

Эффект Шпольского в оптических спектрах замороженных растворов органического производного фуллерена C_{60} в толуоле

© Б.С. Разбирин, Е.Ф. Шека*, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов,
П.А. Трошин**, Р.Н. Любовская**

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

* Российский университет дружбы народов,
Москва, Россия

** Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: b.razbirin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 ноября 2008 г.)

Исследовались оптические спектры раствора этилового эфира C_{60} -уксусной кислоты (C_{60} ЭЭУК) в толуоле. В спектрах поглощения при $T = 80$ К наблюдалось сочетание интенсивного бесструктурного фона-пьедестала, обусловленного поглощением кластеров-комплексов с переносом заряда, и расположенного на нем слабого структурного молекулярного поглощения. При понижении температуры от 80 до 2 К наблюдалось возникновение мультиплета узких линий шириной до 5 см^{-1} , отвечающих оптическому возбуждению молекул C_{60} ЭЭУК, занимающих различные неэквивалентные позиции в матрице. Аналогичная структура наблюдалась и в спектре люминесценции раствора C_{60} ЭЭУК при $T = 2$ К. Структурный спектр люминесценции зеркально симметричен спектру поглощения. Определены частоты соответствующих переходов и отвечающих им молекулярных колебаний. Разрешенный характер обоих зеркальных спектров, полное соответствие формирующих их частот свидетельствуют о франк-кондоновском механизме электронно-колебательного взаимодействия в молекуле.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00755-а), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН (проект № 2.45) и гранта Федерального агентства по науке и инновациям № 02.513.11.3382 (2008-3-1.3-26-04).

PACS: 78.40.Ri, 81.05.Tr, 36.40.Mr

Спектры жидких растворов фуллеренов состоят из широких полос, что препятствует получению детальной и точной информации об электронном спектре растворенной молекулы. Используемые в спектроскопии методы получения структурных оптических спектров молекул (с линиями шириной в несколько обратных сантиметров), такие как метод холодного газа [1], изоляция молекул в твердых матрицах инертных газов [2] или гелиевых каплях [3], достаточно сложны и требуют наличия уникального оборудования. Кроме того, области их применения ограничены. В частности, подобными методами нельзя исследовать термически нестойкие молекулы или поляризационные характеристики оптических спектров. В связи с этим нами было предложено использовать для получения структурных спектров фуллеренов их замороженные растворы в органических растворителях. Такой метод был применен в работах [4–6], в которых была показана возможность получения спектров высокого разрешения не только молекул C_{70} , C_{60} , но и ряда их производных, внедренных в кристаллическую матрицу толуола и его аналогов. Позже подобный эффект удалось наблюдать и при введении фуллеренов в кристаллические матрицы ряда других органических соединений [7,8]. Полученные структурные спектры имели мультиплетную структуру, характерную для эффекта Шпольского для низкомолекулярных соединений [9]. Наличие мультиплета объясняется суперпозицией спектров

молекул растворенного вещества, находящихся в разных условиях топологического соответствия локальной структуры кристаллического раствора и внедренной молекулы. Топологическое соответствие структур наряду со слабым взаимодействием между примесной молекулой и кристаллической матрицей является необходимым условием получения структурного спектра. Именно с трудностями, возникающими при выполнении этого условия, связано то обстоятельство, что в растворах фуллеренов в отличие от обычных низкомолекулярных систем Шпольского наблюдения структурных спектров не столь часты. Поскольку размеры молекул фуллеренов велики, свободное размещение их в кристаллической матрице, даже если представить, что индивидуальные молекулы фуллерена однородно распределены в растворе, требует наличия пор, отвечающих фрагменту решетки, состоящему из нескольких молекул растворителя. Образование же таких больших пор в ряде матриц термодинамически невыгодно, что естественным образом затрудняет выполнение условия топологического соответствия. В действительности положение гораздо сложнее. Как хорошо известно, молекулы фуллеренов в таких растворителях, как толуол, ксилол, сероводород и других, образуют наноразмерные кластеры-ассоциаты с достаточно широким распределением их размеров по величине [10], в связи с чем условия выполнения топологического соответствия намного усложняются.

