

02;03;07;12

Кинетика изменения электронной структуры фуллерена C_{60} в процессе комплексообразования в растворах N-метил-пирролидона

© Ю.Ф. Бирюлин, Н.П. Евлампиева, Е.Ю. Меленевская,
В.Н. Бочаров, В.Н. Згонник, Е.И. Рюмцев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
НИИ физики С.-Петербургского государственного университета
Институт высокомолекулярных соединений РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 29 марта 2000 г.

Представлена эволюция спектров оптического поглощения и фотолуминесценции растворов фуллеренов в полярном растворителе N-метил-пирролидоне в зависимости от концентрации C_{60} . Ее сопоставление с динамикой изменения электрооптических свойств этих растворов позволяет утверждать, что при больших концентрациях фуллеренов, близких к предельно растворимой ($1 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), реализуется медленный, ассоциативный механизм взаимодействия, а при малых концентрациях (менее $5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) — относительно быстрый механизм комплексообразования между молекулами фуллеренов и растворителя, который приводит к радикальным изменениям в электронной структуре фуллерена.

Специфической особенностью фуллерена C_{60} является его способность вступать в соединения донорно-акцепторного типа с различными органическими и неорганическими донорами электронов в растворах [1]. В последнее время появились работы, показывающие, что фуллерен C_{60} взаимодействует на донорно-акцепторном уровне не только с известными комплексообразующими соединениями (например, тетрафульваленами [2] или каликсаренами [3]), но и с обычными органическими растворителями, образуя комплекс с определенным числом их молекул при растворении [1,4,5]. Так, в работах [4,5] методом ЯМР-спектроскопии были определены параметры кристаллической решетки комплексов $C_{60} \cdot 4C_6H_6$ и $C_{60} \cdot C_6H_5(CH_3)$, полученных медленным

выпариванием при комнатной температуре из растворов C_{60} в бензоле и толуоле соответственно.

Представленные в настоящей работе данные позволяют утверждать, что фуллерен C_{60} вступает в комплекс с молекулами еще одного растворителя — полярного циклического органического соединения N-метил-пирролидона.

Ранее [6] при исследовании C_{60} методами гидродинамики и электрооптики в растворах в N-метил-пирролидоне (МП) и N-метил-морфолине было показано, что свойства растворов C_{60} в этих растворителях изменяются во времени в связи с медленно развивающимися процессами агрегирования. Там же [6] была отмечена особая роль растворителей в этом процессе. Данное исследование предпринято с целью более детального изучения взаимодействия растворителя МП с фуллереном C_{60} оптическими методами.

В настоящей работе получены и проанализированы спектры поглощения в области электронных переходов и спектры фотолюминесценции растворов C_{60} в МП при вариации способа их приготовления, и установлено изменение спектров во времени. Спектральные данные сопоставлены с динамикой изменения электрооптических свойств (двойного лучепреломления в электрическом поле) растворов C_{60} в МП в зависимости от концентрации и времени хранения растворов.

Методика эксперимента. Оптические спектры поглощения растворов C_{60} в МП в области 220–900 нм были получены с применением спектрофотометра Spexord M40 с использованием кювет с длиной оптического пути 2 мм и 1 см.

Фотолюминесценцию (ФЛ) растворов исследовали методом модуляции возбуждающего излучения лазера (488 нм, частота модуляции 135 Hz) с последующим селективным усилением и синхронным детектированием. В качестве фотоприемника использовали фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62 с широкой спектральной характеристикой (280–1200 нм). Мощность оптического возбуждения не превышала 100 мВт.

Электрооптические свойства растворов C_{60} в МП изучали в импульсном электрическом поле при длительности прямоугольного импульса 40 μ s. Для регистрации явления двойного лучепреломления растворов, возникающего под действием электрического поля, использовали фотоэлектрическую систему с применением низкочастотной модуляции эллиптической поляризации света [7].

Спектральные и электрооптические измерения проводились при комнатной температуре.

Для исследований использовали фуллерен C_{60} производства ООО "Фуллереновые технологии" с классификацией 99 mass %.

