

УДК 535.375

©1993

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЕ ФУЛЛЕРИТА $C_{60}$

Ю.С.Грушко, Ю.В.Ганжа, М.Ф.Ковалев, Ю.Э.Китаев,  
М.Ф.Лимонов, Т.И.Максимова, Р.А.Эварестов

Синтезированы монокристаллы фуллерита  $C_{60}$ . Исследованы и проанализированы спектры комбинационного рассеяния света этих соединений. Впервые выполнен полный теоретико-групповой анализ симметрии фононов кристаллической решетки фуллеритов высокотемпературной фазы (при  $T > 249$  К пространственная группа  $T_h^3$ ) в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна.

В 1984 г. была экспериментально обнаружена новая модификация углерода — полые нейтральные кластеры  $C_n$  с  $n \geq 60$  [1]. Позднее молекулы  $C_n$  получили название фуллеренов, а образованные из них кристаллы — фуллеритов.

В последнее время интерес к этим объектам возрастает лавинообразно. Это обусловлено целым рядом нетривиальных свойств фуллеренов и фуллеритов (см., например, обзор [2]), в частности сверхпроводимостью легированного щелочными металлами фуллерита  $M_3C_{60}$  [3].

Простейшие из фуллеренов — молекулы  $C_{60}$  — имеют своеобразную форму, напоминающую футбольный мяч. Их уникальность заключается в том, что это первые из реально существующих нейтральных молекул, обладающих осью симметрии 5-го порядка.

Как было установлено в многочисленных работах (см., например, [4–12]), молекулы  $C_{60}$  образуют кристалл, имеющий два фазовых состояния. При  $T > 249$  К наблюдается ориентационно-разупорядоченная высокотемпературная фаза с гранецентрированной кубической решеткой, в узлах которой расположены свободно вращающиеся молекулы  $C_{60}$ .

При  $T < 249$  К происходит замораживание вращений и наблюдается фазовый переход первого рода в ориентационно-упорядоченную низкотемпературную фазу с простой кубической решеткой.

При этом, если группа симметрии низкотемпературной фазы установлена на сегодняшний день достаточно уверенно —  $T_h^6 (P2_1/a3)$  [6–9], то относительно группы симметрии высокотемпературной фазы в литературе имеются довольно противоречивые результаты. Так, в работах [10–12] в качестве группы симметрии высокотемпературной фазы выбрана пространственная группа  $T_h^3 (Fm3)$ . В работах же [13,14] выбрана пространственная группа  $O_h^5 (Fm3m)$ , причем размещение атомов по позициям Уайкофа не указано.

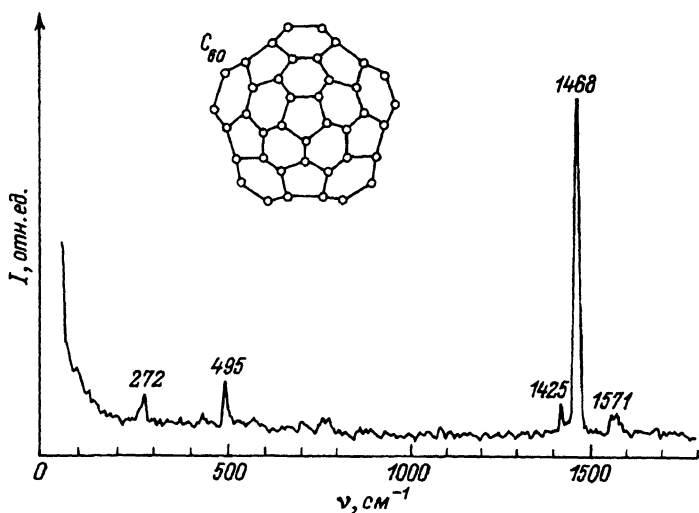


Рис. СКР фуллерита  $C_{60}$  при комнатной температуре.

Приведено также схематическое изображение молекулы фуллерена  $C_{60}$ , причем "обратная" половина молекулы повернута относительно изображенной на угол  $180^\circ$ .

Эти расхождения с выбором группы симметрии обусловлены, по-видимому, тем, что, как отмечалось в [7], ошибочное приписание высокотемпературной фазе фуллерита пространственной группы  $O_h^5$  может быть связано с микродвойникованием структуры  $T_h^3$ .

Отметим, что симметрия фононов для низкотемпературной фазы была установлена в [15], в то время как для высокотемпературной фазы подобные результаты отсутствуют, поскольку в [14] теоретико-групповой анализ был выполнен с ошибочно выбранной пространственной группой  $O_h^5$ .