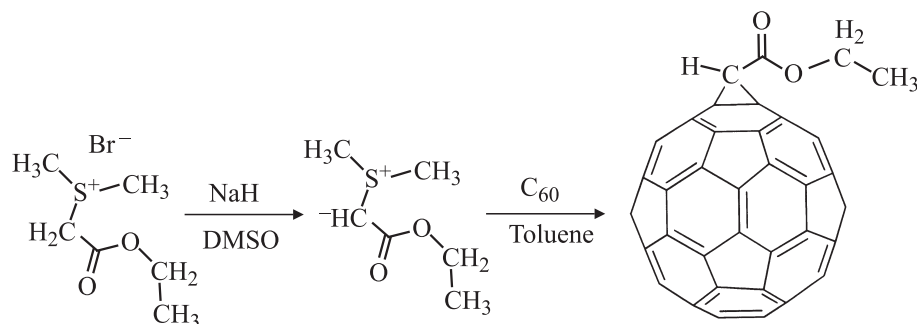


Рис. 1. Схема синтеза этилового эфира C_{60} -уксусной кислоты (C_{60} ЭЭУК).

Однако главное различие низкомолекулярных систем и растворов фуллерена проявляется именно в тех случаях, когда структурные спектры поглощения и/или люминесценции могут быть зафиксированы. Оно состоит в том, что в первом случае мультиплеты Шпольского наблюдаются на практически нулевом фоне, обусловленном лишь рассеянием света в кристаллической матрице, в то время как мультиплеты Шпольского растворов фуллеренов обычно располагаются на интенсивном бесструктурном фоне. Последнее обстоятельство объясняется образованием нанокластеров, о которых упомянулось выше. Как показывают квантово-химические расчеты, эти кластеры представляют собой комплексы с переносом заряда [6,11]. Их фотовозбуждение и/или дезактивация возбужденного состояния, сопровождающиеся переносом заряда от одной молекулы к другой, приводят к широкополосным спектрам поглощения и люминесценции, формирующим интенсивный фон. Спектры поглощения и люминесценции растворов приобретают специфический двухкомпонентный характер, определяющийся неполярной (молекулярной) и полярной составляющими [6,11]. Проявление эффекта Шпольского следует ожидать только в молекулярном спектре.

Первый анализ спектров поглощения и люминесценции растворов фуллерена с точки зрения их двухкомпонентной структуры был произведен для молекулы C_{60} [6]. В настоящей работе мы сообщаем о результатах исследования спектров раствора этилового эфира C_{60} -уксусной кислоты (C_{60} ЭЭУК) (рис. 1) в толуоле. Это соединение было синтезировано в реакции C_{60} с соответствующим сульфониевым илидом по методике, описанной ранее [12]. Состав и строение C_{60} ЭЭУК подтверждены спектрами ЯМР.

Как было установлено нами [11], эта молекула обладает высокими нелинейно-оптическими параметрами и представляет несомненный интерес с точки зрения практического применения. Квантово-химический анализ показал [11], что молекулы C_{60} ЭЭУК, введенные в толуол, намного активнее (по сравнению с молекулой C_{60}) взаимодействуют как между собой, так и с молекулами толуола, образуя нанокластеры разного размера и состава. Вследствие этого представляют интерес

сравнение спектров растворов этих молекул и их анализ с точки зрения двухкомпонентной структуры.

