

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ФУЛЛЕРЕНА

*В.А.Мальцев, О.А.Нерушев, С.А.Новопашин, Б.А.Селиванов**

*Институт теплофизики Сибирского Отд. РАН
630090 Новосибирск, Россия*

**Институт органической химии Сибирского Отд. РАН
630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 15 февраля 1993 г.

После переработки 15 апреля 1993 г.

Экспериментально обнаружена аномально высокая поляризуемость молекулы фуллерена в газовой фазе на длине волны 540 нм.

Недавнее открытие [1] и синтез в макроскопических количествах [2] фуллерена вызвали широкие и многосторонние исследования этих молекул. Большое количество экспериментальных методов было использовано для получения информации об их электрических и оптических свойствах. Экспериментальные результаты по поглощению [2,3] в УФ, ИК и видимом диапазоне спектра, ЯМР [4], потенциалам ионизации [5], сродству к электрону [6] и магнитной восприимчивости [7] хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями [8,9] и численными расчетами [10-12]. В работе [10] была вычислена поляризуемость фуллерена методом сомосогласованного поля для неполного электронного базиса. Эта величина составила $7 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$, что близко к оценке поляризуемости по теории аддитивности поляризуемости связей для сложных молекул [13] (для 30 связей C=C и 60 связей C-C поляризуемость составит $8 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$). В настоящей работе экспериментально измерена поляризуемость фуллерена на длине волны 540 нм. В измерениях использовано хорошо известное выражение для связи интенсивности рэлеевского рассеяния в разреженном газе с поляризуемостью молекул:

$$I_* = AI_0 Na^2, \quad (1)$$

где I_* – интенсивность рассеянного света, A – геометрический фактор, I_0 – интенсивность падающего света, N – концентрация молекул, a – поляризуемость молекулы на частоте лазерного излучения.

В экспериментах использовалась смесь C₆₀, C₇₀ в пропорции 4:1, получаемая по известной плазменно-дуговой методике [2] с последующей экстракцией по методу Секслета. Растворители удалялись при температуре 280–300° С в вакууме 10^{-2} Па в течение двух часов. Для полученного порошка были проведены анализы по поглощению в ИК, УФ и видимом диапазонах спектра, малоугловой дифракции рентгеновских лучей. Получено хорошее согласие с известными данными. На рис.1 представлен спектр ИК поглощения в образце, приготовленном прессованием фуллерена с порошком КВг.

На рис.2 представлена схема экспериментальной установки. Микрокристаллический порошок фуллерена загружался в цилиндрическую ячейку Кнудсена 1 (внутренний диаметр 40 мм, высота 30 мм) с отверстием диаметром 3 мм для

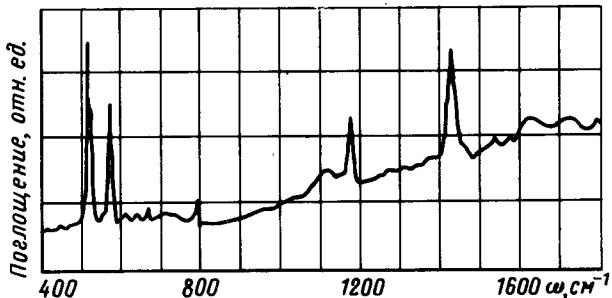


Рис.1. ИК спектр поглощения фуллерена

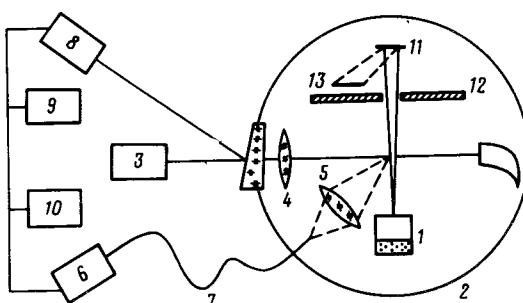


Рис.2

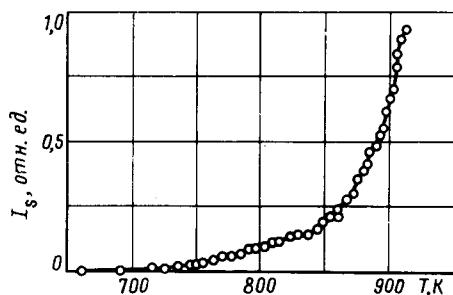


Рис.3

Рис.2. Схема экспериментальной установки: 1 — ячейка Кнудсена, 2 — вакуумная камера, 3 — Nd:YAl лазер, 4 — линза, 5 — объектив, 6 — фотоумножитель, 7 — световод, 8 — фотодиод, 9 — зарядо-цифровой преобразователь, 10 — осциллограф, 11, 13 — кварцевые микровесы, 12 — скиммер