Целью настоящей работы является теоретико-групповой анализ симметрии фононов в высокотемпературной фазе фуллерита  $C_{60}$ , синтез и экспериментальное исследование спектров комбинационного рассеяния света этих кристаллов.

## 1. Теоретико-групповой анализ симметрии фононов

Молекулы  $C_{60}$  представляют собой полый замкнутый углеродный кластер в форме усеченного икосаэдра, поверхность которого образуется 12 пятиугольниками и 20 шестиугольниками (см. рисунок). Эти молекулы обладают шестью осями пятого порядка, точечная группа симметрии —  $I_h$ .

При  $T > 249$  К молекулы  $C_{60}$  образуют высокотемпературную фазу фуллерита с гранецентрированной кубической решеткой. Для анализа симметрии фононов в высокотемпературной фазе мы останавливаемся на пространственной группе  $T_h^3$  ( $Fm\bar{3}$ ) (примитивная ячейка содержит одну формульную единицу), поскольку именно она приводится в большинстве экспериментальных работ [10–12], посвященных определению структуры фуллеритов. При этом 60 атомов углерода в ячейке разбивается

$T_h^3(Fm\bar{3})$		$\Gamma$ (000) $T_h$	$X$ (001) $D_{2h}$	$L$ $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ $C_{3i}$	$W$ $(10\frac{1}{2})$ $C_{2v}$
1	2	3	4	5	6
12h C1 ( $xy0$ ) $C_s$	$a'(x, y)$	$1^+, 2^+, 3^+$ $4^+, 4^-, 4^-$	$1^+, 1^+, 1^+, 2^+, 2^-, 2^-$ $3^+, 3^-, 3^-, 4^+, 4^-, 4^-$	$1^\pm, 1^\pm, 2^\pm$ $2^\pm, 3^\pm, 3^\pm$	$1, 1, 1, 1, 1, 2$ $3, 3, 3, 4, 4, 4$
	$a''(z)$	$1^-, 2^-, 3^-$ $4^+, 4^+, 4^-$	$1^-, 1^-, 1^-, 2^+, 2^+, 2^-$ $3^+, 3^+, 3^-, 4^+, 4^+, 4^-$	$1^\pm, 1^\pm, 2^\pm$ $2^\pm, 3^\pm, 3^\pm$	$1, 2, 2, 2, 2, 2$ $3, 3, 3, 4, 4, 4$
24i C2, ( $xyz$ ) C3 C1	$a(x, y, z)$	$1^\pm, 2^\pm, 3^\pm$ $4^\pm, 4^\pm, 4^\pm$	$1^\pm, 1^\pm, 1^\pm$ $2^\pm, 2^\pm, 2^\pm$ $3^\pm, 3^\pm, 3^\pm$ $4^\pm, 4^\pm, 4^\pm$	$1^\pm, 1^\pm, 1^\pm, 1^\pm$ $2^\pm, 2^\pm, 2^\pm, 2^\pm$ $3^\pm, 3^\pm, 3^\pm, 3^\pm$	$1, 1, 1, 1, 1, 1$ $2, 2, 2, 2, 2, 2$ $3, 3, 3, 3, 3, 3$ $4, 4, 4, 4, 4, 4$

на три группы: 12 атомов C1 размещаются в позициях симметрии (позициях Уайкофа)  $12h$  с координатами ( $xy0$ ) в единицах векторов трансляций удвоенной ячейки, а две независимые (не преобразующиеся друг в друга при операциях симметрии  $T_h^3$  группы по 24 атома C2 и C3 размещаются в общих позициях  $24i(xyz)$  [12]. (Обозначение позиций Уайкофа и их координаты даны в соответствии с [16]). При этом пренебрегается внутренним вращением молекулы  $C_{60}$ , учет которого требует анализа перестановочно-инверсионной симметрии [17]. Такой анализ будет выполнен нами в отдельной работе.

Исходя из приведенной структуры, в настоящей работе методом зонных представлений пространственных групп [18,19] мы определили симметрию фононов кристаллической решетки фуллеритов  $C_{60}$  в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна (ЗБ) для пространственной группы  $T_h^3$ . Насколько нам известно, ранее такой анализ не проводился. Его результаты сведены в таблицу.

