

ных кристаллов. Ослабление механических напряжений особенно важно для индуцирования тетрагональной фазы $P4mm$, так как ожидаемая величина ее спонтанной деформации выше, чем в других индуцированных фазах $PbZrO_3$.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № NRS000).

Список литературы

- [1] Фесенко О.Е. ДАН СССР **229**, 5, 1109 (1976).
- [2] Фесенко О.Е., Колесова Р.В., Синдеев Ю.Г. ФТТ **21**, 4, 1152 (1979).
- [3] Iona F., Shirane G., Mazzi F. and Pepinsky R. Phys. Rev. **105**, 3, 849 (1957).
- [4] Fujishta H., Shiozaki Y., Ashiwa N., Sawagushi E. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 11, 3583 (1982).
- [5] Troler-McKinstry S. Thinned ferroelectric crystals and ceramics. Abstracts of the ninth International Symposium on the Applications of Ferroelectrics (ISAF). USA. Pennsylvania. University Park. the Pennsylvania State University (Aug. 7-10 1994). P. 50.
- [6] Fesenko O.E., Smotrakov V.G. Ferroelectrics **12**, 1-4, 211 (1976).

Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996

ТОНКАЯ СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© Б.С.Разбирин, А.Н.Старухин, А.В.Чугреев, Д.К.Нельсон,
Ю.С.Грушко,* С.Н.Колесник,* В.Н.Згонник,**
Л.В.Виноградова,** Л.А.Федорова**

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова
Российской академии наук,
188350 Гатчина, Россия

** Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 22 августа 1995 г.)

В работе [1] мы сообщили о наблюдении тонкой структуры оптического спектра молекул фуллерена C_{70} , помещенных в кристаллические матрицы некоторых органических кристаллов. Было показано, что узколинейчатые спектры в этих системах возникают вследствие эффекта Шпольского [2]. Однако отличием системы фуллерен-кристаллическая матрица от традиционных систем Шпольского является то обстоятельство, что молекула фуллерена в силу своих сравнительно больших размеров замещает, по-видимому, не отдельную молекулу растворителя [2], а целый фрагмент кристаллической решетки-матрицы, например элементарную ячейку, состоящую из нескольких молекул. Такой вывод можно сделать из сопоставления размеров молекулы фуллерена C_{70} (сфероида с осями $6.9 \times 7.8 \text{ \AA}$) [3] с размером элементарной ячейки кристалла-матрицы толуола, имеющего ромбическую

симметрию C_{2v}^7 с параметрами элементарной ячейки и $a = 7.3$, $b = 8.6$, $c = 9.2 \text{ \AA}$ (четыре молекулы толуола в элементарной ячейке) [4]. Можно предположить, что получение систем Шпольского возможно и в случае других разновидностей фуллеренов, в том числе для наиболее распространенного C_{60} . В настоящей работе мы сообщаем об обнаружении тонкой структуры оптического спектра матрично-изолированных молекул C_{60} и их углеводородных производных.

Известные из литературы спектры излучения и поглощения фуллерита C_{60} или его растворов в видимой области спектра состоят из широких полос, обусловленных электронно-колебательными переходами с участием возбужденных состояний молекулы [5,6]. Широкая, почти бесструктурная полоса излучения C_{60} в области $1.5\text{--}1.9\text{ eV}$ связывается с электронно-колебательными переходами из первых возбужденных синглетного S_1 и триплетного T_1 состояний молекулы в основное состояние S_0 (при этом спектр электронно-колебательных переходов $T_1\text{--}S_0$ в явном виде не известен — известен лишь суммарный спектр). Понижение температуры приводило к стеклованию растворов, но не приводило к существенному сужению полос.

