

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ ФУЛЛЕРИТА C_{70} ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

К. П. Мелетов, А. А. Максимов, И. И. Тартаковский

*Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 10 июля 1996 г.

Измерены спектры комбинационного рассеяния света, оптического поглощения и люминесценции монокристаллов и таблеток фуллерита C_{70} при $T = 300$ К и давлении до 12 ГПа. Определен барический сдвиг $d\omega/dP$ и параметры Грюнайзена активных в комбинационном рассеянии внутримолекулярных фононных мод. Установлено, что при давлениях $P_1 \approx 2$ ГПа и $P_2 \approx 5.5$ ГПа величина $d\omega/dP$ для некоторых фононных мод скачкообразно изменяется, так же как и полуширина линий комбинационного рассеяния. Эти особенности в спектрах комбинационного рассеяния связываются с фазовыми переходами при высоком давлении. Определена величина барического сдвига края поглощения и люминесценции кристаллов C_{70} , составляющего -0.12 эВ/ГПа и -0.11 эВ/ГПа соответственно для поглощения и люминесценции. Барический сдвиг края поглощения значительно уменьшается с ростом давления и составляет -0.03 эВ/ГПа при $P = 10$ ГПа. По этим данным определена величина деформационного потенциала фуллерита C_{70} , составляющая примерно 2.1 ± 0.1 эВ.

1. ВВЕДЕНИЕ

Открытие семейства многоатомных углеродных молекул фуллеренов привело к интенсивному исследованию физических свойств как самих молекул и кристаллов, так и различных соединений на их основе [1, 2]. Главное внимание при этом уделялось фуллериту C_{60} , что связано, в первую очередь, с открытием сверхпроводимости при относительно высоких температурах в соединениях C_{60} с щелочными металлами [3, 4]. Определенную роль в этом играет и то обстоятельство, что развитый метод синтеза фуллеренов дает преимущественный выход C_{60} и он является более доступным, чем другие представители семейства, в частности C_{70} [5]. Тем не менее исследованию свойств фуллерена C_{70} уделяется достаточно много внимания. Это связано как с высокой интенсивностью исследований многоатомных углеродных кластеров в целом, так и с успехами в получении достаточно чистого исходного вещества и монокристаллических образцов C_{70} . В отличие от C_{60} молекула C_{70} имеет форму мяча для игры в регби и состоит из 12 пятиугольников и 25 шестиугольников [6]. Молекула принадлежит к точечной группе D_{5h} , кристалл C_{70} имеет ГПУ структуру с параметрами $a_0 = 1.01$ нм и $c_0 = 1.68$ нм и принадлежит к пространственной группе P_6/mmc [7]. Отжиг кристаллов с гексагональной структурой в высоком вакууме приводит к ее изменению, и она становится преимущественно кубической с небольшим содержанием гексагональной фазы [8]. Следует отметить, что большинство выращенных из газовой фазы монокристаллов C_{70} имеют кубическую структуру, однако примерно 10% кристаллов получаются гексагональными [9].

Значительный интерес и внимание вызывает молекулярная динамика и фононный спектр кристаллов C_{70} , которые исследовались в ряде теоретических и экспериментальных работ [10–14]. Согласно теоретическим расчетам молекулярной динамики спектр C_{70} содержит 53 активных в комбинационном рассеянии света колебания, классифицируемые в точечной группе D_{5h} как $12A'_1 + 22E'_2 + 19E'_1$. В кристалле C_{70} , содержащем четыре молекулы в элементарной ячейке, число активных мод значительно возрастает из-за понижения симметрии и давидовского расщепления. Первые детальные измерения спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного (ИК) поглощения света в пленках C_{70} позволили определить частоты активных в комбинационном рассеянии и ИК поглощении внутримолекулярных колебаний и сравнить их с результатами численных расчетов [14]. Измерения температурной зависимости спектров комбинационного рассеяния света монокристаллов C_{70} позволили определить частоты межмолекулярных фононных мод и критические изменения спектра комбинационного рассеяния, связанные с фазовым переходом ориентационного упорядочения при $T=276$ К [10, 15]. Структурные аспекты фазовых переходов ориентационного упорядочения исследовались методами рентгеновской и электронной дифракции [9]. Детальные исследования термодинамики этих переходов были выполнены методом дифференциального термического анализа [16].

Особый интерес, на наш взгляд, вызывают исследования энергетического спектра и фазовых переходов в кристаллах C_{70} при высоком давлении. Они являются источником дополнительной информации о межмолекулярном взаимодействии, необходимой для качественных численных расчетов зонной структуры и энергетического спектра C_{70} . Первые измерения спектров комбинационного рассеяния света при высоком давлении были проведены на порошкообразной смеси фуллеренов C_{60}/C_{70} [17]. Измерения спектров комбинационного рассеяния света монокристаллов C_{70} при высоком давлении позволили установить особенности в барической зависимости фононных частот, связываемые с фазовыми переходами ориентационного упорядочения молекул в кристалле [18]. Измерения спектров ИК поглощения C_{70} при высоком давлении позволили определить коэффициенты барического сдвига и параметры Грюнайзена ИК активных мод [19]. Барический сдвиг края фундаментального поглощения исследовался в [20].