Рис.3. Зависимость интенсивности рассеяния в потоке от температуры в ячейке Кнудсена

истечения фуллерена в газовой фазе. Ячейка размещалась в вакуумной камере 2 с фоновым давлением 10^{-2} Па . Температура ячейки могла изменяться в пределах 300–1000 K.

Луч импульсного лазера 3 (длина волны 540 нм, длительность импульса 20 нс, энергия в импульсе 20 мДж) пересекал область течения на расстоянии 6,5 мм от выходного отверстия ячейки. Он фокусировался линзой 4 (фокусное расстояние 400 мм) на ось течения в пятно около 0,1 мм в диаметре. Рассеянный свет наблюдался под углом 90° к направлению распространения опорного пучка и вектору поляризации. Рассеянный свет собирался объективом 5 и передавался на фотоумножитель 6 по световоду 7. Интенсивность рассеянного света нормировалась на энергию опорного излучения, измеренную с помощью фотодиода 8. Сигналы с фотоумножителя и фотодиода регистрировались зарядо-цифровым преобразователем 9, выполненным в стандарте КАМАК. Каждая экспериментальная точка усреднялась по 20 импульсам лазера, что обеспечивало точность на уровне 5%. Для вычисления геометрического фактора в уравнении (1) проводилась калибровка по рассеянию в азоте при давлении 200 Па.

Запоминающий осциллограф 10 использовался для измерения временного

профиля рассеянного сигнала.

Для измерения потока фуллерена на расстоянии 130 мм по оси течения были установлены кварцевые весы 11. Концентрация молекул фуллерена вычислялась по этим измерениям, известной тепловой скорости молекул фуллерена при температуре ячейки и коэффициенту прилипания молекул к поверхности подложки. Абсолютная калибровка весов осуществлялась по интерферометрическим измерениям толщины напыленной пленки. Для измерения коэффициента прилипания молекул фуллерена к подложке в камере устанавливался скиммер 12. С его помощью из течения отбирался молекулярный пучок. Интенсивность потока молекул, рассеянных поверхностью весов 11, измерялась кварцевыми весами 13. Отношение потоков, измеренных весами 11 и 13, с учетом их взаимного расположения дает коэффициент отражения молекул от подложки. Во всех экспериментах поверхность кварцевого датчика весов была уже покрыта тонкой пленкой фуллерена в предыдущих экспериментах, что обеспечивало воспроизводимость режимов взаимодействия потока с подложкой.

Эксперименты показали, что коэффициент прилипания молекул фуллерена на подложку составляет величину не менее 0,85. Эта величина получена в предположении диффузационного рассеяния молекул поверхностью.

Зависимость интенсивности рассеянного света от температуры приведена на рис.3. Соответствующая зависимость потока, измеренная кварцевыми микровесами и поправленная на зависимость скорости потока от температуры в относительных единицах, в пределах точности эксперимента совпадает с приведенной. Наибольшая концентрация молекул фуллерена в ячейке, вычисленная из измерений потока, составила $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^{-3}$ (при температуре около 900 К). Таким образом, минимальное число Кнудсена по выходному отверстию в экспериментах составило величину порядка единицы и течение было бесстолкновительным во всем диапазоне параметров. Это позволило установить однозначное соответствие концентрации молекул в точках измерения рассеянного света и молекулярного потока.

Величина поляризуемости, вычисленная по экспериментальным данным, составила величину $(0,8 - 1,2) \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$. Результат относится к смеси C_{60} , C_{70} . Однако отношение поляризуемостей C_{60} и C_{70} может быть оценено как 60/70 в соответствии с числом валентных электронов и близкими потенциалами ионизации [5]. С учетом соотношения компонентов в смеси (4:1) и квадратичной зависимости регистрируемого сигнала от поляризуемости (1) измеренная величина может превышать поляризуемость чистого C_{60} на 5%.

