  относится к спектру второго порядка и является комбинацией  $H_g(3) + H_g(4)$ . Однако, как отмечалось выше, для большего числа линий фуллерена их соотнесение неоднозначно. Так, согласно [5], эта линия соответствует  $G_g(6)$  колебательной моде, к которой, однако, авторы [14] относят линии на частотах  $1482$ ,  $1497$ ,  $1521\text{ см}^{-1}$ . Напротив, в работе [13]  $G_g(6)$ -моду связывают с линией  $1524,5\text{ см}^{-1}$ , а в работе [12] — с линией  $1596\text{ см}^{-1}$ . Возможной причиной такого расхождения служит различный уровень теоретических расчетов колебаний молекулы  $C_{60}$ , с которыми сравнивались ИК и рамановские спектры. Поскольку  $\Delta\Gamma$  этой линии имеет небольшое значение, на наш взгляд, эту линию следует отнести к спектру первого порядка.

В этом спектральном диапазоне, кроме рассмотренных линий, мы обнаружили узкую линию на частоте  $1505,7\text{ см}^{-1}$ . Отметим, что в более ранних работах по рамановской спектроскопии пленок фуллерена эта линия нигде не обсуждалась. В ИК спектрах поглощения в работе [13] наблюдаются сверхслабые линии  $1502$  и  $1508\text{ см}^{-1}$ , а в работе [12] —  $1503$  и  $1509\text{ см}^{-1}$ , которые в рамановском спектре не должны проявляться. В этом спектральном диапазоне ранее наблюдалась линия в спектре монокристалла фуллерена при  $20\text{ К}$  [10], а также сложная структура полос, соответствующих модам  $A_g(1)$ ,  $H_g(1)$ ,  $H_g(2)$ ,  $H_g(5\text{--}7)$ , но авторы не обсуждали слабые дополнительные линии вблизи этих мод, поскольку основной целью их исследования было сравнение частот и полуширин 10 основных мод фуллерена в монокристалле  $C_{60}$ , тонкой пленке  $C_{60}$  и синтезированного на основе  $C_{60}$  соединения АТОСФ (Aza-Thia Open-Cage Fullerene). Мы считаем, что, скорее всего, линия  $1505,7\text{ см}^{-1}$  относится к рамановскому спектру первого порядка и соответствует давидовской компоненте  $G_g(6)$ -моды. При этом мы не исключаем, что эта линия связана и с самой  $G_g(6)$ -модой. Однако в этом случае возникают сложности с отнесением линии  $1481,2\text{ см}^{-1}$ , так как ближайшие по частоте моды  $F_{1g}(3)$  и  $F_{2g}(4)$  находятся в области  $\sim 1290$  и  $\sim 1395\text{ см}^{-1}$  соответственно [5,14].

Отметим, что все ранее наблюдаемые дополнительные линии проявились только в спектре монокристал-

лов [7–10] (табл. 1). В работе [10] показано, что в изучаемых пленках фуллерена, как правило, вследствие неоднородного уширения линий наблюдать структуру линий сложно, даже используя приборы с высоким спектральным разрешением. Обнаружение нами в спектре пленок фуллерена при низкой температуре расщепления практически для всех основных линий молекулы  $C_{60}$  ( $2A_g + 8H_g$ ) указывает на высокое качество кристаллитов в этих пленках. Отметим, что наблюдаемое давидовское расщепление оказалось не столь малым, как предполагалось ранее [11]. Так, для линий, соответствующих модам  $H_g(1)$ ,  $H_g(5)$ ,  $H_g(6)$ ,  $H_g(8)$ , оно колеблется от  $\sim 9$  до  $\sim 14\text{ см}^{-1}$ , а для  $H_g(7)$  и  $G_g(6)$ , возможно, достигает  $20\text{ см}^{-1}$ .

#### 4.2. Анализ спектров рамановского рассеяния фотополимеризованных пленок фуллерена

На основе анализа спектров фотополимеризованных пленок  $C_{60}$  с различной степенью полимеризации ( $\sim 45$ ,  $\sim 85$  и  $\sim 95\%$ ) нами прослежена эволюция линий фуллерена, расположенных вблизи наиболее интенсивной линии, соответствующей  $A_g(2)$ -моды, при варьировании степени полимеризации. Как отмечалось ранее [4,20], интенсивность линий, соответствующих фотополимерам  $C_{60}$  (указаны стрелками на рис. 5), при уменьшении степени полимеризации уменьшается, а линий, характеризующих мономеры, растет. Отметим, что степень полимеризации пленки определялась по отношению площадей рамановской линии на частоте  $1468\text{ см}^{-1}$  ( $A_g(2)$  колебательная мода) к суммарной площади дополнительных полос, которые появляются в спектре при фотополимеризации.

