

# Линейчатый спектр поглощения галогенофуллерена $C_{60}Cl_{24}$

© Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, А.В. Чугреев, А.С. Згода, В.П. Смирнов\*, Ю.С. Грушко\*\*, С.Г. Колесник\*\*, П.-Ф. Коэр\*\*\*, Ж. Льевэн\*\*\*, Р. Колэн\*\*\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный институт точной механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

\*\* Институт ядерной физики им. Б.П. Константинова,  
188350 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

\*\*\* Universite Libre de Bruxelles,  
1050 Brussels, Belgium

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

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2001 г.)

Исследованы оптические спектры галогенофуллерена  $C_{60}Cl_{24}$  в кристаллическом состоянии, а также спектры матрично-изолированных молекул  $C_{60}Cl_{24}$ . В обоих случаях обнаружена богатая линейчатая структура спектров поглощения в диапазоне энергий 1.5–3.0 eV. Предложена схема электронных энергетических уровней молекулы, ответственных за наблюдающиеся оптические переходы. Рассчитаны параметры геометрической структуры молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  в предположении ее  $T_h$ -симметрии. Эти данные использованы для теоретического исследования эффекта встраивания молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  в кристаллическую матрицу толуола, приводящего к возникновению тонкой структуры спектра (аналог эффекта Шпольского), наблюдавшейся экспериментально в данной работе.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 00-03-33016, Министерства образования РФ Е 00-5.0-338 (В.П.С.), программой Министерства науки РФ „Фуллерены и атомные кластеры“, грантами INTAS 97-11894, INTAS YSF 00-59 (А.В.Ч.).

Галогенизированные фуллерены относятся к так называемым синтонам, являющимся типичными промежуточными звеньями в синтезе ряда фуллереновых производных, представляющих интерес для разнообразных практических приложений. Поэтому изучение физических свойств и, в частности, электронной структуры галогенофуллеренов оптическими методами представляет собой актуальную задачу. В результате соединения фтора, хлора или брома с  $C_{60}$  формируются устойчивые молекулы галогенофуллеренов с различной стехиометрией [1–3] с образованием сильных ковалентных связей, в то время как йодофуллерены характеризуются слабыми ван-дер-ваальсовыми связями молекулярного йода с углеродным каркасом.

Галогенофуллерены при нормальных условиях являются молекулярными кристаллами. В то же время они растворимы в ряде органических растворителей с сохранением структуры молекулы, что позволяет проводить сравнительные исследования их оптических спектров как в кристаллическом состоянии (в фуллеритах), так и в молекулярном состоянии, в виде „замороженного газа“ матрично-изолированных молекул. В настоящей работе приводятся результаты исследований оптических электронных спектров наименее изученного  $C_{60}Cl_{24}$  в кристаллическом и молекулярном состояниях. Впервые установлено, что в отличие от других галогенофуллеренов  $C_{60}Cl_{24}$  обладает весьма четкой линейчатой структурой в ближней ИК и видимой областях спектра. В работе также кратко описан метод получения  $C_{60}Cl_{24}$  и результаты теоретического исследования геометриче-

ской структуры этой молекулы (в предположении ее  $T_h$ -симметрии).

## 1. Синтез $C_{60}Cl_{24}$

Синтез  $C_{60}Cl_{24}$  проведен методом хлорирования кристаллического  $C_{60}$  в атмосфере хлора при нагревании. Фуллерен  $C_{60}$  выделен из фуллереносодержащей сажи, приготовленной стандартным методом Кретчмера [4] в электрической дуге из спектрально-чистых графитовых стержней. Выделение и очистка проводились методом селективной рекристаллизации, далее флэш-хроматографией на активированном угле и вакуумным отжигом. Чистота полученного  $C_{60}$ , по данным высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) на колонне со стационарной фазой C18–силикагель, составляла 99.9%+. Хлор получен окислением HCl в концентрированном растворе хромовой кислоты при нагревании, высушен последовательно над  $CaCl_2$  и  $P_2O_5$  и очищен от кислорода пропусканием над пористым углем при 750°C. Нагревание  $C_{60}$  проведено в темноте при 310°C в потоке хлора 15 ml/min; изменение веса образца периодически контролировалось. Было обнаружено, что вес продукта реакции увеличивался, приближаясь асимптотически к значению, соответствующему формуле  $C_{60}Cl_{24}$ . Нам удалось получить максимальное содержание хлора в молекуле, соответствующее атомному отношению углерода к хлору 60:23.97. (рис. 1). На основе этих результатов можно заключить, что при

данных условиях синтеза в исходном продукте отсутствуют молекулы, содержащие более 24 атомов хлора.