Нами исследованы спектры поглощения и излучения раствора фуллерена C_{60} в толуоле в области края оптического поглощения, соответствующего, как и в случае C_{70} , переходам между основным S_0 (НОМО) и первым возбужденным S_1 (LUMO) состояниями молекулы. Было установлено, что вид спектра C_{60} в замороженном растворе, как и в случае C_{70} , кардинально зависит от фазового состояния вещества матрицы. В стеклообразной матрице с понижением температуры существенного сужения спектральных полос не происходит, что соответствует литературным данным. В то же время при охлаждении до температуры жидкого гелия кристаллической матрицы толуола с

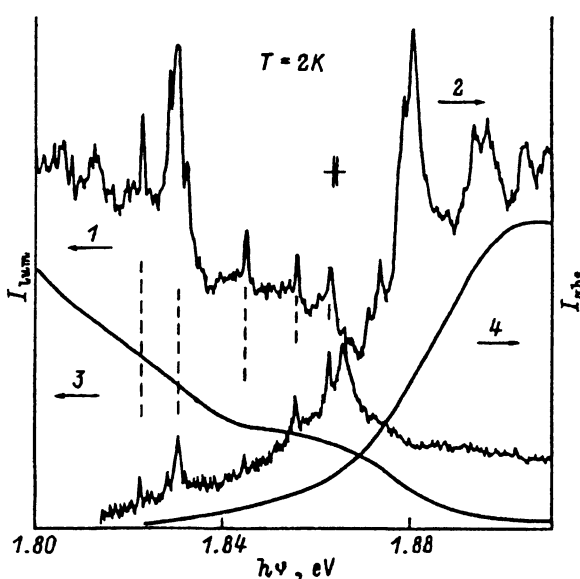


Рис. 1. Фрагменты спектров флуоресценции (1, 3) и поглощения (2, 4) молекул C_{60} в области чисто электронных переходов между синглетными состояниями S_0 и S_1 в кристаллической (1, 2) и стеклообразной (3, 4) матрицах толуола.

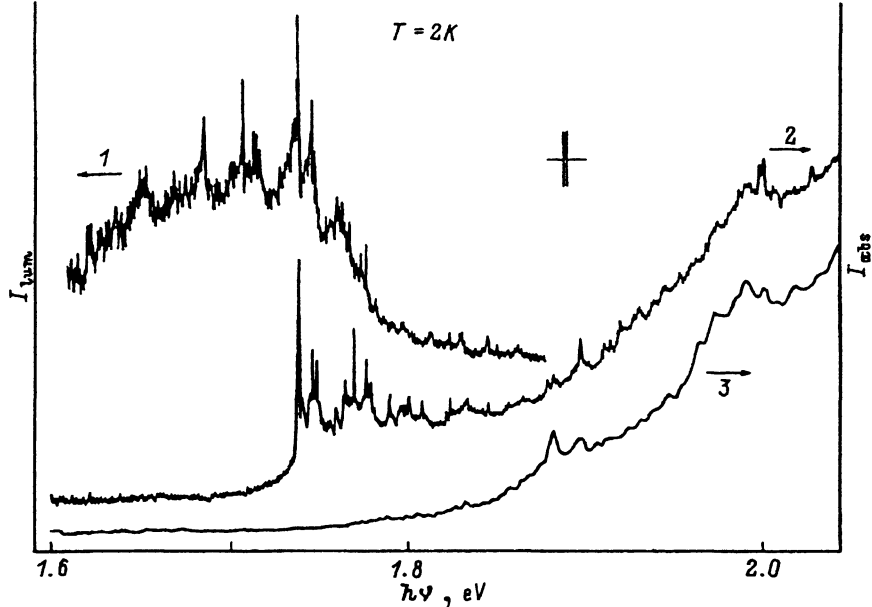


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (1) и поглощения (2) молекул производной фуллерена $C_{60}C_3H_7(H)$ в кристаллической матрице толуола. 3 — спектр поглощения C_{60} в кристаллическом толуоле.