Рамановский спектр пленки с  $\sim 45\%$  степенью полимеризации носит сложный характер, поскольку имеет значительный вклад от неполимеризованного  $C_{60}$ , который кроме основных линий содержит давидовские компоненты и большое количество довольно интенсивных линий, соответствующих двухчастичным процессам. В спектре пленки с  $\sim 85\%$  степенью полимеризации наблюдаются линии, соответствующие модам  $A_g(2)$ ,  $G_g(6)$  и  $H_g(8)$  мономера фуллерена, а при  $\sim 95\%$  степени полимеризации наблюдается только слабая линия, соответствующая  $A_g(2)$ -моды мономера. Отметим, что линии, связанные с давидовскими компонентами, исчезают в фотополимеризованном  $C_{60}$ , поскольку исчезает трансляционная инвариантность для молекул  $C_{60}$ . Интенсивность линий, соответствующих двухчастичным процессам (диапазон  $1500\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ ), при полимеризации ослабевает, и в этом диапазоне вместо них появляется широкая бесструктурная полоса (рис. 5). Это связано с тем, что все компоненты фотополимера — мономеры, димеры, линейные цепочки и т.д. — имеют свой спектр первого порядка, но смещены по частоте. Так, было показано, что частоты основных мод  $A_g(1,2)$ ,  $H_g(1\text{--}8)$  для таких образований отличаются

[15,25]. Отметим, что линия, соответствующая  $H_g(7)$ -моду неполимеризованного фуллерена ( $1425,5 \text{ см}^{-1}$ ) практически не меняет своего положения и интегральной интенсивности при увеличении степени полимеризации (табл. 2, рис. 5).

Полимерные фазы фуллерена (О, Р и Т), получаемые при высоком давлении и высокой температуре, достаточно хорошо изучены с помощью рамановской спектроскопии [15–17], в то время как в интерпретации спектра фотополимера до сих пор существует некоторая неоднозначность. Так, в работе [15] отмечается, что для фотополимера  $C_{60}$  наиболее характерна О-фаза, а в [19] фотополимер фуллерена рассматривается как набор димеров, тримеров, линейных и «ветвистых» цепочек и плоских полимеров. Наши исследования рамановских спектров при комнатной температуре показали, что в фотополимерных  $C_{60}$  пленках содержится смесь различных полимерных фаз [20].

Отметим, что аппроксимация рамановского спектра фотополимеризованного фуллерена при комнатной температуре часто выполнялась без учета димеров, поскольку линии, им соответствующие, расположены довольно близко друг от друга и спектрально разделить их довольно сложно (табл. 2). В настоящей работе, используя высокое спектральное разрешение и низкие температуры, при которых фоновые линии становятся более узкими, удалось получить спектр рассеяния фотополимеризованных пленок с достаточно четко выраженными максимумами линий в области  $A_g(2)$ -моды (рис. 5,6). Использование образцов с различной степенью полимеризации позволило проследить эволюцию этих линий в зависимости от степени полимеризации. Как видно на рис. 6, в спектре фотополимеризованной пленки присутствует линия мономера  $C_{60}$  (в неполимеризованной пленке на частоте  $1468,3 \text{ см}^{-1}$ ), которая уменьшается с ростом степени полимеризации. Соседняя линия  $1466,0 \text{ см}^{-1}$  соответствует димерам, частота колебаний которых определена ранее при 300 К как  $1462 \text{ см}^{-1}$  [17],  $1463 \text{ см}^{-1}$  [25],  $1464 \text{ см}^{-1}$  [19]. Линия с частотой  $1460,8 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям линейных цепочек [19], которые фактически являются фрагментом О-фазы. Пик на частоте  $1454,3 \text{ см}^{-1}$ , согласно [19], отнесен к «ветвистой» цепочке. По-видимому, это тримеры (с  $90^\circ$  или  $120^\circ$  относительным расположением фуллереновых шаров), которые в свою очередь могут рассматриваться как фрагменты Т- и Р-фаз соответственно. Моды, которым соответствуют полосы на  $1447,2$  и  $1435,4 \text{ см}^{-1}$ , обязаны плоским полимерам [19], или, как их называют, 2D полимерам. Присутствие в спектре фотополимера  $C_{60}$  очень слабой по интенсивности линии  $1411,0 \text{ см}^{-1}$  указывает на малый вклад Р-фазы [15,20]. Основной вклад в состав фотополимера с высокой степенью полимеризации (85–95%) вносят линейные цепочки (рис. 6), а при меньшей полимеризации (~45%) — димеры. Суммарный вклад этих двух образо-

