

# 低温下 C<sub>60</sub>拉曼谱线的强度变化\*

王建模<sup>1</sup> 高长连<sup>1</sup> 刘正东<sup>2</sup> 陶向阳<sup>1</sup> 辛建之<sup>1</sup> 罗宏雷<sup>3</sup> 肖新民<sup>1</sup>

1, 江西师范大学物理系, 南昌 330027  
2, 浙江大学物理系, 杭州 310027  
3, 杭州三维高科技产业公司, 杭州 310012

**摘 要** 测量了 284~ 10 K 范围内 C<sub>60</sub>的拉曼谱, 作出了拉曼谱线的强度~ 温度曲线。这些曲线都在一级相变点 250 K 附近呈现突变; A<sub>g</sub> 模谱线的强度及其变化都显著大于 H<sub>g</sub> 的; 1470、498 cm<sup>-1</sup> 二者的曲线起伏趋势完全相反。因此, 作者认为, C<sub>60</sub>分子内模振动以径向振动为主, 两个 A<sub>g</sub> 模之间存在着竞争机制; 而且预计, 在相变点附近, 光学非线性现象更显著。

**关键词** C<sub>60</sub>, 拉曼谱, 低温, 强度变化。

## 1 引 言

C<sub>60</sub>等碳分子自发现以来, 即备受各国科技界关注, 是近年来新材料研究的热点之一。作者观察了 C<sub>60</sub>固体粉末在 284~ 10 K 范围内的拉曼谱, 研究了 C<sub>60</sub>拉曼谱线的频率变化、线宽变化、强度变化, 并由此研究了 C<sub>60</sub>的相变<sup>[1-3]</sup>。本文着重研究拉曼谱线的强度变化。

## 2 实 验

用以下仪器在 284~ 10 K 范围内测量了 C<sub>60</sub>固体粉末的拉曼谱: Spex 1877B 三光栅光谱仪, OMA III 光多道分析器(EG&G, 配接 1421B Reticon 探头)。样品(纯度高于 99.9%)装在 LTS-21 致冷系统(RMC)的冷头内, 配接 805 温度控制器(Lake Shore)。由 Ar<sup>+</sup> 激光器(Coherent Co.)的 514.5 nm 线对样品进行激发, 到达样品的实际激发功率约 3 mW, 激光束照射在样品上的光斑直径约 0.1 mm。

温度连续可调, 控温和测温精度均为 0.1 K, 实际可达到的极限低温略低于 10 K。致冷系统达到指定温度之后, 等待了足够时间再正式测此温度下的拉曼谱, 以确保样品达到温度平衡。

在一套数据的全部测量过程中, 不再重新启动三光栅光谱仪, 以保持光栅固定不动, 确保温度变化时谱线无附加位移; 而且多次测量拟合实验数据。

采用 90° 散射方式安装样品。样品的散射光进入谱仪之前, 加了偏振扰乱器, 以消除偏振

\* 江西省自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996 年 9 月 24 日; 收到修改稿日期: 1997 年 1 月 20 日

对光谱线强度的影响。在一套数据的测量过程中, 整个光路中的一切光学元件及有关元器件与附件都保持无任何位移, 而且监测激光器的输出功率, 确认在一套数据的测量过程中功率变化不大于 3%。在文献[4]中描述了这些实验的细节。

拉曼谱的测量按两种方式分几次进行。第一种方式, 使用 Spex 1877B 谱仪的条纹密度稍低的光栅(1200 l/mm), 这时, 在 OMA III 的 1024 道探头上, 每次测谱范围约  $1100\text{ cm}^{-1}$ , 分两次摄取  $\text{C}_{60}$  的全谱(约  $200\sim 1300, 700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ ), 但是增加一次  $450\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ , 以便同时得到 498、1470 这两条最强的谱线; 第二种方式, 用高密度光栅(2400 l/mm), 这时, 每次测谱范围约  $500\text{ cm}^{-1}$ , 分四次摄取全谱。