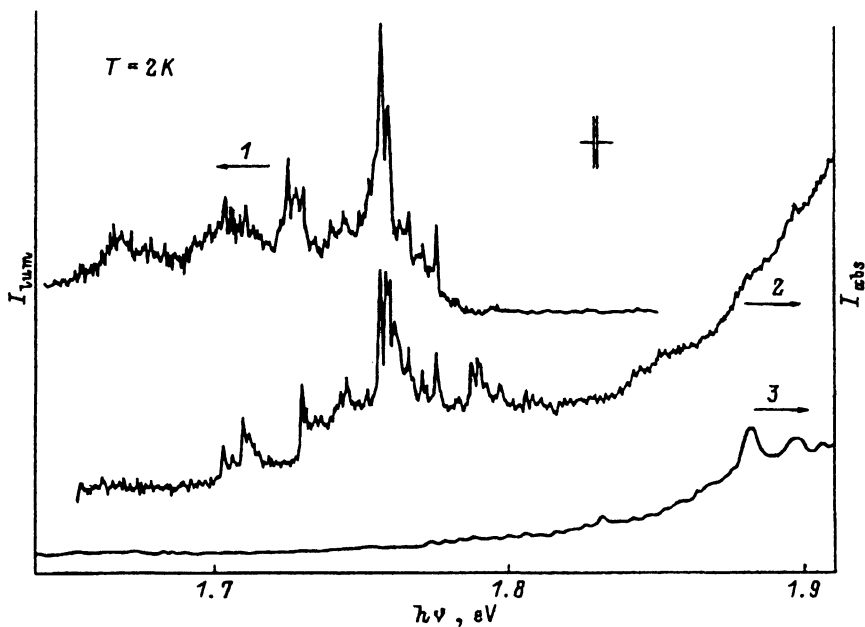


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (1) и поглощения (2) молекул производной фуллерена C_{60} [хром (аллил) $_2$] аллил в кристаллической матрице толуола. 3 — спектр поглощения C_{60} в кристаллическом толуоле.

растворенными в ней молекулами фуллерена C_{60} нами обнаружен яркий эффект: на фоне бесструктурных полос излучения и поглощения в видимой и ближней ИК-области возникает большое количество узких линий полушириной 1–3 meV. Основные черты этого явления подобны наблюдавшимся нами ранее в спектрах матрично-изолированных молекул C_{70} и соответствуют всем признакам эффекта Шпольского [2].

На рис. 1 представлены фрагменты спектров фуллерена C_{60} в толуоле в области синглет-синглетных переходов S_0-S_1 . Группу линий в области 1.82–1.87 eV, совпадающих по энергии в спектрах поглощения и излучения, следует отнести к чисто электронным переходам S_0-S_1 в молекулах C_{60} . Наличие нескольких линий чисто электронных переходов, как и в случае C_{70} , можно объяснить существованием нескольких неэквивалентных положений молекул C_{60} в кристаллической матрице. Остальные узкие линии являются их вибранными спутниками. Следует заметить, что в формирование электронно-колебательного спектра высокосимметричных молекул C_{60} существенный вклад может вносить эффект Яна-Теллера [7].

Нами были исследованы также оптические спектры производных фуллерена C_{60} , а именно $C_{60}C_3H_7(H)$ и C_{60} [хром (аллил) $_2$] аллил, где аллил есть $-CH_2-CH=CH_2$. Образцы $C_{60}C_3H_7(H)$ были получены взаимодействием C_{60} с изопропилитием в среде толуола, исключающей попадание кислорода и влаги. Перед исследованием образцы были гидролизваны. Металлоорганическое соединение C_{60} [хром(аллил) $_2$] аллил было синтезировано взаимодействием толуольных растворов трис- π -аллил-хрома с фуллереном C_{60} в цельнопаянной вакуумной аппаратуре.

Надежда получить системы Шпольского с этими производными фуллерена была основана на предположении о том, что сравнительно небольшие углеводородные «хвосты» (длиною в несколько ангстрем) придадут молекуле C_{60} продолговатую форму, которая, как показывал эксперимент в C_{70} , создает, по-видимому, благоприятные условия для их встраивания в кристаллическую матрицу. Действительно, в обоих случаях нам удалось получить узколинейчатые спектры производных фуллерена C_{60} . На рис. 2, 3 представлены спектры излучения и поглощения молекул вышеназванных производных C_{60} в кристаллической матрице толуола. Для сравнения на обоих рисунках приведен спектр поглощения молекул C_{60} в кристаллическом толуоле. Общей чертой спектров является богатая тонкая структура (ширина линий около 1 meV). Как и в случае C_{60} (рис. 1), для производных C_{60} характерно наличие группы резонансно совпадающих по энергии линий поглощения и излучения. Эти линии естественно приписать чисто электронным переходам в молекулах, в то время как остальные линии являются их вибранными спутниками.