ваний во всех полимерных пленках доминирует. Поэтому фотополимеризованный  $C_{60}$  можно рассматривать как набор мономеров, димеров и других полимерных фаз с преобладанием О-фазы.

В заключение рассмотрим положение пиков линий, соответствующих различным компонентам фотополимера, в зависимости от степени полимеризации. Линии с частотами  $1397,2$ ,  $1411,0$ , и  $1460,8 \text{ см}^{-1}$  практически не меняют свое положение, а остальные линии испытывают незначительный сдвиг (до  $0,7 \text{ см}^{-1}$ ) в низкочастотную область при уменьшении степени полимеризации (табл. 2). Для линии, соответствующей  $A_g(2)$ -моду мономера, наблюдается сдвиг частоты  $\sim 2,8 \text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область (рис. 6) с ростом степени полимеризации. Такое поведение линии, по-видимому, обусловлено различным окружением мономера в неполимеризованной и фотополимеризованной пленках.

## 5. Заключение

Для поликристаллической неполимеризованной пленки фуллерена обнаружено расщепление полос, соответствующих  $A_g$ - и  $H_g$ -модам, которое ранее наблюдалось только в монокристаллах (см. табл. 1). Это расщепление связано как с понижением симметрии свободной молекулы  $C_{60}$  в кристаллическом поле, так и с появлением дополнительных компонент в низкотемпературной фазе в результате мультипликации элементарной ячейки. Показано, что изучаемые пленки близки по своим свойствам к монокристаллам.

В рамановских спектрах фотополимеризованной пленки фуллерена, благодаря высокому спектральному разрешению и низкой температуре, отчетливо наблюдаются линии, которые соответствуют  $A_g(2)$ -колебаниям мономеров, димеров и линейных цепочек. Исследование фотополимеров с различной степенью полимеризации позволило проследить поведение частот и интенсивностей этих линий в зависимости от степени полимеризации. Показано, что в пленках с высокой степенью полимеризации (85–95%) основной вклад вносят линейные цепочки фуллеренов, а в пленке с частичной полимеризацией (~45%) преобладают димеры. В отличие от линий рамановского спектра, характерных для фотополимера, с ростом степени полимеризации обнаружен значительный (~ $2,8 \text{ см}^{-1}$ ) высокочастотный сдвиг частоты линии, соответствующей  $A_g(2)$ -моду мономера. Такой сдвиг связан с различным окружением мономера в фотополимеризованной и неполимеризованной пленках.

Авторы благодарят В.В. Еременко за постоянный интерес к работе и ценные указания. Авторы благодарны А.М. Плохотниченко за помощь в получении пленок  $C_{60}$ .

