

Низкочастотное комбинационное рассеяние света в поликристаллической пленке C_{60} . Роль ориентационного беспорядка

© А.Е. Баталов, В.К. Малиновский, А.М. Пугачев, Н.В. Суровцев, А.П. Шебанин*

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

* Институт геологии и геофизики Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: malinovsky@iae.nsk.su

Исследовано низкочастотное комбинационное рассеяние света поликристаллической пленки C_{60} в ориентационно-неупорядоченной фазе. Предложена интерпретация низкочастотных спектров рассеянием света на локализованных колебательных состояниях по аналогии с неупорядоченными средами (стеклами).

Работа поддержана в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры" (задание № 5-4-99).

Исследования терагерцевой (THz) динамики в неупорядоченных средах привлекают большое внимание специалистов в области физики твердого тела. Этот частотный диапазон содержит в себе информацию об элементарных релаксационных процессах в среде, а также о колебательных состояниях с длинами волн порядка 1–10 nm. Изучение THz-динамики в ориентационно-неупорядоченной фазе кристаллов фуллерита позволит прояснить природу релаксации фуллеренов и особенности порядка на нанометровой шкале. Анализ THz-динамики в фуллеренах открывает также перспективы для понимания элементарных релаксационных процессов, особенностей кинетики химических реакций и процессов переноса в фуллереновых материалах.

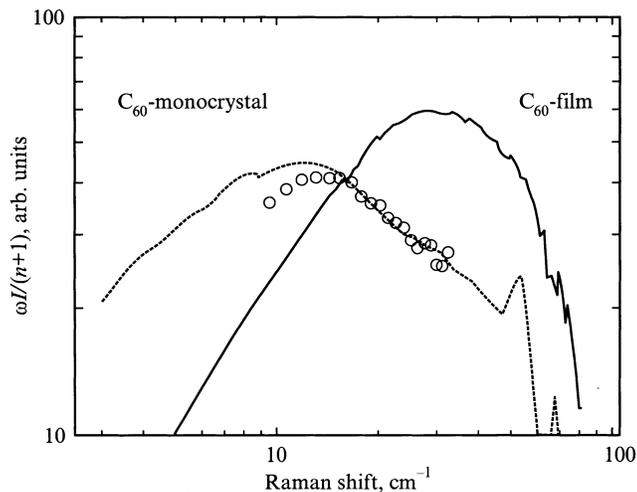
Низкочастотное ($< 100 \text{ cm}^{-1}$) комбинационное рассеяние света (КРС) является одной из наиболее распространенных экспериментальных методик для изучения THz-динамики. Однако очень немного известно о низкочастотном КРС в ориентационно-неупорядоченной фазе фуллеритов. Авторы работы [1] наблюдали центральный пик в низкочастотном спектре КРС, который был интерпретирован как рассеяние на изотропных вращениях молекул C_{60} . Однако в [2] было показано, что такая интерпретация находится в противоречии с рядом экспериментальных данных, полученных на поликристаллической пленке C_{60} . Настоящая работа дополняет данные работы [2]: проведена оценка вращательного уширения из анализа высокочастотного спектра КРС; предлагается связать низкочастотные спектры КРС с рассеянием на колебательных возбуждениях, локализованных в ориентационных кластерах; проводится сравнение КРС пленки и монокристаллического образца C_{60} .

КРС-эксперимент в поликристаллической пленке C_{60} был проведен на спектрометре U1000 с линией 514 nm в качестве возбуждающей. Использовалось скользящее падение лазерного луча малой мощности ($< 1 \text{ W/cm}^2$), чтобы избежать фотополимеризации. Отсутствие фотополимеризации в процессе эксперимента контролировалось по КР-линии $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$.

В работе [2] было показано, что низкочастотный спектр поликристаллической пленки C_{60} не описыва-

ется лоренцевским контуром, как это ожидается для рассеяния на изотропных вращениях молекул фуллерена. Отметим, что низкочастотный спектр КРС монокристаллов фуллерита [1,3] также имеет спектральную форму, отличную от лоренцевского контура. В [2] было также отмечено, что время релаксации, оцененное из низкочастотного спектра КРС, в 30 раз меньше характерного времени вращения, полученного по данным ЯМР-эксперимента [4]. Представляет интерес проверить оценку для характерного времени вращения молекул C_{60} методом КРС. Такая методика основана на том, что уширение анизотропных КР-мод включает в себя вращательное уширение [5]. Эксперимент, проведенный в настоящей работе, показал, что ширина анизотропной моды 1120 cm^{-1} не превышает 1.5 cm^{-1} . Таким образом, вклад вращательного уширения не может превышать 1.5 cm^{-1} (соответствующее время вращения $> 3.5 \text{ ps}$). Максимум спектральной восприимчивости $I/(n+1)$ пленки C_{60} находится на 17 cm^{-1} , что существенно превышает оценку, полученную из ЯМР-эксперимента (0.44 cm^{-1}), и верхнюю границу, следующую из высокочастотного КРС-эксперимента ($< 1.5 \text{ cm}^{-1}$). Таким образом, и спектральная форма низкочастотного спектра КРС в пленке C_{60} , и сравнение позиции максимума КР-восприимчивости с оценками характерного времени вращения молекул C_{60} противоречат объяснению низкочастотного КРС в фуллерите рассеянием на вращениях молекул фуллерена.