В настоящей работе приведены результаты детальных измерений спектров комбинационного рассеяния света, оптического поглощения и люминесценции монокристаллов фуллерита C_{70} при высоком давлении. Определены величины барического сдвига и параметры Грюнайзена большого числа внутримолекулярных фононных мод. Определена величина барического сдвига края фундаментального поглощения и люминесценции, а также величина деформационного потенциала кристаллического C_{70} . Выявлены характерные особенности в барической зависимости фононных частот при давлениях ~ 2 и ~ 5.5 ГПа, обусловленные фазовыми переходами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы фуллерена C_{70} выращивались из раствора в толуоле. Исходное вещество C_{70} получалось по методу, приведенному в работе [5], и согласно данным масс-спектрометрического анализа его чистота была не ниже 98.5%. Измерения спектров комбинационного рассеяния света и люминесценции проводились на монокристаллических образцах C_{70} размерами $100 \times 80 \times 20$ мкм³. Измерения спектров оптичес-

ского поглощения проводились на тонких поликристаллических таблетках C_{70} , приготовленных из отдельных кристаллитов исходного вещества. Таблетки изготавливались с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями, рабочие площадки которой параллельны с точностью до угловой минуты. Для этого помещенный между параллельными рабочими площадками кристаллит сдавливался без гasketки в последовательном цикле нагружений до тех пор, пока его окраска в разгруженном состоянии не становилась ярко красной. Измерения показывают, что в этом случае получаются таблетки однородной толщины от 1 до 5 мкм [20].

Оптические измерения при высоком давлении проводились с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями типа Мерилла–Бассета [21]. Рабочая площадка наковален составляла 600 мкм, диаметр рабочего отверстия гasketки из нержавеющей стали 250 мкм, толщина гasketки после предварительного обжатия 80 мкм. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь спиртов 4 : 1 метанол–этанол. Давление в рабочем объеме камеры определялось по сдвигу R_1 -линии люминесценции микрокристаллов рубина с точностью 0.05 ГПа [22].

Измерения спектров комбинационного рассеяния света и люминесценции проводились на тройном спектрометре DILOR-XY с оптической многоканальной системой регистрации. В качестве источников излучения использовались аргоновый лазер ($\lambda=488$ нм) и гелий–неоновый лазер ($\lambda=632.8$ нм). Мощность излучения непосредственно перед камерой высокого давления составляла $\lesssim 0.5$ мВт, диаметр пятна возбуждения с учетом дефокусировки алмазными наковальнями был равен примерно 10 мкм. Измерения спектров поглощения проводились на монохроматоре МДР-23 по методике, описанной в [20].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В спектрах комбинационного рассеяния света монокристаллов C_{70} при нормальном давлении и комнатной температуре наблюдалось 17 колебательных мод, частоты которых ω_i приведены в первом столбце таблицы. Эти частоты практически совпадают с данными работ [14] и [15] для пленок C_{70} , приведенных в правой части таблицы. Они также очень близки к частотам фононов в спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов C_{70} гексагональной модификации, измеренных при $T = 23$ К и нормальном давлении [10]. Некоторое отличие частот отдельных мод связано, возможно, с наличием напряжений в пленках C_{70} и перегревом кристаллов излучением аргонового лазера с $\lambda = 488$ нм в области сильного поглощения C_{70} . Наличие напряжений в пленках C_{70} приводит к некоторому увеличению частот фононов, в то время как перегрев кристаллов дает обратный эффект. Следует отметить, что обратимое уменьшение фононных частот в спектрах комбинационного рассеяния фуллерита при увеличении мощности лазерного излучения наблюдалось ранее в кристаллах C_{60} [23]. Оно связывалось с образованием большого числа возбужденных триплетных состояний, однако, на наш взгляд, не исключено, что это может быть связано со значительным локальным перегревом кристалла. Аналогичный эффект наблюдался нами и на кристаллах C_{70} . Для выяснения его природы необходимо специальное исследование величины локального перегрева в пятне лазерного возбуждения и его влияния на спектры комбинационного рассеяния света. В настоящей работе мы старались установить лазерную мощность на минимально возможном уровне, чтобы уменьшить влияние лазерного перегрева.