两种方式分段测提的拉曼谱, 都用 OMA III 的数据处理软件进行“链接”, 成为完整的  $\text{C}_{60}$  拉曼谱。“链接”时, 两段光谱的重叠部分, 其强度不可能完全一致, 这就要分别乘以不同的比例因子, 使其强度一致而将两段谱“链接”起来。考虑到研究谱线强度规律时, 过多的链接会使“强度”的可靠性降低, 所以这时采用第一种方式进行测量。

在每一套数据测量的开始或最后, 均对标准氖灯进行测量, 用氖光谱的标准数据标定每条拉曼谱线的频率, 从而尽可能精确地求出其拉曼位移值。

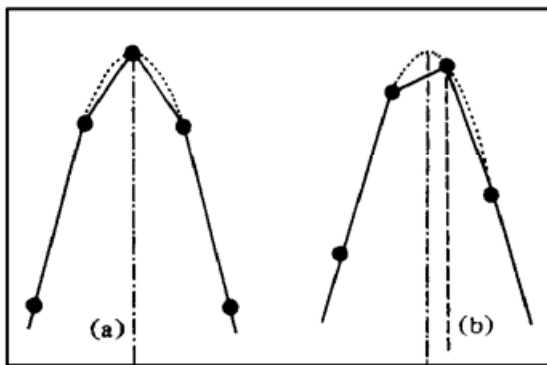


Fig. 1 Read Raman shift after recovery of profile of spectral line from the counts of pixels. (a) the pixel aim at the peak, (b) the pixel deviate from the peak

按第二种方式进行测量时, 光栅密度高, 谱线的频率分辨率高, 有利于观察温度变化时的频率变化和线宽变化。这时, 仪器的标称分辨率为  $500\text{ cm}^{-1}/1024$  道, 即  $0.5\text{ cm}^{-1}/$ 道。在正常情况下, 谱线的形状应该是左右对称的, 如果光敏二极管阵列探头的某一个二极管(像元, pixel)恰好对准谱线的峰值, 那么测得的谱形会如图 1(a) 所示; 如果像元偏离谱线峰值, 则测得谱形会如图 1(b) 所示。为了充分发挥仪器及其所得数据的潜力, 并不总在仪器所示的谱线峰值处读取其频率(拉曼位移)和强度, 而是先用拟合方法将谱线轮廓复原, 再由复原轮廓的峰值处读数。所以, 如果遇到图 1(b) 的情况, 真实的频率、强度值应由点划线(而不是虚线)所在位置读取。这样做, 谱线频率的读数精度可优于  $0.2\text{ cm}^{-1}$ 。作为对这种处理方式的检验, 对氖灯的已知谱线进行处理, 其结果与标准的频率偏差都可以达到  $0.1\text{ cm}^{-1}$  左右。

### 3 结果和讨论

综合两种方式的测量结果,  $\text{C}_{60}$  的 10 条拉曼谱线 ( $2A_g, 8H_g$ ) 均已得到, 将其数据列于表 1, 这个数据表已在文献[3]中报道。表 1 中 10 条谱线的拉曼位移频率值与赵铁男等的报道(频率分辨率为  $4\sim 5\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[5]</sup> 基本一致, 而与 Bethune 等(频率分辨率为  $9\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[6, 7]</sup> 的有所不同。主要差别在于: Bethune 测得的 10 条谱线中, 有  $1250\text{ cm}^{-1}$  而无  $1692\text{ cm}^{-1}$ ; 赵铁男等和本文作者测得的 10 条谱线则无  $1250\text{ cm}^{-1}$  而有  $1692\text{ cm}^{-1}$ 。其他一些较弱谱线的拉曼位移值, 不同作者的报道也有些差别。另外,  $270\text{ cm}^{-1}$  这一谱线的强度, 本文的观测值比赵铁男、Bethune 测得的都弱些。而且, 也许测量区域边缘的本底噪声较大, 或由于其他原因, 在本文的测量结果中,  $270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1692\text{ cm}^{-1}$  两条谱线上都叠加了较大噪声以致谱线轮廓不够清晰,