Образцы представляют собой стеклянные кюветы с плоскопараллельными окнами толщиной 0.5–1 mm, заполненные насыщенными растворами C_{60} и C_{60} ЭЭУК в толуоле. Исходные концентрации составляли приблизительно 2 mg/mol. При охлаждении в жидком азоте растворы кристаллизовались. Однако процессы кристаллизации растворов C_{60} и C_{60} ЭЭУК были различными. Раствор C_{60} при $T = 77.3$ K переходил в стеклообразное состояние, и образование кристалла было возможно лишь при некотором нагревании образца в парах азота (кристаллизация толуола происходит при $T = 178$ K). Последующее погружение в жидкий азот фиксировало это кристаллическое состояние. Напротив, C_{60} ЭЭУК немедленно кристаллизовался при погружении в жидкий азот, минуя стеклообразную фазу. Исходный раствор имел желтую окраску. Спектроскопические исследования проводились на дифракционном спектрометре с обратной дисперсией 0.5 nm/mm. Регистрация спектра осуществлялась с помощью ФЭУ в режиме счета фотонов. Спектры люминесценции возбуждались излучением

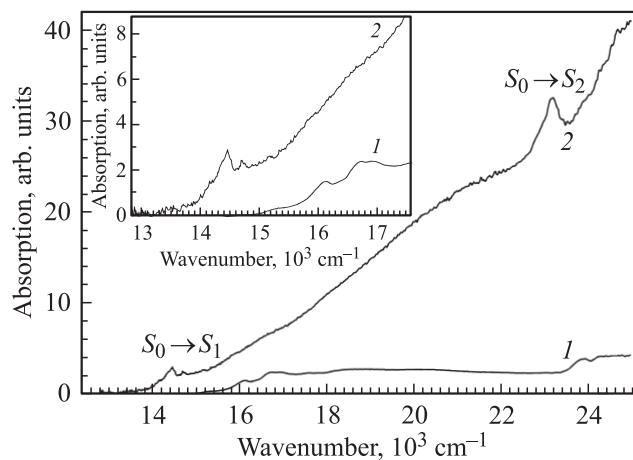


Рис. 2. Спектры поглощения замороженных растворов фуллеренов C_{60} (1) и C_{60} ЭЭУК (2) в толуоле. $T = 80$ K. На вставке в увеличенном виде представлена область спектра, отвечающего переходам $S_0 \rightarrow S_1$.

аргонового лазера. Исследования проводились при температурах 80 и 2 К.

На рис. 2 представлены спектры поглощения растворов C_{60} и C_{60} ЭЭУК в толуоле при $T = 80$ К. Как и ожидалось, общей чертой спектров является сочетание интенсивного бесструктурного фона-пьедестала, обусловленного поглощением кластеров-комплексов с переносом заряда, и расположенного на нем слабого структурного молекулярного поглощения в областях $14\,000\text{--}17\,000$ и $22\,000\text{--}25\,000\text{ cm}^{-1}$. Как обобщено в обзоре [13], молекулярный спектр C_{60} представляет собой набор вибронных полос в области синглет-синглетных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ из основного в первые возбужденные состояния молекулы. Возбужденные состояния молекулы C_{60} ЭЭУК подробно не исследованы. Для упрощения обсуждения полученных результатов мы и в этом случае будем использовать приведенные выше обозначения.

В то же время между спектрами двух растворов наблюдаются существенные различия.

1) Как показало сравнительное исследование спектров поглощения и люминесценции раствора C_{60} ЭЭУК (см. далее), молекулярный спектр поглощения в области $S_0 \rightarrow S_1$ перехода начинается интенсивной полосой с частотой $14\,440\text{ cm}^{-1}$, соответствующей чисто электронному 0–0 переходу в молекуле, в то время как в спектре C_{60} интенсивность линии 0–0 перехода исключительно мала. Увеличение интенсивности 0–0 перехода в спектре C_{60} ЭЭУК естественно связать с низкой симметрией C_{60} -ядра молекулы, обусловленной присоединенной молекулярной группой. Как показывают квантово-химические расчеты, молекулярные орбитали C_{60} ЭЭУК как вблизи НОМО (в интервале 0.4 eV), так и вблизи ЛУМО (в интервале 0.5 eV) не содержат электронных состояний атомов адденда, т.е. электронные переходы НОМО–ЛУМО происходят только с участием состояний C_{60} -ядра молекулы.

2) Молекулярный спектр поглощения C_{60} ЭЭУК смещен как целое в длинноволновую сторону примерно на 500 cm^{-1} , что является следствием воздействия присоединенного адденда на электронную структуру C_{60} -ядра.