В этой таблице для всех точек высокой симметрии ЗБ, указанных в названиях стб. 3-6 вместе с их координатами в единицах  $2\pi/a$ ,  $2\pi/b$ ,  $2\pi/c$  и точечными группами волнового вектора, приведены неприводимые представления (НП) пространственной группы кристалла, индуцированные теми НП локальных подгрупп (стб. 2), по которым преобразуются локальные смещения  $x, y, z$  атомов углерода. Эти атомы расположены в позициях Уайкофа, указанных в стб. 1 вместе с соответствующими локальными группами. Нумерация этих НП, описывающих симметрию нормальных колебаний решетки, такая же, как у однозначно связанных с ними НП групп волнового вектора [20].

Таблица позволяет сразу же написать колебательное представление в любой точке ЗБ. Так, например, колебательное представление в центре ЗБ имеет следующий вид:

$$\Gamma = 8\Gamma_1^+ + 8(\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+) + 22\Gamma_4^+ + 7\Gamma_1^- + 7(\Gamma_2^- + \Gamma_3^-) + 23\Gamma_4^-$$

или

$$\Gamma \doteq 8A_g + 8(^1E_g + ^2E_g) + 22F_g + 7A_u + 7(^1E_u + ^2E_u) + 23F_u.$$

Нормальные колебания с симметрией  $A_g$  и  $A_u$  являются невырожденными, а  $F_g$  и  $F_u$  — трехкратно вырожденными. Колебания, описываемые физически неприводимыми представлениями  $E_g = ^1E_g + ^2E_g$  и  $E_u = ^1E_u + ^2E_u$ , являются двукратно вырожденными, составленными из невырожденных комплексно-сопряженных пар, причем это вырождение, связанное с инверсией времени, может быть снято, например, приложением внешнего магнитного поля.

Пространственная группа кристаллической решетки фуллерита  $T_h^3$  ( $Fm\bar{3}$ ) является центросимметричной, поэтому все фундаментальные (центр ЗБ) колебания делятся на четные и нечетные относительно центра симметрии. Согласно правилу альтернативного запрета, четные оптические колебания активны только в спектрах комбинационного рассеяния (СКР), а нечетные — только в инфракрасных спектрах.

Таким образом, в СКР первого порядка активны колебания

$$\Gamma = 8A_g(xx, yy, zz) + 8E_g(xx, yy, zz) + 22F_g(xy, xz, yz).$$

Однако не все эти колебания одинаково проявляются в СКР кристаллов  $C_{60}$ . Связь между молекулами  $C_{60}$  в кристалле осуществляется силами Ван-дер-Ваальса и является значительно более слабой, чем внутримолекулярные взаимодействия. Поэтому можно предположить, что линии в спектре кристалла как целого, порожденные оптически активными внутримолекулярными колебаниями, будут значительно более интенсивными, чем линии, генетически связанные с оптически неактивными модами молекулы, либо порожденные колебаниями молекул относительно друг друга как целого. Данный подход показал свою эффективность при послойном анализе висмутовых сверхпроводников [21].

Оптически активными колебаниями молекулы  $C_{60}$  являются 2 невырожденных  $A_g$  колебания и 8 пятикратно вырожденных  $H_g$  колебаний [15]. Ограничивая эти представления группы симметрии молекулы  $I_h$  на ее подгруппе  $T_h$ , получим симметрию наиболее интенсивных колебаний кристалла  $C_{60}$  в центре ЗБ, порожденных этими внутримолекулярными колебаниями. Так, активные в  $(xx, yy, zz)$ -геометрии рассеяния внутримолекулярные колебания  $2A_g$  переходят в кристаллические  $2A_g$ -моды, а активные в  $(xx, yy, zz; xy, xz, yz)$ -геометрии внутримолекулярные колебания  $8H_g$  расщепляются на  $8(E_g + F_g)$ -моды.

Таким образом, в СКР изолированных молекул  $C_{60}$  может наблюдаться 10 линий ( $2A_g + 8H_g$ ); при переходе от молекулы к кристаллу  $C_{60}$  в случае заметного расщепления это число возрастает до  $18(2A_g + 8E_g + 8F_g)$ , а с учетом колебаний молекул относительно друг друга (слабо проявляющихся в СКР) — до  $38(8A_g + 8E_g + 22F_g)$ .

## 2. Синтез, очистка и кристаллизация

Фуллеренсодержащая сажа была получена испарением графита в дуге постоянного тока в атмосфере гелия [22]. Для этого использовался реактор из нержавеющей стали цилиндрической формы с охлаждаемыми

водой стенками. Отрицательный электрод представлял собой массивный блок пиролитического графита, а расходоуемый положительный электрод имел форму цилиндра диаметром 6 мм и длиной 200 мм. Выход фуллеренов в использованном нами реакторе имеет два максимума в зависимости от давления гелия: первый — при  $\sim 180$  Торр, второй — при  $\sim 600$  Торр, причем во втором случае отношение выходов  $C_{70}:C_{60}$  заметно выше, чем в первом. Однако производительность реактора по фуллеренам при повышении давления гелия заметно понижается за счет того, что вместо испарения начинает преобладать нарастание “шлака” на нерасходуемом электроде. Напряжение на электродах  $\sim 30$  В, а ток дуги 120 А.