虽然可以确认 270 cm<sup>-1</sup>、1692 cm<sup>-1</sup>这两条谱线的频率与强度, 而要细致分析其线宽随温度的变化却相当困难, 所以表 1 中对此从略, 而且本文也没有细致分析这两条谱线的强度随温度变化的情况, 有待今后深入研究。

Table 1. Raman shift, FWHM and intensity of C<sub>60</sub>'s all spectral lines at 284 K and 10 K

specctral lines (cm <sup>-1</sup> )	270	429	498	716	785	1128	1426	1470	1580	1692	
Raman shift (cm <sup>-1</sup> )	284 K	270.1	428.9	497.9	716.1	785.1	1128.1	1425.8	1470.2	1580.2	1692.0
	10 K	270.3	430.1	498.0	715.8	784.6	1127.0	1427.0	1471.0	1578.0	1692.6
FWHM (cm <sup>-1</sup> )	284 K	*	8.9	7.2	9.5	9.1	14.7	22.6	7.0	29.2	*
	10 K	*	9.3	7.7	8.0	7.4	14.5	22.0	7.5	25.7	*
intensity (a. u.)	284 K	7	10	22	12	12	9	12	132	11	4
	10 K	8	11	19	12	12	12	16	121	14	7

\* profile unclear

图 2 给出了 284 K 时 C<sub>60</sub>的完整的拉曼谱。

图 3①~⑧画出了 8 条谱线的强度 *I* 随温度 *T* 变化的曲线。图 3 中横坐标为 *I*, 其标度为任意单位, 但 8 条谱线标度的单位是一致的, 并且注明了它们的强度数值。

在一次温度循环中测量一套数据, 常需 10 小时以上, 在这样长的时间内, 即使一切条件不变, 也很难保证谱线的绝对强度前后一致。

本文的做法是, 首先观察同一张谱图上(一次测得的“同时谱”, OMA 不使用扫描方法, 其功能保证了测

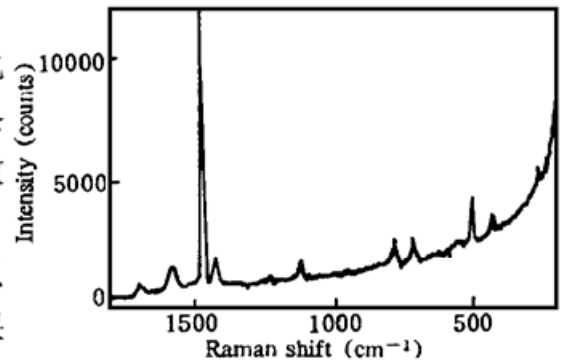


Fig. 2 All 10 lines of Raman spectra of C<sub>60</sub> at 284 K

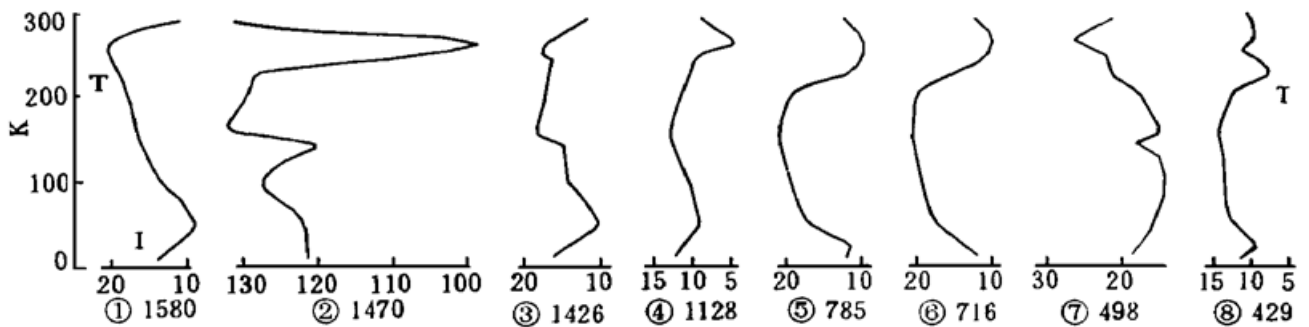


Fig. 3 The intensity-temperature (*I-T*) curves of C<sub>60</sub>'s eight Raman spectral lines