3) Наиболее ярким отличием спектра поглощения раствора C_{60} ЭЭУК является усиление интенсивности его полярной составляющей во всей видимой области спектра, превышающей по интенсивности соответствующую составляющую в спектре поглощения раствора C_{60} более чем на порядок. Поскольку, как отмечалось выше, наличие этой составляющей связано с образованием кластеров-комплексов с переносом заряда, усиление ее интенсивности в спектре раствора C_{60} ЭЭУК свидетельствует о более эффективном кластерообразовании в этом случае, что подтверждают и квантово-химические расчеты.

Рис. 3 иллюстрирует изменение спектра поглощения раствора C_{60} ЭЭУК в области переходов $S_0 \rightarrow S_1$ при

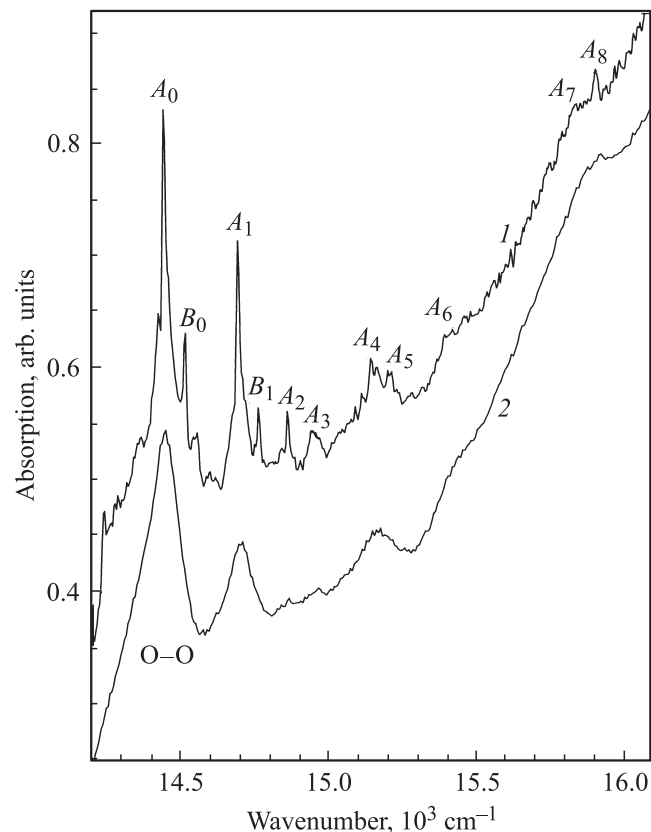


Рис. 3. Спектр поглощения замороженного раствора C_{60} ЭЭУК в толуоле в области переходов $S_0 \rightarrow S_1$ при 2 (1) и 80 К (2).

понижении температуры от 80 до 2 К. Как видно из рисунка, понижение температуры не затрагивает полярный спектр, но оказывает существенное влияние на молекулярную составляющую. При $T = 80$ К ее спектр состоит из нескольких полос шириной порядка 200 cm^{-1} . При охлаждении образца каждая из этих полос превращается в мультиплет узких линий шириной до 5 cm^{-1} . Мы связываем это превращение с ослаблением электрон-фононного взаимодействия между примесной молекулой и матрицей. Линии мультиплета как в области чисто электронного 0–0 перехода ($14\,300\text{--}14\,600\text{ cm}^{-1}$), так и в области последующих вибронных переходов отвечают оптическому возбуждению молекул C_{60} ЭЭУК, занимающих различные неэквивалентные позиции в матрице. Две наиболее интенсивные линии мультиплета 0–0 переходов обозначены на рис. 3 символами A_0 и B_0 . Их вибронные повторения обозначены соответственно $A_1\text{--}8$ и B_1 . Частоты соответствующих переходов и отвечающих им молекулярных колебаний приведены в таблице.