Полученный продукт представлял собой желто-бурый мелкокристаллический порошок, хорошо растворимый в органических растворителях.

## 2. Геометрическая структура молекулы $C_{60}Cl_{24}$

Согласно [5], линии в колебательных спектрах хлорофуллерена  $C_{60}Cl_{24}$  оптически активны либо в рамановских, либо в ИК спектрах, следовательно, можно сделать вывод о наличии у молекулы центра инверсии. Поэтому есть основания полагать, что молекула  $C_{60}Cl_{24}$  имеет симметрию  $T_h$ , как и молекула  $C_{60}Br_{24}$ . В такой структуре все атомы хлора эквивалентны.

Мы произвели расчет геометрической структуры молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  с использованием параметров уни-

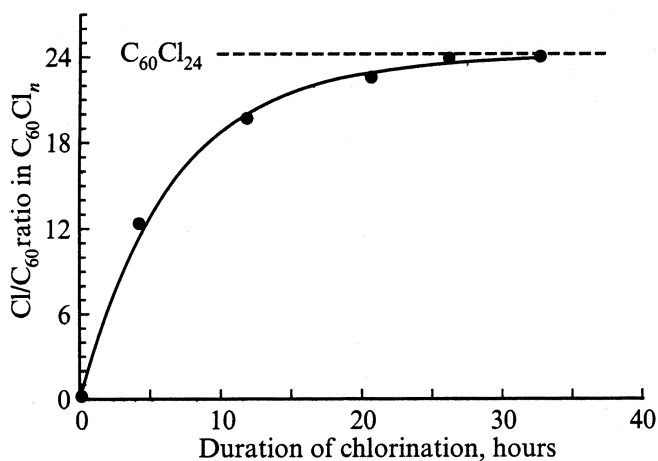


Рис. 1. Зависимость массы продукта реакции от времени ее проведения.

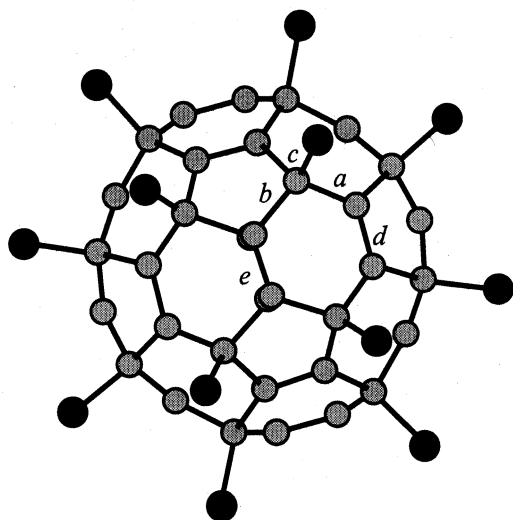


Рис. 2. Геометрическая структура молекулы  $C_{60}Cl_{24}$ .

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчетов геометрической структуры и распределения заряда в молекулах галогенофуллеренов

	$C_{60}Cl_{24}$	$C_{60}Br_{24}$
Длина C–C-связей, Å		
a	1.4876	1.4828
b	1.5272	1.5235
c	1.5231	1.5187
d	1.3537	1.3559
e	1.3351	1.3367
Длина C–X-связей, Å		
	1.7507	1.9425
Распределение заряда		
Среднее значение заряда на один атом галогена	+0.005488 e	+0.09325 e
Полный заряд, переданный, углеродному остову	+0.1317 e	+2.238 e

версального силового поля (UFF) [6]. Далее геометрия  $C_{60}Cl_{24}$  оптимизировалась в полуэмпирическом приближении Хартри–Фока квантово-химическим методом AM1 (Austin Model 1) с использованием расчетной программы GAUSSIAN 98 [7].