ω_i , см ⁻¹	$d\omega_i/dP$, см ⁻¹ /ГПа $P < 2.0$	$d\omega_i/dP$, см ⁻¹ /ГПа $2.0 < P < 5.5$	$d\omega_i/dP$, см ⁻¹ /ГПа $P > 5.5$	γ_i	ω_i , см ⁻¹ [14]	ω_i , см ⁻¹ [15]	$d\omega_i/dP$, см ⁻¹ /ГПа [17]
256	3.2	3.2	3.2	0.226	261	257	1.65
412	0.1	0.1	0.1	0.004	411	410	-
509	-	1.0	1.0	0.036	501	506	0.38
570	-0.3	-0.3	-0.3	-0.01	573	570	-0.06
708	-0.3	-0.3	-0.3	-0.008	704	710	-
737	0.9	0.9	0.9	0.022	739	738	0.12
776	0.8	0.8	0.8	0.019	770	768	-
1061	3.7	5.4	1.5	0.063	1062	1062	1.1
1181	7.1	9.4	3.5	0.109	1186	1184	4
1228	5.3	6.3	3.1	0.078	1231	1229	3.2
1254	7.8	7.5	0.9	0.113	1260	1258	-
1367	6.3	8.2	5.3	0.083	1370	1369	1.1
1432	5.2	4.5	3.0	0.066	-	1438	-
1445	6.0	7.6	3.6	0.075	1448	1448	-
1468	6.0	6.3	5.0	0.074	1471	1469	-
1511	3.8	7.8	2.2	0.046	1517	1517	4.5
1565	4.2	5.9	3.3	0.049	1569	1566	2.73

Все наблюдаемые моды комбинационного рассеяния относятся к внутримолекулярным, межмолекулярным вращательным и колебательным модам расположены в частотном интервале 10–60 см⁻¹ [10] и в настоящей работе не рассматривались. На рис. 1 приведены фрагменты спектров комбинационного рассеяния света кристаллов C₇₀ в области частот 200–800 см⁻¹ и 1000–1650 см⁻¹ при нескольких значениях давления. В области частот 800 см⁻¹–1000 см⁻¹ спектры не регистрировались, поскольку в этой области нет активных в комбинационном рассеянии фононных мод C₇₀. В спектре комбинационного рассеяния удалена также область вблизи $\omega \approx 1332$ см⁻¹, поскольку в данной области расположено очень сильное колебание алмаза и вклад в спектр комбинационного рассеяния от алмазных наковален является доминирующим. Эксперименты проводились при комнатной температуре, однако, как уже отмечалось выше, не исключен некоторый локальный перегрев кристалла в пятне лазерного возбуждения. Фононные моды C₇₀, наблюдаемые в эксперименте при всех давлениях, отмечены на верхнем спектре рис. 1 черточками. Частоты подавляющего большинства фононов увеличиваются с ростом давления. Исключение составляют две фононные моды 570 и 708 см⁻¹, частоты которых уменьшаются с ростом давления. С увеличением давления в спектре комбинационного рассеяния наблюдается также относительное перераспределение интенсивности фононных мод, связанное с изменением резонансных условий возбуждения из-за значительного барического сдвига спектра оптического поглощения [20]. В первую очередь здесь следует отметить значительное усиление низкочастотной части спектра комбинационного рассеяния. Подобный эффект наблюдался также и в спектрах комбинационного рассеяния кристаллов C₆₀. Изменение длины волны возбуждения с $\lambda = 488$ нм на $\lambda = 632.8$ нм в этих спектрах при $P \gtrsim 3.4$ ГПа частично компенсирует отрицательный барический сдвиг спектра поглощения, что приводит в первый момент к частичному восстановлению первоначального распределения интенсивности. Однако дальнейшее

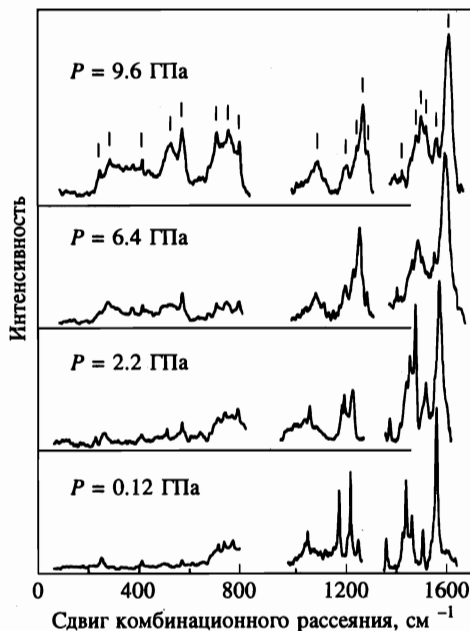


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов C_{70} при различных давлениях, $T = 300$ К

увеличение давления вновь приводит к изменению резонансных условий возбуждения и изменению интенсивности линий в спектре комбинационного рассеяния.