На рис. 4 приведены спектры поглощения и люминесценции раствора C_{60} ЭЭУК при $T = 2$ К. Как видно из рисунка, спектр люминесценции имеет сложную структуру и разделяется на две части, линией раздела которых является пунктирная прямая на частоте $14\,440\text{ cm}^{-1}$. Спектр свечения, расположенный слева от этой ли-

Частоты вибронных полос (cm^{-1}) структурных спектров поглощения и люминесценции раствора C_{60} ЭЭУК в толуоле при 2 К

Поглощение ($S_0 \rightarrow S_1$)			Люминесценция ($S_1 \rightarrow S_0$)		
Полоса	Вибронный переход	Колебание	Полоса	Вибронный переход	Колебание
A_0	14 440	0–0	A_0	14 435	0–0
B_0	14 515	0–0	B_0	—	—
A_1	14 690	250	A_1	14 180	255
B_1	14 760	245	B_1	—	—
A_2	14 860	420	A_2	14 005	430
A_3	14 945	505	A_3	13 920	515
A_4	15 140	700	A_4	13 725	710
A_5	15 200	760	A_5	13 645	790
A_6	15 395	955	A_6	13 460	975
A_7	15 855	1415	A_7	13 005	1430
A_8	15 905	1465	A_8	12 965	1470

нии, фиксирующей положение резонансно совпадающих начальных полос структурных спектров поглощения и люминесценции, представляет собой двухкомпонентный спектр, аналогичный спектру поглощения и состоящий из структурного молекулярного спектра, расположенного поверх интенсивного колоколообразного фона. Структурный спектр несомненно зеркально симметричен спектру поглощения. Он представляет собой хорошо выраженную серию вибронных переходов, берущих свое начало от линии, резонансно совпадающей с линией A_0 спектра поглощения. В области переходов A_7 и A_8 спектр флуоресценции накладывается на спектр фосфоресценции со слабо выраженной структурой. Спектр колебательных частот, приведенный в таблице, отвечает отсчету соответствующих вибронных линий от линии чисто электронного перехода A_0 . Как видно из таблицы, формирование зеркальных спектров люминесценции и поглощения осуществляется одними и теми же колебаниями, частоты которых в возбужденном состоянии молекулы (поглощение) в среднем на 3% ниже частот в основном электронном состоянии (люминесценция).

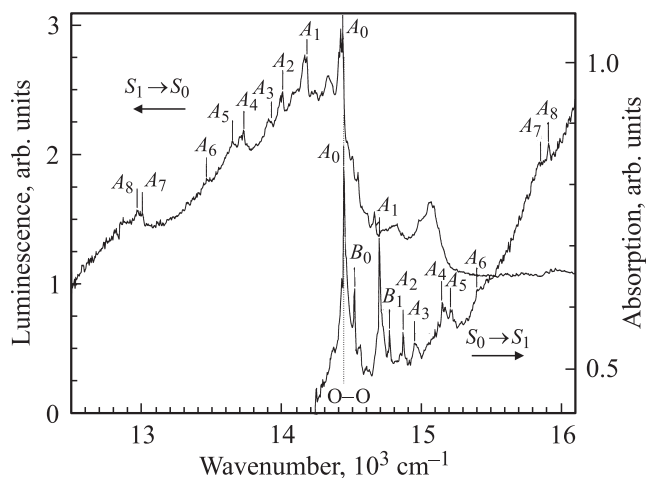


Рис. 4. Спектры излучения и поглощения замороженных растворов C_{60} ЭЭУК в толуоле. $T = 2$ К.

Разрешенный характер обоих зеркальных спектров, полное соответствие формирующих их частот свидетельствуют о франк-кондоновском механизме электронно-колебательного взаимодействия в молекуле [14]. Следует также отметить отличие частот колебаний, активных в вибронных спектрах молекулы C_{60} ЭЭУК, от соответствующих колебаний в молекулярных спектрах C_{60} , формирование вибронных спектров которого подчинено механизму Герцберга–Теллера [6]. Колоколообразный фон под спектрами флуо- и фосфоресценции отвечает переходам из нижайших полярных состояний.