1. M. Wielopolski, A. Mateo-Alonso, and D.M. Guldi, *Functionalized Fullerene Derivatives in Organic Molecular Electronics*, in: *Handbook of Carbon Nanomaterials*, Francis D'Souza and Karl M. Kadish (eds.), World Scientific (2010), p. 667.
2. G.J. Zhao, Y.J. He, and Y.Li, *Adv. Mater.* **22**, 4355 (2010).
3. J.T.W. Yeow and N. Sinha, *Carbon Nanotube and Fullerene Sensors*, in: *Sensors Based on Nanostructured Material*, F.J. Arregui (ed.), Springer (2008), p. 326.
4. V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, V.A. Pashynska, A.Yu. Glamazda, O.M. Vovk, and A.M. Rao, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3062 (2007)
5. J. Menéndez and J.B. Page, *Vibrational Spectroscopy of C<sub>60</sub>*, ser. *Light Scattering in Solids*, vol. 8, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2000).
6. Z.-H. Dong, P. Zhou, J.M. Holden, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **48**, 2862 (1993).
7. P.H.M. van Loosdrecht, P.J.M. van Bentum, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1176 (1992).
8. K. Pokhodnia, J. Demsar, A. Omerzu, D. Mihailovic, and H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **55**, 3757 (1997).
9. P.J. Horoyski, M.L.W. Thewalt, and T.R. Anthony, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 194 (1995).
10. P.M. Rafailov, C. Thomsen, A. Bassil, K. Komatsu, and W. Bacsá, *Phys. Status Solidi B* **242**, R106 (2005).
11. G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Phys. Rev. B* **45**, 6923 (1992).
12. M.C. Martin, X. Du, J. Kwon, and L. Mihaly, *Phys. Rev. B* **50**, 173 (1994).
13. K.-A. Wang, A.M. Rao, P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **48**, 11375 (1993).
14. V. Schettino, M. Pagliai, L. Ciabini, and G. Cardini, *J. Phys. Chem. A* **105**, 11192 (2001).
15. A.M. Rao, P.C. Eklund, J.-L. Hodeau, L. Marques, and M. Nunez-Regueiro, *Phys Rev B* **55**, 4766 (1997).
16. R. Moret, P. Launois, T. Wagberg, and B. Sundqvist, *Eur. Phys. J. B* **15**, 253 (2000).
17. V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, V.M. Senyavin, R. Céolin, H. Szwarc, H. Allouchi, and V. Agafonov, *Phys. Rev. B* **61**, 11936 (2000).
18. Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, D. Eastwood, R.L. Lidberg, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **51**, 4547 (1995).
19. T. Wagberg, P. Jacobsson, and B. Sundqvist, *Phys. Rev. B* **60**, 4535 (1999).
20. V.A. Karachevtsev, P.V. Mateichenko, N.Yu. Nedbailo, A.V. Peschanskii, A.M. Plokhotnichenko, O.M. Vovk, E.N. Zubarev, and A.M. Rao, *Carbon* **42**, 2091 (2004).
21. M.V. Dobrotvorska, V.A. Karachevtsev, O.M. Vovk, and A.M. Rao, *Functional Mater.* **11**, 836 (2004).
22. S.G. Stepanian, V.A. Karachevtsev, A.M. Plokhotnichenko, L. Adamowicz, and A.M. Rao, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15769 (2006).
23. V.A. Karachevtsev, A.Yu. Glamazda, V.A. Pashinskaya, A.V. Peschanskii, A.M. Plokhotnichenko, and V.I. Fomin, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 923 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 704 (2007)].
24. V.A. Karachevtsev and A.Yu. Glamazda, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 474 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 373 (2010)].
25. A. Gromov, D. Ostrovskii, A. Lassesson, M. Jönsson, and E.E.B. Campbell, *J. Phys. Chem. B* **107**, 11290 (2003).

### Raman scattering in nonpolymerized and photopolymerized C<sub>60</sub> films at 5 K

A.V. Peschanskii, A.Yu. Glamazda, V.I. Fomin, and V.A. Karachevtsev

The Raman spectra of nonpolymerized and photopolymerized fullerene films (of various polymerization degree) have been studied at 5 K in the 250–1590 cm<sup>-1</sup> range. It is found that the Raman spectra of the nonpolymerized film display the splitting of lines corresponding to A<sub>g</sub> and H<sub>g</sub> vibrational modes of the free C<sub>60</sub> molecule which is induced by the crystal field of the low-temperature phase. As to the photopolymerized fullerene film, its Raman spectra exhibit pronounced lines corresponding to A<sub>g</sub>(2) vibrations of monomers, dimers and linear chains and this is due to high spectral resolution and low temperature. Based on the analysis of the spectra of photopolymerized films of various polymerization degrees (~45, ~85, ~95%), the spectra evolution in the region of molecular modes of fullerene was studied with varying polymerization degree. It is found that in films of high polymerization degree (~85, ~95%) dominant are polymer linear chains whereas in the film of lower polymerization degree (~45%) dominant are dimers. An increase of polymerization degree, entails a significant frequency increase (~2.8 cm<sup>-1</sup>) of A<sub>g</sub>(2) mode of the fullerene monomer, induced by changes in its environment upon the transition from nonpolymerization to photopolymerization films. Such a shift has not been observed for the lines corresponding to the fullerene photopolymer.

PACS: **78.30.-j** Infrared and Raman spectra ;  
78.66.Tr Fullerenes and related materials,  
thin films, optical properties.

Keywords: fullerene films, photopolymerization, low temperature spectroscopy, Raman spectroscopy.