Смесь фуллеренов была получена экстракцией бензолом фуллеренсодержащей сажи в аппарате Сокслета. Из горячего насыщенного раствора смеси фуллеренов в бензоле, полученного после экстракции, при его медленном охлаждении кристаллизуются смешанные кристаллы  $C_{60}/C_{70}$ , которые и были использованы для получения  $C_{60}$ . Максимальные размеры кристаллов составляли  $0.7 \times 0.5 \times 0.5$  мм.

Фуллерен  $C_{60}$  был выделен из смеси  $C_{60}/C_{70}$  методом адсорбционной колоночной хроматографии. Использовалась колонна диаметром 25 мм и длиной 900 мм. В качестве сорбента, так же как и в работе [23], использовался порошок графита. Размер частиц составлял от 15 до 250 мкм, а элюэнтom служил чистый толуол. Элюэнт подавался под давлением до 2 атм. Загрузка составляла 0.5 г смеси фуллеренов. Проба вводилась в колонну в виде насыщенного раствора в толуоле. Для элюирования  $C_{70}$  с целью регенерации колонны использовался п-ксилол.  $C_{60}$  подвергался повторной хроматографической очистке на той же колонне, причем после выхода  $C_{60}$  из колонны на расстоянии более 20 ширины на половине высоты пика  $C_{60}$  не наблюдается следов  $C_{70}$  или других фуллеренов. Окончательно чистота  $C_{60}$  контролировалась методом тонкослойной хроматографии на “силуфол” с элюэнтom 50% толуола + 50% изопропанола.

### 3. Комбинационное рассеяние света

Колебательные спектры фуллеритов  $C_{60}$  экспериментально исследовались методом комбинационного рассеяния света. СКР изучались на тройном раман-спектрометре Z-24 (DILOR) при комнатной температуре в интервале  $30\text{--}3000$   $\text{см}^{-1}$ . Спектральная щель прибора составляла  $5$   $\text{см}^{-1}$ . СКР возбуждались с помощью Ar-лазера Spectra-Physics,  $\lambda = 5145$  Å. Изучалось рассеяние света от порошка, состоящего из монокристаллов  $C_{60}$  размером до 200 мкм.

Полученные спектры приведены на рисунке. В СКР наблюдается узкая интенсивная линия на частоте  $1468$   $\text{см}^{-1}$ ; хорошо различимы также линии  $272$ ,  $495$ ,  $1425$  и  $\approx 1571$   $\text{см}^{-1}$ . В результате длительного накопления спектров удается выделить ряд еще более слабых полос, в частности, в области частот  $\approx 430$ ,  $705$  и  $770$   $\text{см}^{-1}$ . В спектральном диапазоне выше  $1600$   $\text{см}^{-1}$  никаких линий не наблюдалось.

Приведенные на рисунке СКР достаточно хорошо коррелируют со спектрами, полученными другими авторами [5,24]. Согласно предложенной в этих работах интерпретации, наблюдаемые в СКР линии соответствуют внутримолекулярным колебаниям, причем симметрию  $A_g$  имеют две наиболее интенсивные линии  $495$  и  $1468$   $\text{см}^{-1}$ , а остальные соответствуют нерасщепленным  $H_g$ -модам.

Отметим, что для СКР всевозможных углеродных материалов характерно наличие высокочастотной интенсивной линии. Так, в алмазе она имеет частоту  $1333 \text{ см}^{-1}$ , в графите —  $1580 \text{ см}^{-1}$ , в неупорядоченном угле —  $1360 \text{ см}^{-1}$  [25], а в фуллерите  $\text{C}_{60}$ , как отмечалось выше, —  $1468 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, СКР весьма чувствительны к реальной структуре различных аллотропных форм углерода, а спектроскопия комбинационного рассеяния света может оказаться эффективным методом для определения состава и тестирования фуллеритных образцов.