Нами установлено, что времена затухания люминесценции C_{60} и исследованных производных меньше 50 ps. Поэтому наблюдающиеся узколинейчатые спектры, вероятно, соответствуют переходам из возбужденных синглетных состояний.

Таким образом, из описанных экспериментов следует, что применение эффекта Шпольского перспективно для исследования электронной структуры целого семейства многоатомных углеродных кластеров на основе фуллеренов.

Работа выполнена в рамках программы Фонда интеллектуального сотрудничества «фуллерены и атомные кластеры».

- [1] Разбирин Б.С., Старухин А.Н., Чугреев А.В., Грушко Ю.С., Колесник С.Н. Письма в ЖЭТФ **60**, 6, 435 (1994).
- [2] Шпольский Э.В. УФН **80**, 255 (1963).
- [3] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. УФН **163**, 33 (1993).
- [4] Biswas S.G., Sirkar S.C. Ind. J. Phys. **31**, 141 (1957).
- [5] Pichler K., Graham S., Gelsen O.M., Friend R.H., Romanov W.J., McCauley J.P., Jr. Coustel N., Fischer J.E., Smith A.B. III. J. Phys.: Cond. Matter **3**, 9259 (1991).
- [6] Sibley S.P., Argentine S.M., Francis A.H. Chem. Phys. Lett. **188**, 187 (1992).
- [7] Negri F., Orlandi G., Zerbetto F. Chem. Phys. Lett. **144**, 31 (1988).

Физика твердого тела, том 38, № 3, 1996
Solid State Physics, vol. 38, N 3, 1996

КИНЕТИКА ИМПУЛЬСНОЙ ПРОВОДИМОСТИ CsI ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПЛОТНЫМИ ПУЧКАМИ ЭЛЕКТРОНОВ

© Б.П.Адуев, А.В.Иголинский, В.Н.Швайко

Кемеровский государственный университет,
650043 Кемерово, Россия
(Поступило в Редакцию 28 июня 1995 г.
В окончательной редакции 23 августа 1995 г.)

В нашей предыдущей работе [1] было показано, что в чистых кристаллах CsI при возбуждении электронным пучком (энергия электронов 0.2 meV, длительность импульса 50 ps) время жизни электронов в зоне проводимости имеет аномально большое значение ($\tau \geq 1$ ns) по сравнению с кристаллами KBr и NaCl ($\tau \leq 20$ ps) при облучении в одинаковых условиях. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики релаксации тока проводимости при комнатной температуре после окончания импульса возбуждения в интервалах плотностей тока пучка $j_b = 1-10$ kA/cm² и внешних приложенных полей $E_i = (1-8) \cdot 10^4$ V/cm. Вольт-амперные характеристики (ВАХ), измеренные в момент достижения током максимального значения, линейны. По наклону ВАХ определялось сопротивление образца и рассчитывалась удельная проводимость σ_0 . Зависимость σ_0 от плотности тока пучка электронов j_b линейна во всем исследованном диапазоне и изменяется в пределах 0.01–0.1 Ω^{-1} cm⁻¹.

Кинетика релаксации тока проводимости зависит от сочетания параметров j_b и E_i , поэтому расстояние кинетики будем вести поэтапно.

Вначале рассмотрим поведение тока проводимости при фиксированном j_b и вариации E_i . Обработка осциллограмм показала, что при плотностях возбуждения $j_b < 5$ kA/cm² релаксация тока проводимости описывается кинетикой второго порядка, т.е. описывается формулой

$$j(t) = \frac{j_0}{1 + \alpha j_0 t}, \quad (1)$$