В такой молекуле присутствует типов C–C-связей пять, из которых 72 одинарные, а остальные 18 — двойные (рис. 2). В табл. 1 приведены результаты расчетов для  $C_{60}Cl_{24}$ , где они сравниваются с данными для  $C_{60}Br_{24}$ , рассчитанными нами тем же методом, и экспериментальными данными [1]. Одинарные C–C-связи в молекуле  $C_{60}Cl_{24}$  длиннее, чем в  $C_{60}Br_{24}$ , а двойные связи несколько короче. Расчетная длина C–Cl-связи (1.7507 Å) заметно меньше, чем соответствующая C–Br-связь в  $C_{60}Br_{24}$ . Анализ заселенности молекулярных орбиталей, выполненный методом AM1, показывает, что электронная плотность в молекуле  $C_{60}Cl_{24}$  смещена к атомам хлора. С каждого атома хлора фуллереновому остову передается заряд, в среднем равный +0.0055|e|, где он распределяется главным образом по атомам углерода в  $sp^2$ -гибридизованных состояниях. В отличие от  $C_{60}Br_{24}$ , в котором все атомы углерода имеют избыток положительного заряда в результате сильного смещения электронной плотности,  $sp^3$ - и  $sp^2$ -атомы углерода в  $C_{60}Cl_{24}$  имеют соответственно либо недостаток, либо избыток положительного заряда.

## 3. Оптические спектры $C_{60}Cl_{24}$

Спектроскопические исследования проводились с помощью установки на базе двойного монохроматора ДФС-12 с обратной дисперсией 0.5 nm/mm. Регистрация спектра осуществлялась ФЭУ-79 в режиме счета фотонов. Поликристаллические образцы  $C_{60}Cl_{24}$  представляли собой слой порошкообразного материала толщи-

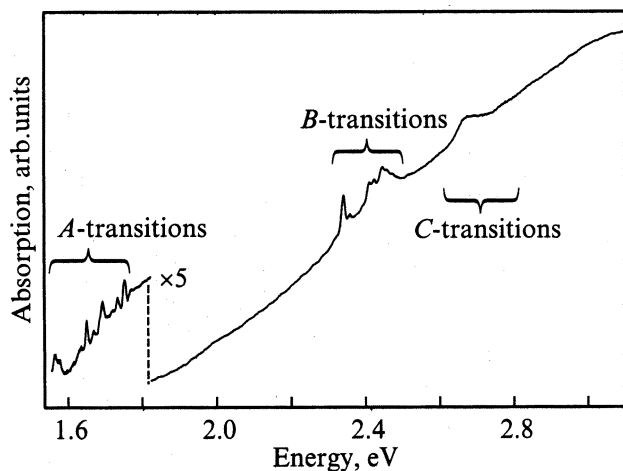


Рис. 3. Спектр поглощения кристаллического порошка  $C_{60}Cl_{24}$ .  $T = 80$  К.

ной 100–200  $\mu m$ , помещенного между двумя стеклянными пластинками. Образцы матрично-изолированных молекул готовились путем замораживания раствора фуллерена в органическом растворителе, помещенном в стеклянную ампулу.

На рис. 3 представлен спектр пропускания поликристаллического  $C_{60}Cl_{24}$  при  $T = 80$  К. Как видно, он характеризуется наличием большого числа линий поглощения различной ширины, причем их ширина увеличивается по мере продвижения в коротковолновую сторону спектра. Наблюдающийся спектр в первом приближении можно разделить на 3 группы линий. Обозначим их как группы *A*, *B* и *C*. Длинноволновая группа (*A*) характеризуется наименьшей шириной линий (их полуширина составляет  $\approx 10$  meV) и расположена в энергетическом интервале 1.5–1.8 eV. Вторая группа (*B*) наблюдается в интервале энергий 2.3–2.5 eV. Полуширина линий составляет  $\approx 20$  meV. Третья группа (*C*) состоит из двух полос полушириной  $\approx 50$  meV. В пределах каждой группы можно выделить линии, соответствующие чисто электронным переходам, а также линии, отвечающие их колебательным повторениям. В табл. 2 приведены значения энергий всех наблюдающихся серий линий (*A*, *B* и *C*) и дана их предварительная интерпретация. В таблице указаны как энергии чисто электронных переходов ( $E_{0-0}$ ), так и энергии соответствующих колебательных квантов. Обратим внимание, что линия с максимумом 1.817 eV имеет большую ширину и, по-видимому, состоит из нескольких колебательных мод с энергиями в интервале 50–80 meV.