Барическая зависимость фоновых частот приведена на рис. 2–4, отвечающих трем различным энергетическим интервалам. Вертикальными штриховыми линиями на этих рисунках отмечены давления 2.0 и 5.5 ГПа, при которых наклон барической зависимости практически всех фоновых мод скачкообразно изменяется. При $P \approx 2.0$ ГПа в спектре также появляются новые фоновые моды, обозначенные на рис. 3 и 4 черными точками. Сплошные прямые линии являются линейной аппроксимацией экспериментальной барической зависимости фоновых частот, выполненной независимо в трех диапазонах давления: $P < 2.0$ ГПа, $2.0 < P < 5.5$ ГПа и $P > 5.5$ ГПа. Для некоторых фоновых мод эти линии изображены штрихом, что отражает недостаточно хорошую статистику экспериментальных данных. На рис. 5 приведена зависимость ширины наиболее интенсивной линии для фонона 1565 см^{-1} от давления. На ней отчетливо видны скачкообразные увеличения ширины линии на границах трех областей давления, в то время как в промежуточных областях зависимость описывается практически одинаковой линейной функцией. Эти данные однозначно свидетельствуют о наличии в области давлений $P_1 = 2.0 \pm 0.2$ ГПа и $P_2 = 5.5 \pm 0.5$ ГПа в кристалле C_{70} двух фазовых переходов. Следует отметить, что измерения при высоком давлении проводились в двух циклах нагружения при прямом ходе давления. В первом цикле нагружения были проведены измерения для давлений 0.55 и 4.1 ГПа (черные точки на рис. 5), затем давление было сброшено до нуля и проведен второй цикл нагружения на том же образце. Близость полученных данных для положения и полуширины линии в

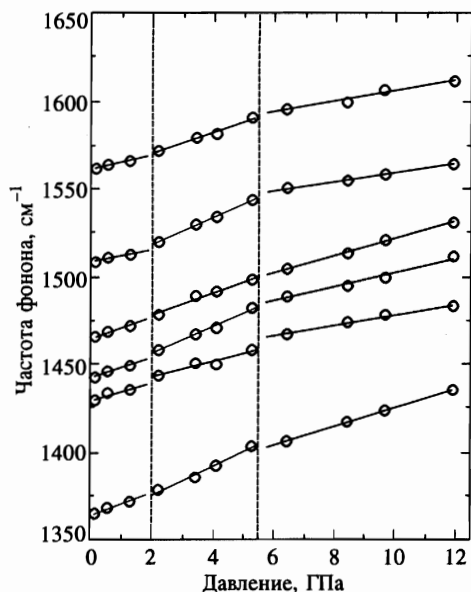


Рис. 2. Барическая зависимость частот фононных мод монокристаллов C_{70} в интервале 1350–1650 см^{-1}

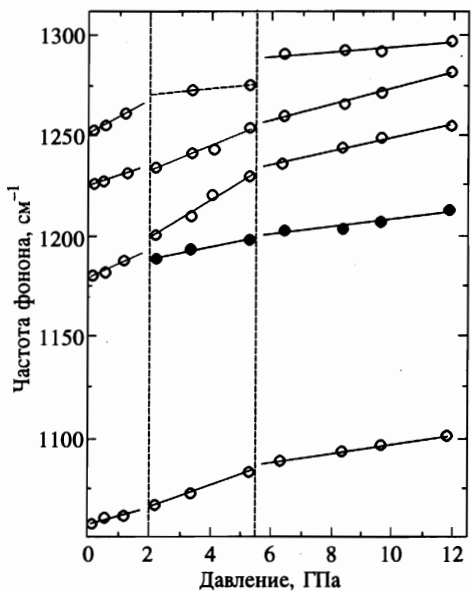


Рис. 3. Барическая зависимость частот фононных мод монокристаллов C_{70} в интервале 1050–1300 см^{-1}

двух циклах нагружения означает, что фазовый переход в области $P_1 = 2.0 \pm 0.2$ ГПа является, по меньшей мере, обратимым по давлению.

Данные по комбинационному рассеянию света в кристаллах C_{70} при высоком давлении не позволяют однозначно определить природу наблюдаемых фазовых переходов. Как известно, в кристаллах C_{70} , так же как и в кристаллах C_{60} , имеют место фазовые переходы ориентационного упорядочения, происходящие в два этапа. В кристалле C_{60} при нормальном давлении первый этап фазового перехода ориентационного упорядо-

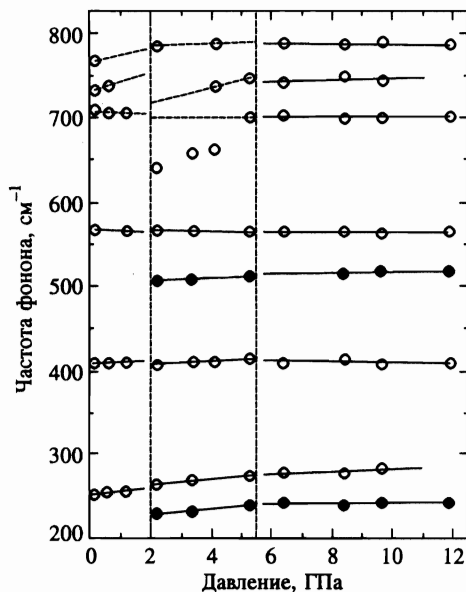


Рис. 4. Барическая зависимость частот фоновых мод монокристаллов C_{70} в интервале 200–800 $см^{-1}$