Исходные растворы C_{60} в МП готовили при максимальной концентрации $c_1 = 0.1 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [6], процесс растворения продолжался в течение 2 суток. Затем оставляли часть раствора в исходной концентрации c_1 , а из оставшейся части приготавливали несколько растворов с концентрациями $c_2 = 0.8c_1$; $c_3 = 0.6c_1$, $c_4 = 0.5c_1$; $c_5 = 0.2c_1$; $c_6 = 0.1c_1$, которые использовали для оптических исследований.

Результаты измерений и их обсуждение. Изучение ФЛ C_{60} в МП в зависимости от концентрации и времени хранения растворов показало, что при некоторых концентрациях характер и вид спектров ФЛ начинает резко изменяться, свидетельствуя об изменении состояния электронной структуры фуллера.

На рис. 1, *a* и *b* показано изменение спектров ФЛ растворов при концентрациях c_1 и $c_6 = 0.01 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ соответственно за период в 38 дней. Более концентрированный раствор продемонстрировал неизменность вида спектра ФЛ за месяц наблюдения, однако его квантовая эффективность (или выход излучательной рекомбинации) возросла примерно в 3 раза за это время (рис. 1, *a*). Спектр ФЛ разбавленного в 10 раз раствора c_1 существенно изменился за время наблюдения: от очень слабого по интенсивности с максимумом около 1.65 eV сразу после приготовления и двух дней хранения и условно напоминающего спектр ФЛ фуллера C_{60} в толуоле [8] он через 15 дней возрос по интенсивности ФЛ в несколько раз и сместился в область больших энергий на 0.4–0.5 eV (по максимуму спектра), значительно уширившись (рис. 1, *b*). В последующие 2 недели после резкой трансформации вид этого спектра уже практически не изменялся. Таким образом, исследование ФЛ C_{60} в МП показало, что изменение характера межмолекулярного взаимодействия в этих растворах со временем существенно зависит от концентрации растворов. При больших концентрациях фуллера в МП преобладает обычный ассоциативный механизм: в первые дни наблюдения спектр ФЛ мало отличается от спектра исходного молекулярного фуллера [8], а затем медленно изменяется во времени по мере возрастания межмолекулярного взаимодействия (рис. 1, *a*). В разбавленном растворе ($c = 0.1c_1$, рис. 1, *b*) преобладает другой процесс, который протекает достаточно быстро (от нескольких суток

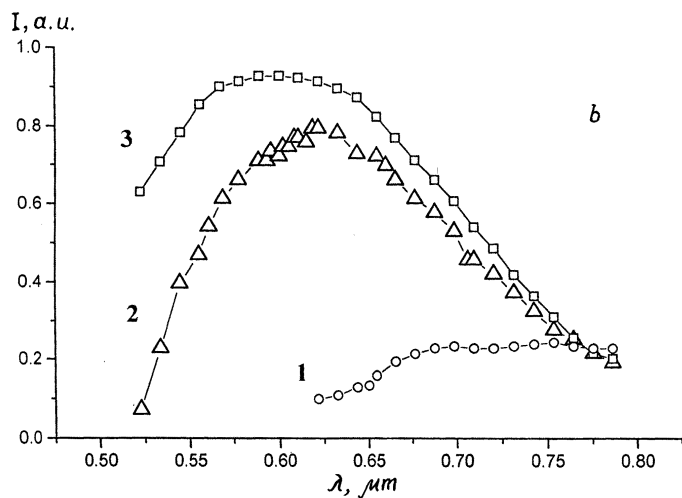
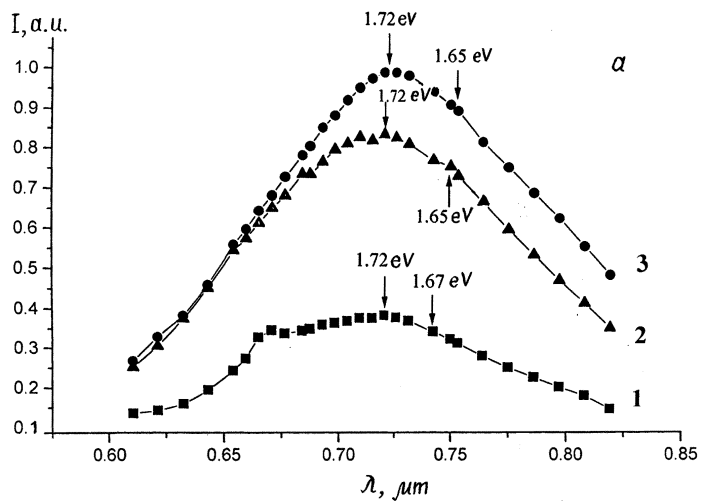


Рис. 1. Изменение во времени спектра ФЛ раствора C_{60} в МП при концентрации фуллерена: $a - 0.1 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 1 — через 2 дня после растворения; 2 — через 15 дней; 3 — через 38 дней; $b - 0.01 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 1 — через 2 дня после растворения; 2 — через 15 дней; 3 — через 38 дней.