Люминесценция  $C_{60}Cl_{24}$  чрезвычайно слаба, что указывает на значительную роль безызлучательных процессов. При  $T = 80$  К нам удалось обнаружить лишь три слабые линии излучения в спектральном интервале 1.55–1.66 eV, по спектральному положению приблизительно совпадающие с соответствующими линиями поглощения (рис. 4).

Исследование  $C_{60}Cl_{24}$  в замороженных органических растворителях при  $T = 80$  К показало, что спектры матрично-изолированных молекул почти не отличаются от спектра кристаллического порошка  $C_{60}Cl_{24}$  (рис. 4). Наблюдается лишь небольшое сужение линий и некоторое перераспределение интенсивности между ними. Все это указывает на ярко выраженный молекулярный характер кристалла  $C_{60}Cl_{24}$ . Рис. 4 и 5 иллюстрируют более подробно детали спектров группы *A* и *B*. Заметим, что интенсивность длинноволновой группы линий *A* приблизительно в 5 раз меньше, чем более коротковолновых линий *B* и *C*. Это указывает на меньшую вероятность переходов типа *A*.

Теоретические расчеты электронных энергетических уровней молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  в литературе отсутствуют.

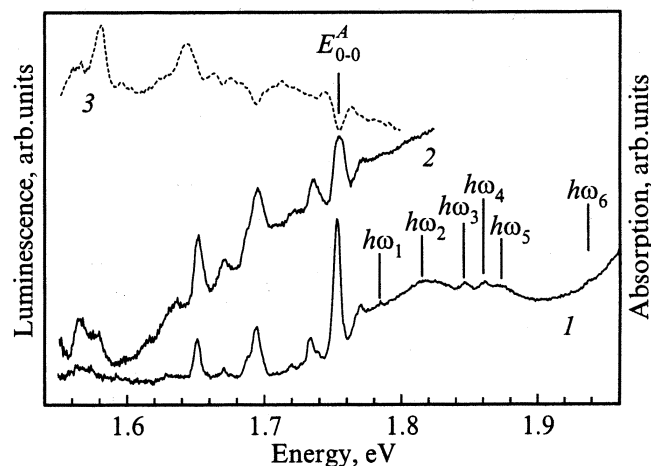


Рис. 4. Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (3) кристаллического порошка  $C_{60}Cl_{24}$  (2) и матрично-изолированных молекул  $C_{60}Cl_{24}$  (1, 3) в матрице 1,2,4-хлорбензола. „Провалы“ в спектре люминесценции в диапазоне 1.69–1.76 eV обусловлены эффектом реабсорбции излучения.  $T = 80$  К.

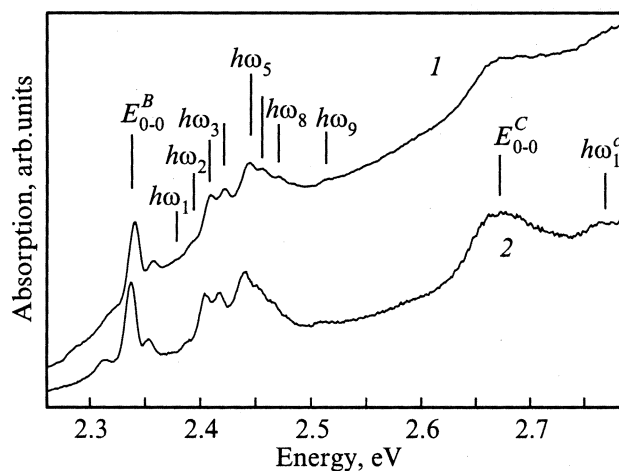


Рис. 5. Фрагмент спектров поглощения кристаллического порошка (1) и матрично-изолированных молекул (2)  $C_{60}Cl_{24}$  в матрице бромбензола.  $T = 80$  К.