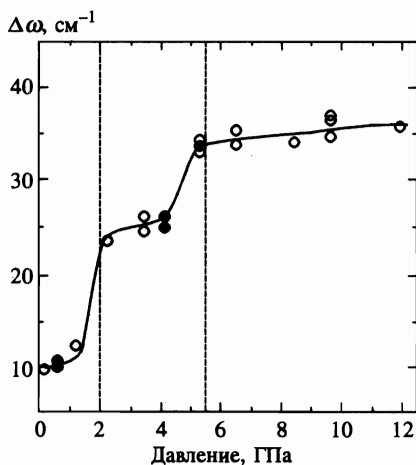


Рис. 5. Зависимость ширины линии комбинационного рассеяния для фонона с частотой 1565 $см^{-1}$ от давления

чения происходит при $T \approx 260$ К и отвечает вымораживанию хаотических вращений молекулы [24]. После этого молекулы занимают две энергетически эквивалентные ориентационные позиции, между которыми возможны перескоки. При $T \approx 85$ К эти перескоки полностью вымораживаются, что соответствует второму этапу фазового перехода ориентационного упорядочения [25]. Ориентационные фазовые переходы при высоком давлении и $T = 300$ К также происходят в два этапа при $P_1 \approx 0.4$ ГПа и $P_2 \approx 2.4$ ГПа, при этом коэффициент барического сдвига температуры фазового перехода равен примерно 100 К/ГПа для обоих этапов [26–30]. Согласно данным рентгеновской и электронной дифракции ориентационное упорядочение в кристаллах C_{70} при нормальном давлении также происходит в два этапа, которые предположительно отвечают вымораживанию вращений молекулы вдоль короткой и длинной осей соответственно при

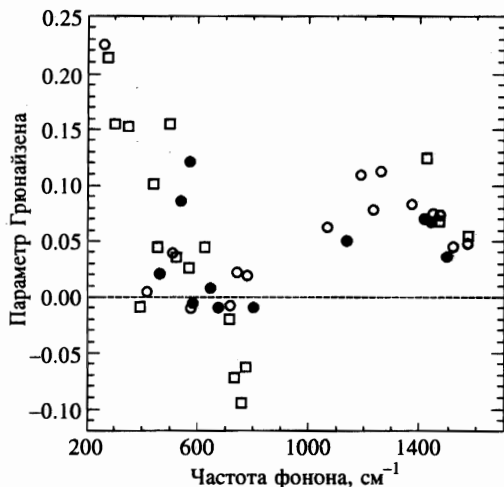


Рис. 6. Параметры Грюнайзена γ_i различных внутримолекулярных фононных мод фуллерита C_{60} и C_{70}

$T_1 \approx 335$ К и $T_2 \approx 276$ К [9]. Представляется заманчивым связать наблюдаемые нами фазовые переходы при высоком давлении с ориентационным упорядочением молекул. Для этого, однако, необходимо предположить значительный перегрев кристалла под действием лазерного излучения, величина которого оценивалась нами ранее примерно в 100 К [18]. При этом оценка коэффициента барического сдвига температуры фазового перехода дает величину значительно меньшую, чем в кристалле C_{60} . Полученные данные не исключают, что оба наблюдаемых нами при высоком давлении фазовых перехода связаны с ориентационным упорядочением, однако для достоверного выяснения их природы необходимы дополнительные исследования с использованием других методов.

Коэффициенты барического сдвига фононных мод $d\omega_i/dP$ для трех интервалов давления приведены в таблице. Их величины изменяются в пределах от -0.3 до 9.4 $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ для различных мод и интервалов давления. По этим данным определены параметры Грюнайзена γ_i внутримолекулярных фононных мод:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \omega_i / \omega_i}{\partial V / V} = \frac{B_0}{\omega_i^0} \frac{\partial \omega_i}{\partial P} \quad (1)$$

При этом предполагалось, что уравнение состояния кристаллического C_{70} описывается зависимостью типа Мернагана:

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (2)$$

(где V_0/V — относительное изменение объема кристалла) со значением объемного модуля сжимаемости $B_0 = 18.1 \pm 1.8$ ГПа и $B'_0 = dB_0/dP = 5.7 \pm 0.6$ такими же, как и в случае кристаллического C_{60} [31]. Значения параметров Грюнайзена для внутримолекулярных фононных мод C_{70} , определенные для начальной области давлений, приведены в таблице. На рис. 6 приведена зависимость величины параметров Грюнайзена кристаллов фуллерита от частоты внутримолекулярных фононных мод. Светлыми точками