до нескольких часов) и приводит к радикальному изменению электронной структуры фуллерена и появлению рекомбинационных переходов, существенно отличающихся от типичных для изолированного C_{60} .

Изучение оптического поглощения растворов C_{60} в МП в ультрафиолетовой области длин волн при концентрациях $\sim (0.005 \div 0.006) \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ показало, что характерная для C_{60} полоса поглощения 330 nm [9] присутствует только в спектрах растворов, приготовленных непосредственно перед измерением, а затем постепенно "исчезает" с течением времени. Скорость изменения характера поглощения зависела от концентрации раствора, из которого готовился объект исследования. Рис. 2 демонстрирует динамику

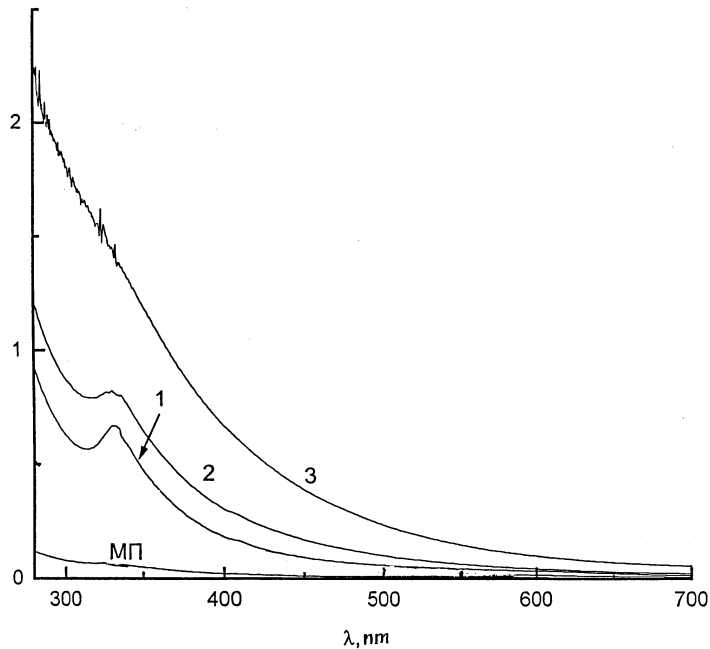


Рис. 2. Изменение во времени УФ-спектра поглощения раствора C_{60} в МП при концентрации $0.005 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$: 1 — сразу после приготовления из раствора с исходной концентрацией $0.1 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 2 — через 4 часа; 3 — спектр того же раствора через 3 дня. Здесь же приведена зависимость поглощения растворителя — МП от длины волны света.

изменения спектра оптического поглощения раствора C_{60} в МП при концентрации $0.005 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, приготовленного из раствора исходной концентрации c_1 непосредственно перед измерением. Характерный для C_{60} максимум поглощения в этом растворе вырождался практически полностью в течение 3 дней с момента начала эксперимента. Если раствор для исследования готовили из разбавленных растворов с $c \leq 0.5c_1$, то эволюция изменения спектров поглощения была существенно более быстрой: изменения, аналогичные тем, что представлены на рис. 2, происходили в течение нескольких часов.

Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения растворов C_{60} в МП весьма специфичны. Обычно при образовании сольватов C_{60} в различных растворителях наблюдается сдвиг края УФ-поглощения на величину порядка 0.1 eV в сторону больших энергий по сравнению с индивидуальным C_{60} [10]. Характер УФ-спектров поглощения C_{60} в МП не соответствует типичному сольватированию C_{60} молекулами растворителя и свидетельствует о том, что в среде МП C_{60} переходит в некоторое новое состояние с новой электронной структурой оптических переходов. При этом изменение состояния фуллерена характеризуется медленной кинетикой в концентрированных растворах ($c \sim 0.1 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) и происходит очень быстро, если $c \leq 0.05 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Качественное изменение характера взаимодействия фуллерена с молекулами МП при последовательном разбавлении подтверждают и данные по двойному лучепреломлению растворов C_{60} в МП, возникающему под действием импульсного электрического поля.