Таблица 2. Энергетические положения линий, наблюдаемых в спектрах поглощения  $C_{60}Cl_{24}$  при  $T = 80$  К

Переходы A				Переходы B			
№	$E$ , eV	Интерпретация	$\hbar\omega_i$ , meV	№	$E$ , eV	Интерпретация	$\hbar\omega_i$ , meV
1	1.522	$E_{0-0}$		1	2.313	$E_{0-0}$	
2	1.538			2	2.340	$E_{0-0}^*$	
3	1.549			3	2.357	$E_{0-0}$	
4	1.566			4	2.377	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_1$	37
5	1.579			5	2.392	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_2$	52
6	1.614			6	2.409	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_3$	69
7	1.632			7	2.422	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_4$	82
8	1.650	$E_{0-0}$		8	2.444	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_5$	104
9	1.669			9	2.456	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_6$	116
10	1.693	$E_{0-0}$		10	2.471	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_7$	131
11	1.734			11	2.485	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_8$	145
12	1.753	$E_{0-0}^*$		12	2.514	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_9$	174
13	1.761	$E_{0-0}$		Переходы C			
14	1.784	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_1$	31	1	2.67	$E_{0-0}^*$	
15	1.817	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_2$	64	2	2.77	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_1$	100
16	1.846	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_3$	93				
17	1.861	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_4$	108				
18	1.873	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_5$	120				
19	1.939	$E_{0-0}^* + \hbar\omega_6$	186				
20	1.979						

Поэтому мы предлагаем вариант энергетической схемы электронных уровней молекулы в области переходов НОМО–LUMO, основанный лишь на анализе наших экспериментальных данных (рис. 6). В соответствии с этой схемой группа линий A соответствует переходам между уровнями 2 и 3, группа линий B — переходам  $1 \rightarrow 3$ , C —  $1 \rightarrow 4$ . Переходы  $2 \rightarrow 4$  проявляются в спектре чрезвычайно слабо, лишь в виде малозаметных особенностей в спектре поглощения в области 1.8–1.9 eV. Большая ширина линий в переходах  $1 \rightarrow 4$ , возможно, связана с малыми временами

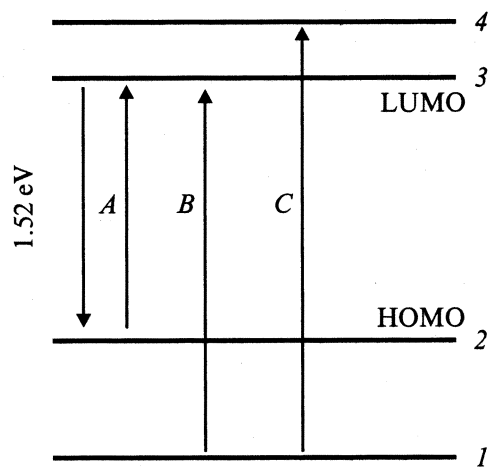
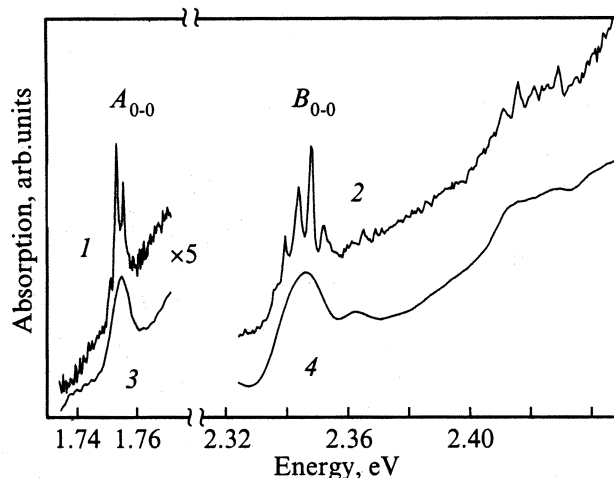


Рис. 6. Схема электронных уровней молекулы  $C_{60}Cl_{24}$ , объясняющая экспериментальные спектры.