谱的“同时性”)各谱线强度的比值, 特别是谱线形状非常清晰的 498、1470 cm<sup>-1</sup>两条谱线的比值, 由此得到比值随温度变化的规律<sup>[1]</sup>(这是客观的, 其数据是可靠的); 然后, 考虑到在整个测量过程中谱线强度的总变化不大, 于是进而假定, 这种强度变化(以下称为  $\Delta I$ ) 只是由于温度变化而引起, 也就是假定长时间测量带来的随机变化完全忽略不计。这种假定虽有其主观人为因素, 但考虑到: 第一, 保证了激发功率变化很小, 而且多次测量进行拟合, 这样做, 可以大为减少随机变化的影响; 第二, 即使随机变化不能忽略, 对其修正之后, 图 3①~⑧各曲线的形状与变化趋势还是不会受到影响, 只是曲线起伏的幅度会有变化; 因为, 在同一温度值时, 各谱线的强度比是客观可靠的, 而 8 组曲线在同一温度值时其比例也是客观可靠的。

另外, 强度  $I$  都是指谱图上谱线的最弱处至最强处的高度, 而不是横坐标为 0 处至谱线最强处的高度; 而且, 在测量时已自动扣除了背景对谱图的影响。

在图 3 中, 可以明显看出, 全部曲线都在 250 K 附近出现一突变, 此处正是许多文献已经报道的  $C_{60}$  的一级相变点。作者曾在文献[1]中认为 150 K 附近可能是  $C_{60}$  的另一相变点, 图 3 多数曲线也在此呈现突变或峰值。“强度-温度”的这种突变位置和文献[3]报道的“频率-温度”、“线宽-温度”两种曲线的突变也是一致的。

由图 3 还可以看出,  $A_g$  模的  $1470$ 、 $498\text{ cm}^{-1}$  两条谱线的  $I$  及  $\Delta I$  相当大,  $H_g$  模的谱线则  $I$ 、 $\Delta I$  都相当小。有意思的是, 与此对应,  $A_g$  模谱线的频率变化、线宽、线宽变化都相当小; 而  $H_g$  模谱线的这些参数则多数都较大。

尤其值得注意的是,  $1470\text{ cm}^{-1}$  与  $498\text{ cm}^{-1}$  两条谱线的  $I-T$  曲线的变化趋势完全相反。在图 3 中, ②陡落为两个谷, ⑦则在对应位置凸起为两个峰; 如果去掉谷峰, 则②的基本趋势是中间隆起, ⑦为中间凹下。

在足球状的  $C_{60}$  分子中,  $A_g$  模反映的是各个碳原子在“足球”上的径向振动,  $H_g$  模则为切向振动。可初步认为, 以上实验事实表明,  $A_g$  模的振动易被入射光子  $h\nu_0$  激发, 跃迁几率比  $H_g$  模大得多。由此还可以认为,  $C_{60}$  分子内模振动以径向振动为主。而且,  $1470\text{ cm}^{-1}$  (五角形收缩) 与  $498\text{ cm}^{-1}$  (呼吸) 这两个  $A_g$  模之间有某种“竞争”机制; 当温度变化时, 其中一个的强度增加, 则伴随着另一个的强度减少; 或者说, “五角形收缩”的增强是以“呼吸”减弱为代价的, 反之亦然。尤其值得注意的是, 在相变点附近, 这种竞争现象更加剧烈。

Jeon 在研究高压作用下  $C_{60}$  拉曼谱变化时, 曾报道压力增加则谱线强度减小<sup>[8]</sup>, 并认为这可能是此时能带间隙减小而导致光的穿透深度减小。这也意味着谱线强度小是和  $h\nu_0$  被吸收数值减小相联系的。

不少作者报道了  $C_{60}$  的非线性光学性质的研究结果<sup>[9-11]</sup>, 作者推测, 也许上述竞争机制正是非线性光学性质的主要原因; 果真如此, 则在相变点附近应有更显著的非线性现象, 因为此时竞争更剧烈。所有这些, 都有待进一步深入研究。