изображены данные настоящей работы, темными точками — данные по ИК поглощению света в пленках C_{70} [19], квадратами — данные по комбинационному рассеянию света в кристаллах C_{60} [32]. Как видно из рисунка, наблюдается четкая корреляция между результатами работ по комбинационному рассеянию света и ИК поглощению в кристаллах C_{70} . Данные по комбинационному рассеянию света в кристаллах C_{60} также хорошо укладываются в эту зависимость, на которой можно выделить три характерные области. В начальной области фонных частот от 200 до 350 $см^{-1}$ колебания являются наиболее жесткими и им соответствуют максимальные значения параметров Грюнайзена. В области частот вблизи 400 $см^{-1}$ расположено несколько колебаний, у которых параметры Грюнайзена близки к нулевому значению. Далее, в области 450–600 $см^{-1}$, расположена другая группа колебаний, у которых параметры Грюнайзена опять принимают довольно большие значения. Примерно такие же значения параметров имеет и большая группа самых высокочастотных колебаний в области от 1100 до 1600 $см^{-1}$. Наконец, в области частот от 700 до 800 $см^{-1}$ расположена группа колебаний, имеющих отрицательные значения параметров Грюнайзена, причем эти значения для C_{60} превышают по абсолютной величине соответствующие значения для C_{70} . Отрицательные значения параметров Грюнайзена для кристаллических фонных мод свидетельствуют о структурной неустойчивости кристалла и близости фазового перехода. В случае внутримолекулярных мод они могут свидетельствовать об изменениях конформации и неустойчивости молекулы. Отрицательные параметры Грюнайзена в кристалле C_{60} имеют моды $H_g(3)$ и $H_g(4)$, отвечающие сплющиванию молекул («squashing» mode) [12]. С этой точки зрения не вызывает особого удивления тот факт, что в кристаллах C_{60} абсолютная величина отрицательных значений параметров Грюнайзена значительно больше, чем в C_{70} . Это связано, возможно, с изначально более высокой симметрией молекулы C_{60} и более сильным влиянием слабых изменений конформации молекулы на спектр внутримолекулярных колебаний.

На рис. 7 приведены начальные участки спектров люминесценции кристаллов C_{70} при $T = 300$ К и различных давлениях. Кривая *a* отвечает нормальному давлению, кривые *b*, *в* и *г* соответственно давлениям 0.44, 0.82 и 1.6 ГПа. Спектр люминесценции имеет большую протяженность, и его низкочастотный край расположен за пределами спектральной чувствительности оптического многоканального анализатора. Такая же картина характерна и для спектров фотолюминесценции кристаллов C_{60} , распространяющихся в область низких частот до 1 эВ. Измерения спектров проводились в условиях постоянства плотности мощности лазерного возбуждения и корректировались с учетом спектральной чувствительности регистрирующей аппаратуры. Таким образом, распределение интенсивности в спектре люминесценции отражает истинную картину, а ее масштаб одинаков при всех давлениях, что позволяет с хорошей точностью определить положение края спектра при любом давлении.

С увеличением давления спектр люминесценции сдвигается в красную область, а его форма немного изменяется. Нас, однако, прежде всего интересует барический сдвиг края спектра люминесценции. Он определялся следующим образом: начальный участок спектра аппроксимировался параболой, а прилегающая к нему часть в области более высоких энергий — прямой линией, параллельной оси абсцисс. Пересечение этих двух линий бралось за точку отсчета края спектра люминесценции при каждом значении давления. При нормальном давлении край спектра расположен в области примерно 1.94 эВ, а с ростом давления он смещается в сторону меньших энергий. Таким образом, барический сдвиг спектра люминесценции является отрицательным, что характерно для

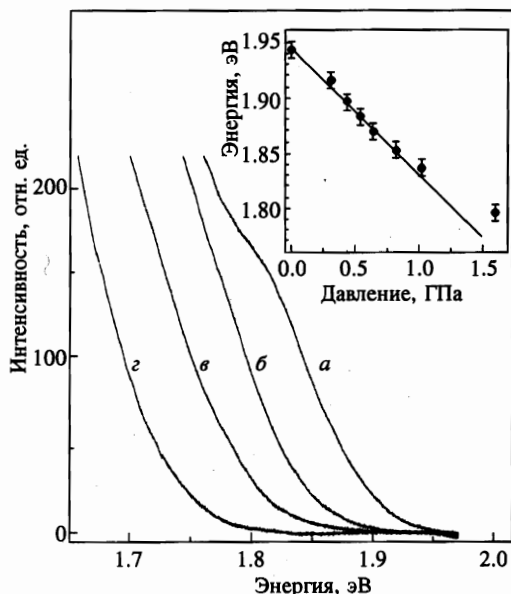


Рис. 7. Начальные участки спектров люминесценции кристалла C_{70} при различных давлениях: *a* — 0, *b* — 0.44, *v* — 0.82, *z* — 1.6 ГПа. На вставке: барическая зависимость положения края спектра люминесценции

молекулярных кристаллов, молекулы которых в основном электронном состоянии обладают центром инверсии и нулевым дипольным моментом. Определенная указанным выше способом барическая зависимость положения края спектра люминесценции показана на вставке рис. 7. Прямая линия на вставке является касательной к начальной области этой зависимости, и ее наклон определяет барический сдвиг спектра, величина которого составляет приблизительно -0.11 эВ/ГПа.