В растворах C_{60} в МП наблюдалась резкая смена знака электрооптического эффекта с отрицательного на положительный в области концентраций растворов $(0.05 \div 0.06) \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, свидетельствующая об изменении свойств растворов в данной области концентраций (рис. 3).

Поскольку молекула C_{60} должна быть практически оптически изотропна (что определяется высокой симметрией формы этой молекулы), то, очевидно, наблюдающийся в исследуемых растворах отрицательный (т.е. меньший по абсолютной величине, чем в растворителе) электрооптический эффект может быть связан с тем, что какая-то часть молекул растворителя, связанная (или ассоциированная) с C_{60} , исключена из процесса ориентации под действием электрического поля. Смена знака электрооптического эффекта в выделенной области концентраций указывает на то, что полярные молекулы растворителя различным образом вовлекаются в процесс ориентации полем при $c > 0.05 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

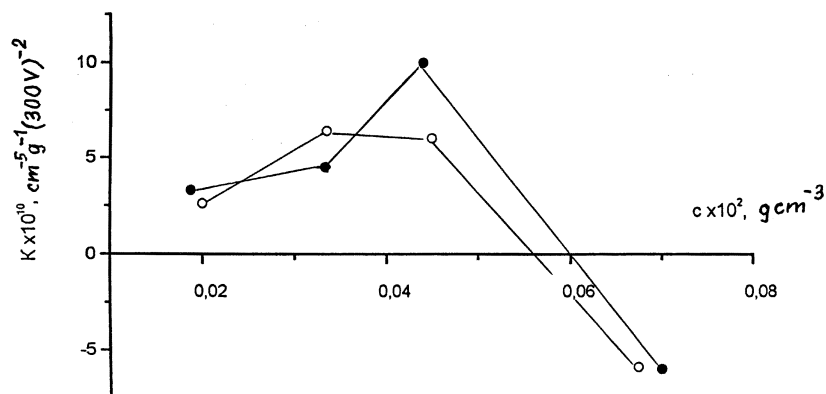


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельной электрооптической постоянной K , рассчитанной на единицу массы фуллерена при последовательном разбавлении раствора C_{60} в МП. Приведены данные для двух независимо приготовленных растворов.

и $c < 0,05 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Возникновение положительного по знаку эффекта при концентрациях C_{60} в МП $\sim 0,05 \cdot 10^{-2} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ может свидетельствовать об образовании полярного несимметричного по форме комплекса C_{60} с молекулами МП. Ориентация этих новых образований электрическим полем приводит к тому, что электрооптический эффект раствора становится по абсолютной величине больше, чем в чистом МП.

Сравнение оптических спектров поглощения C_{60} и образовавшегося комплекса C_{60} с МП (выделенного из раствора после удаления МП в вакууме) в другом растворителе, хлористом метиле, указывает на сохранение основных особенностей спектра поглощения фуллерена C_{60} в УФ-области и появление слабого поглощения в области 435 и 460 nm (рис. 4), соответствующего наблюдаемым изменениям при образовании комплекса C_{60} с поливинилпирролидоном — полимерным аналогом МП [10].

Суммируя результаты проведенных исследований растворов C_{60} в МП, можно сделать следующие выводы о характере взаимодействия фуллерен–растворитель и его кинетике при последовательном уменьшении концентрации раствора.