жизни электрона на уровне 4 из-за быстрой конверсии возбуждения на уровень 3 с рождением колебательного кванта молекулы  $\hbar\omega \approx 0.33$  eV ( $264$  cm $^{-1}$ ). Приблизительно такие колебательные кванты ( $\hbar\omega = 31$  и  $37$  meV) наблюдались нами в вибронном спектре поглощения, а также в спектре комбинационного рассеяния света ( $\hbar\omega = 34$  meV). Характерное время конверсии должно составлять порядка 0.1 ps, что находится в разумном согласии с существующими представлениями о релаксационных процессах в молекулах и кристаллах. Предполагаем, что каждый из уровней на этой схеме имеет сложную структуру, что может объяснить наличие нескольких линий  $E_{0-0}$  в переходах типа A и B при  $T = 80$  К.

Ширина линий группы A (10 meV) и группы B (20 meV) обусловлена неоднородным уширением, а также взаимодействием с акустическими колебаниями кристаллической решетки  $C_{60}Cl_{24}$  или матрицы. В определенных случаях уширение, связанное со вторым эффектом, можно устранить, подобрав соответствующую матрицу, дающую оптический аналог эффекта Мессбауэра [8,9]. В этом случае в спектрах ряда молекул фуллеренов ( $C_{70}$ ,  $C_{60}$  и ряда производных) наблюдается тонкая структура линий, соответствующая чисто электронным переходам [10]. Этот эффект аналогичен эффекту Шпольского, наблюдавшемуся им на ароматических молекулах в замороженных растворах органических растворителей (*n*-парафинов) [11].

В системе  $C_{60}Cl_{24}$ -кристаллическая матрица толуола при охлаждении образцов до температуры 2 К нам



**Рис. 7.** Тонкая структура линий поглощения  $A$  и  $B$  молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  в кристаллической матрице толуола (1, 2). В стеклообразной матрице толуола (3, 4) тонкая структура спектра отсутствует.  $T = 80$  К.

удалось наблюдать возникновение тонкой структуры линий  $A_{0-0}^*$  ( $E = 1.753$  eV) и  $B_{0-0}^*$  ( $E = 2.340$  eV), а также структуру колебательных спутников линии  $B_{0-0}^*$  (рис. 7). Ширина линий тонкой структуры  $A$  составляет 1 meV, линий  $B$  — 2 meV. При повышении температуры до  $\approx 30$  К эта структура исчезает. В системе  $C_{60}Cl_{24}$ —стеклообразная матрица тонкая структура отсутствует. Полагаем, что обсуждаемая структура спектра  $C_{60}Cl_{24}$  обусловлена эффектом Шпольского.

Логично предположить, что тонкая структура линий  $A_{0-0}^*$  и  $B_{0-0}^*$  связана с наличием нескольких неэквивалентных положений молекулы в матрице. В связи с этим были проведены теоретические исследования структуры центров  $C_{60}Cl_{24}$  в матрице толуола.

Геометрия самой молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  выбрана в соответствии с симметрией  $T_h$  и параметрами, определенными в настоящей работе и работе [12]. Для моделирования невалентных взаимодействий между молекулой  $C_{60}Cl_{24}$  и молекулами кристаллического толуола использованы атом-атомные потенциалы [13]. Использовался атом-атомный потенциал из [13] в форме потенциала Леннарда–Джонса, параметры которого были подобраны в [13] так, чтобы для нескольких модельных веществ получилось хорошее согласие рассчитанных и экспериментально определенных величин. Сама же кристаллическая матрица толуола моделировалась ее фрагментом из 60 молекул. Матрица представляет собой высокотемпературную модификацию кристаллической решетки толуола, имеющую моноклинную симметрию  $P2_1/C(C_{2h}^5)$ , в соответствии с данными работы [14].