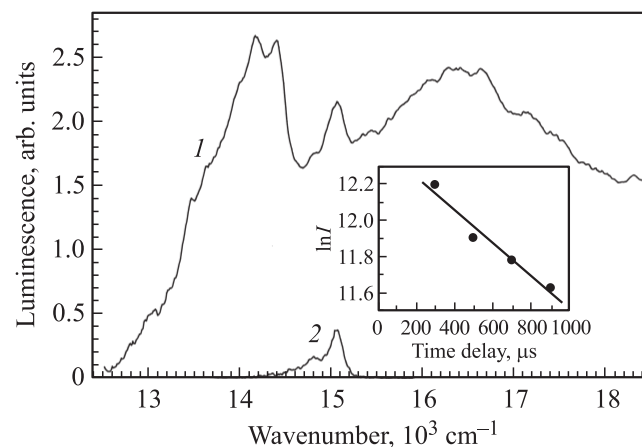


Рис. 5. Временная зависимость спектра излучения замороженного раствора C_{60} ЭЭУК в толуоле. $T = 80$ К. 1 — интегральный по времени спектр, 2 — спектр с задержкой $400 \mu\text{s}$. На вставке приведена временная зависимость интенсивности полосы 15000 cm^{-1} .

Помимо этого в спектре излучения наблюдается свечение в видимой области спектра („голубое свечение“ [15]), расположенное справа от вертикальной пунктирной линии на рис. 4. Этот спектр в свою очередь содержит компоненты с малым и большим временами затухания (рис. 5). Он соответствует свечению нанокластеров молекул C_{60} ЭЭУК, структура и излучательные

особенности которых подробно описаны в [11]. Появление этого спектра связано со сложными процессами усиления электромагнитного излучения на нанокластерах фуллеренов, оптическое возбуждение которых сопровождается созданием электронно-дырочной плазмы посредством возбуждения локализованных экситонов с переносом заряда [15], и свидетельствует о высокой нелинейно-оптической активности исследованного раствора [11].

Список литературы

- [1] R.E. Haufler, Y. Chai, L.P.F. Chibante, M.R. Fraelich, R.B. Weisman, R.F. Curl, R.E. Smalley. *J. Chem. Phys.* **95**, 2197 (1991).
- [2] A. Sassara, G. Zerza, M. Chergui. *J. Phys. B* **29**, 4997 (1996).
- [3] J.D. Close, F. Federmann, K. Hoffmann, N. Quaas. *Chem. Phys. Lett.* **276**, 393 (1997).
- [4] Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, А.В. Чугреев, Ю.С. Грушко, С.Н. Колесник. *Письма в ЖЭТФ* **60**, 435 (1994).
- [5] Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, А.В. Чугреев, Д.К. Нельсон, Ю.С. Грушко, С.Н. Колесник, В.Н. Згоник, Л.В. Виноградова, Л.А. Федорова. *ФТТ* **38**, 943 (1996).
- [6] B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, E.F. Sheka, M. Prato. *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 2787 (2007).
- [7] J.B.M. Warntjes, I. Holleman, G. Meijer, E.J.J. Groenen. *Chem. Phys. Lett.* **261**, 495 (1996).
- [8] J.H. Rice, J.-P. Galaup, S. Leach. *Chem. Phys.* **279**, 23 (2002).
- [9] Э.В. Шпольский. *УФН* **77**, 321 (1962).
- [10] B.M. Ginzburg, S. Tuicheiv. *J. Macromol. Sci. B* **44**, 1 (2005).
- [11] E.F. Sheka, B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, M.Yu. Degunov, R.N. Lyubovskaya, P.A. Troshin, N.V. Kamanina. *J. Phys. Chem. A*, in press.
- [12] Y. Wang, J. Cao, D. Schuster, S.R. Wilson. *Tetrahedron Lett.* **36**, 6843 (1995).
- [13] G. Orlandi, F. Negri. *Photochem. Photobiol. Sci.* **1**, 289 (2002).
- [14] K.P. Meletov, E.F. Sheka. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **43**, 203 (1977).
- [15] B.S. Razbirin, E.F. Sheka, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, P.A. Troshin, R.N. Lyubovskaya. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 159 (2008).