На рис. 8 приведены спектры поглощения фуллерита C_{70} при $T = 300$ К и различных давлениях. Кривая *a* отвечает поглощению раствора C_{70} в толуоле и приведена для сравнения со спектром поглощения тонкой таблетки C_{70} (кривая *b*), полученной изложенным выше (в разделе методики эксперимента) способом. Как видно из рисунка, эти два спектра имеют идентичную структуру, что отражает довольно низкий уровень механических напряжений в таблетке, неизбежно возникающих в процессе ее изготовления. Кривые *v*, *z*, *d* и *e* отвечают поглощению более толстой таблетки при давлениях соответственно 0.2, 1.4, 4.4 и 8.0 ГПа. Положение края спектра поглощения, определенное тем же методом, что и для спектра люминесценции, составляет при нормальном давлении примерно 1.8 эВ. Эта же величина для раствора C_{70} в толуоле составляет примерно 1.84 эВ, а разница между ними ~ 0.04 эВ определяет так называемый кристаллический сдвиг электронных термов в молекулярных кристаллах [20]. Разница между положением края спектра поглощения и началом спектра люминесценции, составляющая 0.14 эВ, может быть следствием выбранного способа определения края спектра. Не исключено также, что она имеет определенный физический смысл. Мы не можем утверждать, что выбранная процедура определения положения края спектра является достаточно точной в случае, если спектры не имеют ярко выраженной краевой структуры. Вместе с тем не вызывает сомнений, что ее можно использовать для точного определения барического сдвига спектра, что и является нашей основной целью.

Спектр поглощения кристаллического C_{70} , так же как и спектр люминесценции,

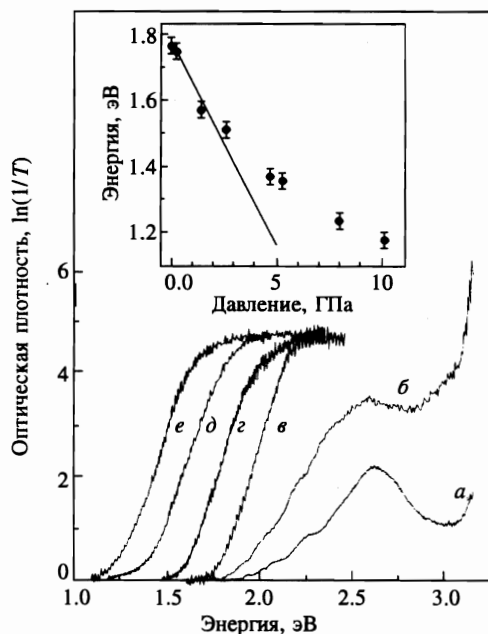


Рис. 8. Спектры поглощения фуллерита C_{70} при различных давлениях. Кривая a — поглощение раствора C_{70} в толуоле; кривая b — поглощение тонкой таблетки C_{70} при нормальном давлении. Кривые c, d и e — поглощение толстой таблетки C_{70} при давлении соответственно 0.2, 1.4, 4.7 и 8.0 ГПа. На вставке: барическая зависимость положения края поглощения

сдвигается с ростом давления в сторону низких энергий. Барическая зависимость положения края поглощения приведена на вставке рис. 8, где прямая линия является касательной к этой зависимости в начальной области давлений и ее наклон определяет барический сдвиг спектра. Его величина равна приблизительно -0.12 эВ/ГПа и достаточно хорошо совпадает с барическим сдвигом спектра люминесценции. Барический сдвиг спектра поглощения сильно уменьшается с ростом давления и составляет примерно -0.03 эВ/ГПа при $P = 10$ ГПа. Такое же поведение характерно и для кристаллов C_{60} , так же как и для молекулярных кристаллов в целом [33].

Как известно, молекулярные кристаллы фуллерита C_{60} и C_{70} являются полупроводниками с довольно большой шириной запрещенной зоны. Ее величина определяется положением края оптического поглощения и началом спектра люминесценции кристалла. Полученные данные по барическому сдвигу края поглощения и начала спектра люминесценции определяют, по-существу, зависимость ширины запрещенной зоны кристалла C_{70} от давления. Они позволяют определить величину деформационного потенциала фуллерита C_{70} :

$$\mathcal{D} = \frac{\partial E_g}{\partial \ln(V_0/V)} = -B_0 \frac{dE_g}{dP}. \quad (3)$$

Его величина, определенная по формуле (3) с параметрами $B_0 = 18.1 \pm 1.8$ ГПа и $dE_g/dP = -0.115 \pm 0.005$ эВ/ГПа, составляет $\mathcal{D} = 2.1 \pm 0.1$ эВ.