Полученная величина поляризуемости на данной длине волн на порядок превышает вычисленное значение [10] для статического поля. C_{60} и C_{70} – неполярные молекулы, и частотная зависимость поляризуемости может быть оценена в соответствии с выражением

$$a(w) = a(0)w_0^2 / (w_0^2 - w^2), \quad (2)$$

где $a(w)$ – поляризуемость на частоте w , w_0 – частота, характеризующая связь электрона в молекуле. Полагая, что w_0 определяется потенциалом ионизации (7,6 эВ) [5] и w соответствует 2,3 эВ, максимальное увеличение поляризуемости может составить для данной частоты 20%. Необходимо заметить, что вблизи использованной частоты опорного излучения нет дипольно-разрешенных переходов для молекул фуллерена [9,14].

Рассмотрим причины, которые могли бы привести к завышению измеренной величины поляризуемости. Они могли быть связаны со следующими процессами: во-первых, вкладом в регистрируемое рассеяние фотолюминесценции [15]; во-вторых, рассеянием на электронах, возникших в результате процессов фотоионизации [15], что в данном случае является многофотонным процессом; в-третьих, просто многофотонным поглощением с последующим переизлучением; в-четвертых, с возможным присутствием в потоке кластерных образований, состоящих из молекул фуллерена. Влияние этих процессов было проверено экспериментально.

Временная форма интенсивности рассеянного света совпадает с формой опорного сигнала. Это означает, что эффекты фотоионизации и фотолюминесценции не дают вклада в регистрируемый сигнал.

Наблюдалась линейная зависимость интенсивности рассеянного света от интенсивности опорного излучения в диапазоне 5–20 мДж. Таким образом, многофотонные процессы также не дают вклада в наблюдаемый процесс.

Вследствие бесстолкновительного режима течения за ячейкой Кнудсена исключается образование агломератов, состоящих из нескольких молекул фуллерена, в течении за срезом выходного отверстия. Таким образом, присутствие в потоке микрочастиц фуллерена может быть связано только с присутствием их внутри ячейки в результате термодинамических флуктуаций. Влияние температуры на измеренную поляризуемость фуллерена в диапазоне 600–900 К не зарегистрировано. Как видно из рис.3, плотность частиц в потоке, а следовательно и число Кнудсена по размеру ячейки меняются более чем на порядок. Это означает, что влиянием кластеров молекул фуллерена на измерения можно пренебречь.

Исходя из вышеизложенного, видим, что наблюдаемое излучение является рэлеевским рассеянием на молекулах фуллерена и характеризует его аномально высокую поляризуемость.

В заключение заметим, что поляризуемость свободного электрона для использованной частоты составляет около $2 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$ и для системы из 240 электронов (в соответствие с полным числом валентных электронов в молекуле фуллерена) дает величину полной поляризуемости $5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Сороса.

-
1. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, et al., *Nature* **318**, 162 (1985).
 2. W.Kratchmer, L.D.Lamb, K.Fostopoulos and D.R.Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
 3. C.I.Frum, R.Engelman, H.G.Hedderich, et al., *Chem. Phys. Lett.* **178**, 504 (1991).
 4. A.Zahab, J.L.Sauvajol, L.Firley, et al., *J. Phys. I France* **2**, 1 (1992).
 5. J.A.Zimmerman, J.R.Eyler, S.B.H.Bach, and S.W.McElvany, *J. Chem. Phys.* **94**, 3556 (1991).
 6. S.H.Yang, C.L.Pettiette, J.Conceicao, et al., *Chem. Phys. Lett.* **139**, 233 (1987).
 7. R.C.Haddon et al., *Nature* **350**, 46 (1991).
 8. Д.А.Бочвар, Е.Г.Гальперн, *ДАН СССР* **209**, 609 (1973).
 9. S.Larsson, A.Volosov, and A.Rosen, *Chem. Phys. Lett.* **137**, 501 (1987).
 10. P.W.Fowler, P.Lazaretti, and R.Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 79, (1991).
 11. P.W.Fowler, P.Lazaretti, M.Malagoli, and R.Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 174 (1991).
 12. M.Kataoka and T.Nakajima, *Tetrahedron* **42**, 6437 (1986).
 13. М.Ф.Вукс, *Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред*, Л.: Наука 1984.
 14. S.Leach, et al., *Chem. Phys.* **160**, 451 (1992).
 15. P.Wurtz and K.R.Lykke, *J.Chem. Phys.* **95**, 7008 (1991).