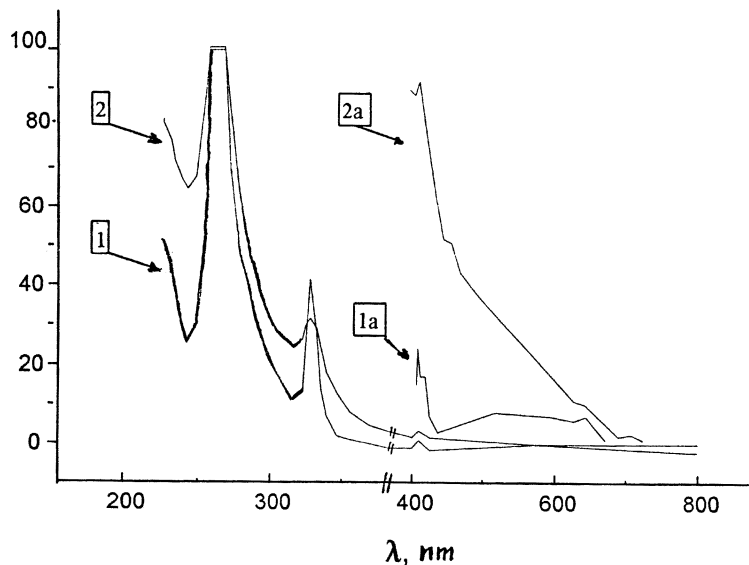


Рис. 4. Оптические спектры поглощения в хлористом метиле C_{60} и комплекса C_{60} с МП, выделенного из раствора путем удаления в вакууме избытка МП, не вошедшего в комплекс: *1* — спектр поглощения C_{60} в хлористом метиле; *1a* — длинноволновая часть спектра при увеличении интенсивности поглощения $\times 0.2$; *2* — спектр комплекса C_{60} с МП в хлористом метиле; *2a* — длинноволновая часть спектра при увеличении интенсивности поглощения $\times 0.1$.

1. Молекулы МП в значительной степени ассоциированы с молекулами C_{60} при концентрациях растворов $\sim 0.1 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, близких к предельно растворимым. Характер межмолекулярного взаимодействия в системе C_{60} –МП изменяется со временем и зависит от концентрации раствора.

2. При последовательном разбавлении растворов до концентраций порядка $(0.05 \div 0.06) \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ спектральные, оптические и электрооптические свойства системы C_{60} –МП резко изменяются, свидетельствуя о переходе C_{60} в состояние с новой электронной структурой, которое мы считаем комплексом C_{60} с МП. При этом происходит сдвиг максимума спектра ФЛ раствора в сторону больших энергий на

величину $\sim 0.4 \div 0.5$ eV, а в области электронных переходов в спектрах поглощения этих растворов исчезают полосы, характерные для C_{60} .

3. Комплекс C_{60} с МП, выделенный из МП и растворенный в хлористом метиле, проявляет в сравнении со спектром поглощения C_{60} дополнительное поглощение в области 435 и 460 nm, характерное для комплекса C_{60} с поливинилпирролидоном, что подтверждает единую природу взаимодействия C_{60} с гетероциклами этих соединений.

Работа выполнена в рамках межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры", проект № 98076, а также Федеральной программы "Интеграция", № 7 (326.38).

Список литературы

- [1] *Конярев Д.В., Любовская Р.Н.* // Успехи химии. 1999. Т. 68. В. 1. С. 23–44.
- [2] *Izuoka A., Tachikawa T., Sugawara T., Suzuki Y., Konno M., Saito Y., Shinohara H.* // Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. С. 1472.
- [3] *Suzuki T., Nakashima K., Shinkai S.* // Chem. Lett. 1994. С. 699.
- [4] *Masin F., Grell A.-S., Messari I., Gusman G.* // Solid State Commun. 1998. V. 106. N 1. P. 59–62.
- [5] *Grell A.-S., Messari I., Pirotte P., Tekely P., Ceolin R., Szwarc H., Masin F.* // Mol. Nanostruct., Proc. Int. Wintersch. Electron. Prop. Novel Mater. 1999. P. 28–31. AIP conference proceedings.
- [6] *Евлампиева Н.П., Полушин С.Г., Лавренко Н.П., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Рюмцев Е.И.* // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 7. С. 1282–1287.
- [7] *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Гл. 7. Л.: Наука, 1986. 379 с.
- [8] *Бирюлин Ю.Ф., Виноградова Л.В., Згонник В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. В. 22. С. 71–75.
- [9] *Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В.* // УФН. 1998. Т. 168. В. 11. С. 1195–1220.
- [10] *Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Новокрещенова А.В., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С.* // ЖПХ. 1997. Т. 70. В. 9. С. 1538–1542.