Полученное значение деформационного потенциала несколько меньше значения $\mathcal{D} \approx 1.3$ эВ для C_{60} , определенного в [32]. В отличие от C_{60} , для которого существуют теоретические расчеты зонной структуры при нормальном и высоком давлениях, а величина деформационного потенциала определена как численно, так и экспериментально, для кристалла C_{70} такие данные отсутствуют. По этой причине в настоящее

время не представляется возможным сравнить полученные экспериментально результаты по барической зависимости электронного и фононного спектров кристалла C_{70} с результатами других работ. Тем не менее мы полагаем, что полученные результаты могут быть полезными для дальнейшего развития теоретических и экспериментальных исследований энергетического спектра C_{70} .

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 96-02-17489) и Государственной научно-технической программой «Фуллерены и атомные кластеры» (проект № 97016). Один из авторов (К. П. М.) благодарит НАТО за поддержку научного сотрудничества с Аристотелевским университетом в г. Салоники, Греция (проект NATO CRG № 960556), два другие (А. А. М. и И. И. Т.) благодарят за поддержку Государственную научно-техническую программу по ВТСП (проект № 93193).

Литература

1. E. Rohlfing, D. M. Cox, and A. J. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **81**, 3322 (1984).
2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al., *Nature* **318**, 162 (1985).
3. K. Holczer, O. Klein, Sh.-M. Huang et al., *Science* **252**, 1154 (1991).
4. P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee et al., *Nature* **351**, 632 (1991).
5. W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, and D. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167 (1990).
6. J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang et al., *J. Am. Soc.* **107**, 7779 (1985).
7. V. P. Dravid, S. Liu, and N. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 75 (1991).
8. J. E. Fischer, P. A. Heiney, A. R. McGhie et al, *Science* **252**, 1288 (1991).
9. M. A. Verheijen, H. Meekes, G. Meijer et al., *Chem. Phys.* **166**, 287 (1992).
10. P. H. M. van Loosdrecht, M. A. Verheijen, H. Meekes et al., *Phys. Rev. B* **47**, 7610 (1993).
11. R. E. Stanton, and M. D. Newton, *J. Phys. Chem.* **92**, 2141 (1988).
12. D. E. Weeks and W. G. Harter, *J. Chem. Phys.* **90**, 4744 (1989).
13. Z. Slanina, J. M. Rudzinski, M. Togasi et al., *J. Mol. Struct.* **202**, 169 (1989).
14. D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang et al, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181 (1991).
15. N. Chandrabhas, K. Jayaram, D. V. S. Muthy et al, *Phys. Rev. B* **47** 10963, (1993).
16. E. Grivei, B. Nysten, M. Gassart et al., *Phys. Rev. B* **47**, 1705 (1993).
17. D. W. Snoke, Y. S. Raptis, and K. Syassen, *Phys. Rev. B* **45**, 14419 (1992).
18. А. А. Максимов, К. П. Мелегов, Ю. А. Осипьян и др., *Письма в ЖЭТФ* **57**, 801 (1993).
19. H. Yamawaki, M. Yoshida, Y. Kakudate et al., *J. Phys. Chem.* **97**, 11161 (1993).
20. K. P. Meletov, V. K. Dolganov, and Yu. A. Ossipyan, *Solid State Commun.* **87**, 639 (1993).
21. A. Jayaraman, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1013, (1986).
22. D. Barnett, S. Block, and G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1 (1973).
23. P. H. M. van Loosdrecht, P. J. M. van Bentum, M. A. Verheijen et al., *Chem. Phys. Lett.* **198**, 587 (1992).
24. P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie et al., *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991).
25. W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. J. S. Dennis et al., *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
26. G. A. Samara, J. E. Schirber, B. Morosin et al., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3136 (1991).
27. N. Chandrabhas, M. N. Shashikala, D. V. S. Muthy et al., *Chem. Phys. Lett.* **197**, 319 (1992).
28. K. Meletov, D. Christofilos, G. Kourouklis, and S. Ves, *Chem. Phys. Lett.* **236**, 265 (1995).
29. K. Meletov, D. Christofilos, S. Ves, and G. Kourouklis, *Phys. Rev. B* **52**, 10090 (1995).
30. A. P. Jephcoat, J. A. Hriljac, L. W. Finger et al., *Europhys. Lett.* **25**, 429 (1994).
31. S. J. Duclos, K. Brister, R. G. Haddon et al., *Nature* **351**, 380 (1991).
32. К. П. Мелегов, Г. Куруклис, Д. Христофилос, С. Вес, *ЖЭТФ* **108**, 1456 (1995).
33. K. P. Meletov, V. K. Dolganov, O. V. Zharikov et al., *J. de Phys.* **2**, 2097 (1992).