感谢北京大学冯孙齐教授、张树霖教授的支持以及浙江大学徐亚伯教授、中山大学测试中心张卓良教授、陈建老师和物理系资料室的帮助。

## 参 考 文 献

- [1] Xiao Xinmin, Gao Changlian, Luo Honglei *et al.*, Low-temperature Raman Study of solid  $C_{60}$ . Edited by Nai-Teng Yu and Xiaoyuan Li, *Fourteenth International Conference on Raman Spectroscopy*. Hong Kong, 1994, 8, Chichester, John Wiley & Sons, 1994: 308~ 309
- [2] 罗宏雷, 王建模, 高长连等, 由拉曼谱线的线宽与频移探讨  $C_{60}$  的低温相变. 甘子钊主编, 94 秋季中国材料研讨会会议论文集, 第 1 卷, 第三分册, 北京, 化学工业出版社, 1995: 611~ 613
- [3] Chang-Lian Gao, Jian-Mo Wang, Xin-Min Xiao *et al.*, The variation of frequency and width of  $C_{60}$ 's Raman spectral lines at low temperature. Edited by S. A. Asher and P. Stein, *Fifteenth International Conference on Raman Spectroscopy*. Pittsburgh, USA, 1996, 8, New York, John Wiley & Sons, 1996: 906~ 907
- [4] 辛建之, 肖新民, 高长连等,  $C_{60}$  低温拉曼光谱测量中实验条件的保证. 江西师范大学学报(自然科学版), 1996, 20(4): 372~ 375

- [5] 赵铁男, 刘竟青, 朱 恪等, C<sub>60</sub>和 C<sub>70</sub>的拉曼光谱研究. 科学通报, 1992, **37**(9) : 788~ 791
- [6] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang *et al.*, The vibrational Raman spectra of purified solid films of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **174**(3, 4) : 219~ 222
- [7] D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang *et al.*, Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerene clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **179**(1, 2) : 181~ 186
- [8] Seung-Joon Jeon, Dongho Kim, Seong Keun Kim *et al.*, High-pressure Raman study of fullerite C<sub>60</sub>. *J. Raman Spectroscopy*, 1992, **23**(5) : 311~ 313
- [9] 罗 挺, 曾和平, 赵继然等, 富勒烯抑制自由运转的 Nd·YAg 激光器中的自锁模. 光学学报, 1995, **15**(1) : 83~ 86
- [10] 龚旗煌, 孙宇星, 杨少辰等, C<sub>60</sub>高聚物复合固体材料的反饱和吸收过程研究. 光学学报, 1993, **13**(8) : 766~ 768
- [11] Fucheng Lin, Jiran Zhao, Ting Luo *et al.*, Optical limitation and bistability in fullerene. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(3) : 2140~ 2142

## The Variation of Intensities of C<sub>60</sub>'s Raman Spectral Lines at Low Temperature

Wang Jianmo<sup>1</sup>    Gao Changlian<sup>1</sup>    Liu Zhengdong<sup>2</sup>    Tao Xiangyang<sup>1</sup>

Xin Jianzhi<sup>1</sup>    Luo Honglei<sup>3</sup>    Xiao Xinmin<sup>1</sup>

1, *Physics Department, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027*  
 2, *Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027*  
 3, *Sanwei Co. Ltd., Huangzhou 310012*

(Received 24 September 1996; revised 20 January 1997)

**Abstract** The Raman spectra of the solid C<sub>60</sub> at 284~ 10 K were measured, and the intensity-temperature curves were illustrated. For all these curves, the mutation appeared at the first order phase transition temperature 250 K. The intensity and its variation of A<sub>g</sub> mode were higher than that of H<sub>g</sub>. For the curves of 1470 and 498 cm<sup>-1</sup>, its fluctuatory tendencies were opposite, one was rising just other was decreasing. It is considered that the radial vibrations were the major motions for inner-mode vibrations of molecule, and there were some competitive function between two A<sub>g</sub> modes. The nonlinear optical effect near phase transition temperature would be more obvious.

**Key words** C<sub>60</sub>, Raman spectra, low temperature, variation of intensity.