Для определения положения, размеров и формы полости для молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  в кристаллической матрице использовался следующий прием. Линейные размеры полости (для молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  в толуоле) не могут быть менее  $\sim 14.6$  Å, так как в противном случае от-

талкивательная (положительная) часть энергии взаимодействия атомов фуллерена с атомами кристаллической матрицы становится слишком большой, чтобы было энергетически выгодным внедрение молекулы фуллерена в полость кристаллической матрицы. С другой стороны, чем меньше следует удалить молекул толуола для создания полости, тем энергетически выгоднее ее образование. Поэтому для определения положения, размеров и формы полости произведено сканирование неприводимой части примитивной ячейки кристалла толуола сферой радиуса 7.3 Å; определено для каждого положения центра сферы количество молекул кристалла, которые имеют внутри сферы хотя бы один атом (их удаление и приводит к образованию полости для молекулы  $C_{60}Cl_{24}$ ), и выбраны те варианты полости, которые требуют удаления наименьшего количества молекул толуола из кристалла. В результате установлено, что наиболее энергетически выгодными являются полости в точке общего положения с координатами  $r_c = 0.636 \mathbf{a} + 0.227 \mathbf{b} + 0.477 \mathbf{c}$  и эквивалентных точках, получающиеся при удалении 17 молекул толуола (в примитивной ячейке кристалла содержится восемь молекул). В этой полости найдено несколько глубоких энергетических минимумов (отвечающих различным положениям молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  в матрице), с которыми, по-видимому, и следует соотносить экспериментальные линии оптических спектров.

Тот факт, что существует сравнительно небольшое число возможных энергетически выгодных встраиваний молекулы в кристаллическую матрицу толуола, коррелирует с небольшим числом линий чисто электронных переходов, наблюдаемых в спектре этой системы. Учет релаксации молекул кристаллической матрицы вокруг внедренной молекулы  $C_{60}Cl_{24}$  позволит провести более детальное сравнение теоретических и экспериментальных результатов.

Авторы глубоко признательны J. Cornil за проведение некоторых вычислений.

## Список литературы

- [1] F.N. Tebbe, R.L. Harlow, D.B. Chase, D.L. Thorn, G.C. Campbell, J. C. Calabrese, N. Herron, R.J. Young, E. Wasserman. *Science* **256**, 822 (1992).
- [2] P.R. Birkett, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, R.I. Grose, P.J. Hendra, P.W. Fowler. *Chem. Phys. Lett.* **205**, 399 (1993).
- [3] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **165**, 977 (1995).
- [4] W. Kraetschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167 (1990).
- [5] M.F. Limonov, Yu.E. Kitaev, A.V. Chugreev, V.P. Smirnov, Yu.S. Grushko, S.N. Kolesnik. *Phys. Rev.* **B57**, 13, 7586 (1998).
- [6] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10 024 (1992).
- [7] Gaussian 98 (Revision A.1) by M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussuan, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
- [8] Е.Д. Трифионов. Докл. АН СССР **147**, 826 (1962).

- [9] Е.Ф. Гросс, С.А. Пермогоров, Б.С. Разбирин. Докл. АН СССР **147**, 338 (1962); **154**, 1306 (1964).
- [10] Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, А.В. Чугреев, Ю.С. Грушко, С.Н. Колесник. Письма в ЖЭТФ **60**, 435 (1994); Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, А.В. Чугреев, Д.К. Нельсон, Ю.С. Грушко, С.Н. Колесник, В.Н. Згонник, Л.В. Виноградова, Л.А. Федорова. ФТТ **38**, 943 (1996).
- [11] Э.В. Шпольский. УФН **LXXVII**, 321 (1962).
- [12] О.Е. Квятковский, М.Г. Шеляпина, Б.Ф. Щеголев, Л.С. Воротилова, И.Б. Захарова. ФТТ **44**, 557 (2002).
- [13] Т.В. Тимофеева, Н.Ю. Черникова, П.М. Зоркий. Успехи химии **XLIX**, 966 (1980).
- [14] M. Anderson, L. Bosto, J. Bruneaux-Pouille, R. Fourme. Journal de Chimie Physique **74**, 68 (1977).