Альтернативным объяснением низкочастотного спектра является рассеяние света на акустических колебательных состояниях, локализованных вследствие ориентационного беспорядка [2]. Такая интерпретация принимает во внимание то, что характерное время вращения молекул C_{60} много больше периода акустических колебаний в рассматриваемом частотном диапазоне. В этом случае на временной шкале колебательных возбуждений структура фуллерита представляет собой "замороженные" случайные взаимные ориентации молекул C_{60} , что приводит к флуктуациям эффективных констант упругости. Эти флуктуации вызывают локализацию колебаний. В таком случае стоксовая часть спектра КРС может быть



Низкочастотные спектры КРС фуллерита. Сплошная линия — пленки C_{60} , штриховая линия и кружки — монокристаллические образцы C_{60} из работ [1] и [3] соответственно.

описана формулой [6]

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

Здесь $g(\omega)$ — плотность колебательных состояний, $C(\omega)$ — фотон-фотонный коэффициент связи. Как показано в [2], в низкочастотной части ($< 40 \text{ cm}^{-1}$) спектра $C(\omega) \approx \text{const}$. В этом приближении $g(\omega)$ может быть записана как

$$g(\omega) \propto \omega \frac{I}{n+1}. \quad (2)$$

Спектр КРС пленки C_{60} изображен на рисунке в представлении (1). Для сравнения на рисунке показаны спектры КРС для монокристаллов C_{60} (данные из работ [1,3]). Видно, что спектр пленки существенно сдвинут по сравнению с монокристаллическими образцами. В рамках рассматриваемой модели такое различие может быть объяснено разным размером ориентационных кластеров в этих образцах. В данном случае под ориентационным кластером подразумевается набор молекул C_{60} , взаимная ориентация и ориентационное движение которых скоррелированы в некоторый момент времени. Колебательное возбуждение с длиной волны порядка размера кластера испытывает сильное рассеяние и становится локализованным. В приближении сферической формы для кластера частота фундаментальной моды колебания связана с размером кластера L следующим выражением [7]:

$$\omega_{\max} \approx 0.85v_t/cL. \quad (3)$$

Здесь v_t — поперечная скорость звука, c — скорость света. Выражение (3) дает оценку размера кластера $L \approx 4.0 \text{ nm}$ в случае монокристаллов ($v_t = 1.7 \text{ km/s}$, $\omega_{\max} = 12 \text{ cm}^{-1}$). Это совпадает с оценкой длины корреляции по ориентации молекул C_{60} , найденной в работе [8] методом рентгеновского и нейтронного рассеяния. Такое согласие оценок свидетельствует в пользу

предложенной модели для низкочастотного КРС в фуллерите. Спектры поликристаллической пленки C_{60} дают для размера ориентационного кластера $L \approx 1.7 \text{ nm}$. Разница в корреляционной длине ориентационного порядка для монокристалла и поликристаллической пленки C_{60} может быть связана с высокой концентрацией дефектов в пленке по сравнению с монокристаллом.

Таким образом, в настоящей работе показано, что низкочастотное КРС в фуллерите может быть описано рассеянием света на колебательных возбуждениях, локализованных вследствие ориентационного беспорядка. Показано хорошее соответствие оценки корреляционной длины из спектров КРС и из структурных экспериментов. Найдено, что длина ориентационного упорядочения в пленке C_{60} существенно меньше, чем в монокристаллическом образце.

Список литературы

- [1] P.J. Horoyski, M.L.W. Thewalt. Phys. Rev. **B48**, 15, 11 446 (1993).
- [2] В.К. Малиновский, Н.В. Суровцев, А.П. Шебанин. Письма в ЖЭТФ **72**, 2, 88 (2000).
- [3] А.Е. Batalov et al. In preparation.
- [4] R. Tycko et al. Phys. Rev. Lett. **67**, 14, 1886 (1991).
- [5] F.J. Bartoli, T.A. Litovitz. J. Chem. Phys. **56**, 1, 404 (1972).
- [6] R. Shuker, R.W. Gammon. Phys. Rev. Lett. **25**, 4, 222 (1970).
- [7] E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon. Phys. Rev. Lett. **56**, 19, 2052 (1986).
- [8] L. Pintschovius et al. Phys. Rev. Lett. **75**, 15, 2843 (1995).