В настоящей работе проведены также исследования СКР  $\text{C}_{60}$  в зависимости от мощности лазерного излучения. Спектры, приведенные на рисунке, были получены при облучении образца нефокусированным лазерным лучом мощностью  $P \leq 50 \text{ мВт}$ . Однако при увеличении мощности лазера (более  $150 \text{ мВт}$ ) либо фокусировке излучения линзой (диаметр лазерного пучка при этом  $\leq 100 \text{ мкм}$ ) в СКР происходят необратимые изменения. В области двух линий фазы  $\text{C}_{60}$  —  $1425$  и  $1571 \text{ см}^{-1}$  наблюдается возгорание двух полос с максимума при  $\approx 1400$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$  и полушириной  $\approx 100 \text{ см}^{-1}$ . Появление этих широких полос может быть связано с переходом фуллерита  $\text{C}_{60}$  в другую, предположительно неупорядоченную фазу, однако окончательные выводы можно будет сделать только после проведения дополнительных исследований.

Авторы благодарят А.А.Каплянского и А.Г.Панфилова за обсуждение работы и критические замечания.

#### Список литературы

- [1] Rohlfiing E.A., Cox D.M., Kaldor A. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3322-3334.
- [2] Локтев В.М. // ФНТ. 1992. Т. 18. № 3. С. 217-237.
- [3] Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. // Nature. 1991. V. 350. P. 600-604.
- [4] Тыко Р., Dabbagh G., Fleming R.M., Haddon R.C., Makhija A.V., Zahurak S.M. // Phys. Rev. Letters. 1991. V. 67. N 14. P. 1886-1889.
- [5] Loosdrecht van P.H.M., Bentum van P.J.M., Meijer G. // Phys. Rev. Letters. 1992. V. 68. N 8. P. 1176-1179.
- [6] Lu J.P., Li X.-P., Martin R.M. // Phys. Rev. Letters. 1992. V. 68. N 10. P. 1551-1554.
- [7] Neumann D.A., Copley J.R.D., Cappeletti R.L. et al. // Phys. Rev. Letters. 1991. V. 67. N 27. P. 3808-3811.
- [8] Sachidanandam R., Harris A.B. // Phys. Rev. Letters. 1991. V. 67. N 11. P. 1467.
- [9] Harris A.B., Sachidanandam R. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. N 8. P. 4944-4957.
- [10] David W.I.F., Ibberson R.M., Matthewman J.C. et al. // Nature. 1991. V. 353. P. 147-149.
- [11] David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.J.S., Hare J.P., Prassides K. // Europhys. Letters. 1992. V. 18. N 3. P. 219-225.
- [12] Heiney P.A., Fisher J.E., McGhie A.R., Romanow W.J., Denenstein A.M., Cauley J.P., Jr., Smith III A.B. // Phys. Rev. Letters. 1991. V. 66. N 22. P. 2911-2914.
- [13] Michel K.H., Copley J.R.D., Neumann D.A. // Phys. Rev. Letters. 1992. V. 68. N 19. P. 2929-2932.
- [14] Денисов В.Н., Маврин Б.Н., Руани Ж., Замбани Р., Талиани К. // ЖЭТФ. 1991. Т. 102. № 1. С. 300-312.
- [15] Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Eklund P.C. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 12. P. 6923-6930.
- [16] International tables for crystallography. V.A. Space group symmetry/Ed. T. Hahn. Dordrecht-Boston: Reidel, 1983. 854 p.
- [17] Korolev A.A., Smirnov V.P. // Phys. Stat. Sol. (b). 1985. V. 129. N 1. P. 41-49.
- [18] Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [19] Эварестов Р.А., Смирнов В.П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 375 с.

- [20] Miller S.C., Love W.F. Tables of irreducible representations of space groups and corepresentations of magnetic space groups. Boulder (Colorado) : Pruett Press, 1967. 1095 p.
- [21] Bush A.A., Kitaev Yu.E., Limonov M.F., Markov Yu.F., Novikov A.A., Evarestov R.A. // Physica C. 1992. V. 190. P. 477-482.
- [22] Haufier R.E., Chai Y., Chibante L.P.F., Conceicao J., Changming Jin, Lai-Sheng Wang, Maruiama S., Smalley R.E. // Mater. Res. Soc. Proc. 1991. V. 206. P. 627-635.
- [23] Vassalo A.M., Palmissalo A.J., Pang L.S.K., Uilson A.M. // J. Chem. Soc.: Chem. Commun. 1991 (в печати).
- [24] Wang K.-A., Wang Y., Zhou P., Holden J.M., Ren S., Hager G.T., Ni H.F., Eklund P.C., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. N 4. P. 1955-1958.
- [25] Vidano R., Fischbach D.B. // J. Amer. Ceram. Soc. 1978. V. 61. P. 13.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
18 ноября 1992 г.

