

## ОРИЕНТАЦИОННОЕ ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛ $C_{60}$ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРАХ

И.В.Рубцов, Д.В.Худяков, В.А.Надточенко, А.С.Лобач, А.П.Моравский

Институт химической физики РАН  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 19 июля 1994 г.

Экспериментально исследована дефазировка поляризации молекул  $C_{60}$  в различных растворителях. Результаты хорошо описываются моделью шероховатых сфер, как вращение молекул  $C_{60}$ .

Изучение ориентационного вращения молекул в жидкости представляет большой интерес, поскольку вращение молекул и их фрагментов часто определяет механизм и эффективность химических реакций. Вращение большинства молекул красителей описывается гидродинамической теорией Дебая–Стокса–Эйнштейна (далее теория Дебая) [1-3], которая предсказывает линейную зависимость времени ориентационной релаксации от вязкости растворителя.

В данной работе методом наведенных решеток исследовано вращение молекул  $C_{60}$  в различных растворителях: толуоле, ортоксилоле, ортодихлорбензоле, декалине. Представлен анализ экспериментальных данных в рамках теории Дебая, а также в рамках микроскопической теории шероховатых сфер [4,5], пригодной для описания вращения небольших сферических молекул.

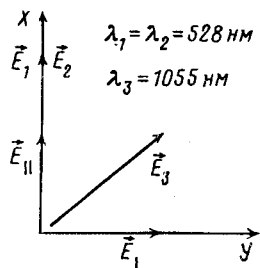


Рис.1. Поляризация возбуждающих ( $E_1, E_2$ ), зондирующего ( $E_3$ ) и измеряемых дифрагированных ( $E_{||}$  и  $E_{\perp}$ ) лучей в эксперименте по наведенным решеткам

Метод наведенных решеток описан в литературе достаточно подробно [6,7]. Эксперименты с наведенными решетками были выполнены на созданной нами установке [8]. В эксперименте использовался лазер на неодимовом стекле ( $\lambda = 1055 \text{ nm}$ ), длительность импульса  $\tau_{1/2} = 6,2 \text{ пс}$ . Поляризация обоих возбуждающих лучей ( $\lambda = 528 \text{ nm}$ ) была параллельна оси  $x$  (рис.1). Типичные значения попадающих на образец энергий 1-5 мкДж в каждом луче, образующем решетку, и в  $\sim 10$  раз меньше в зондирующем луче. Размер зоны возбуждения был  $\sim 250 \div 300 \text{ мкм}$ , зоны зондирования  $\sim 200 \text{ мкм}$ . Поляризация зондирующего луча ( $\lambda = 1055 \text{ nm}$ ) была направлена под углом  $45^\circ$  к оси  $x$  (рис.1): Дифрагированный луч с помощью призм Глана разбивался на две составляющие: с поляризацией, параллельной ( $||$ ) и перпендикулярной ( $\perp$ ) поляризации возбуждающих лучей. Все эксперименты проводились при

температуре  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , концентрация  $C_{60}$  была в пределах  $(0,5 \div 1) \cdot 10^{-3} \text{M}$ , коэффициент экстинкции синглето-возбужденного состояния  $C_{60}$  на длине волны зондирования  $1,06 \mu\text{м}$  составляет  $\sim (0,7 \div 1,2) \cdot 10^4 (\text{M} \cdot \text{см})^{-1}$  [9]. Время жизни возбужденного состояния  $C_{60}$  в толуоле равно  $950 \text{пс}$  [9]. Истинный сигнал восстанавливался делением на интенсивность сигнала возбуждения в третьей степени.

Детальный анализ зависимости от времени дифрагирующего сигнала дан в работах [6,7]. Для  $\delta$ -импульсов зондирования и возбуждения имеем

$$I_{\parallel}(t) = K(1 + 2r(t))^2 \exp(-2t/\tau_{si}), \quad (1)$$

$$I_{\perp}(t) = K(1 - r(t))^2 \exp(-2t/\tau_{si}), \quad (2)$$

где  $I_{\parallel}(t)$  и  $I_{\perp}(t)$  – интенсивности дифрагированного света при параллельной и перпендикулярной поляризациях зондирования, соответственно,  $K$  – нормировочный множитель,  $\tau_{si}$  – время жизни возбужденного состояния исследуемой молекулы,  $r(t)$  – анизотропия. Для случая изотропной вращательной диффузии

$$r(t) = r_0 \exp(-t/\tau_r), \quad r_0 = \frac{2}{5} P_2(\cos \varphi), \quad (3)$$

где  $\tau_r$  – ориентационное время вращения,  $\varphi$  – угол между моментами переходов  $S_0 - S_1$  и  $S_1 - S_2$ , а  $P_2$  – полином Лежандра второй степени [2]. Если моменты переходов параллельны (то есть  $\varphi = 0$ ), то анизотропия при  $t = 0$   $r_0 = 0,4$ . В реальном эксперименте, даже если  $\varphi = 0$ , значение  $r_0$  обычно меньше, чем  $0,4$ , что обусловлено неидеальным качеством решетки и возможным ее насыщением.

На рис.2 изображены экспериментальные кривые изменения во времени эффективности дифракции при параллельной и перпендикулярной поляризациях зондирования, полученные для раствора  $C_{60}$  в четырех различных растворителях. Видно, что характерные времена вращения молекулы  $C_{60}$  в этих растворителях значительно различаются. Самое короткое время наблюдается в декалине – наиболее вязком растворителе, самое длинное – в ортоксилоле. Поскольку  $\tau_r$  для декалина меньше, чем длительность импульса лазера, то различие между параллельными и перпендикулярными сигналами "смазывается" этим обстоятельством, Аналогичный эффект наблюдается и для толуола.

На рис.3 приведены зависимости анизотропии от времени, вычисленные по формуле

$$r(t) = (\sqrt{I_{\parallel}} - \sqrt{I_{\perp}}) / (\sqrt{I_{\parallel}} + 2\sqrt{I_{\perp}}) = r_0 \exp(-t/\tau_r). \quad (4)$$

Для времен, больших  $5 \div 6 \text{пс}$ , влияние ненулевой длительности импульса становится пренебрежимо малым. Для участка графика проводилась наилучшая прямая для зависимости  $\ln(r)$  от времени, из которой определялось значение  $\tau_r$ . Сплошными линиями на рис.2,3 приведены результаты расчетов, полученных как свертка выражений (1), (2) и функций, определяющих формы импульсов возбуждения и зондирования.

Для описания полученных данных использовались две модели. Первая основана на гидродинамическом приближении теории Дебая, где растворитель

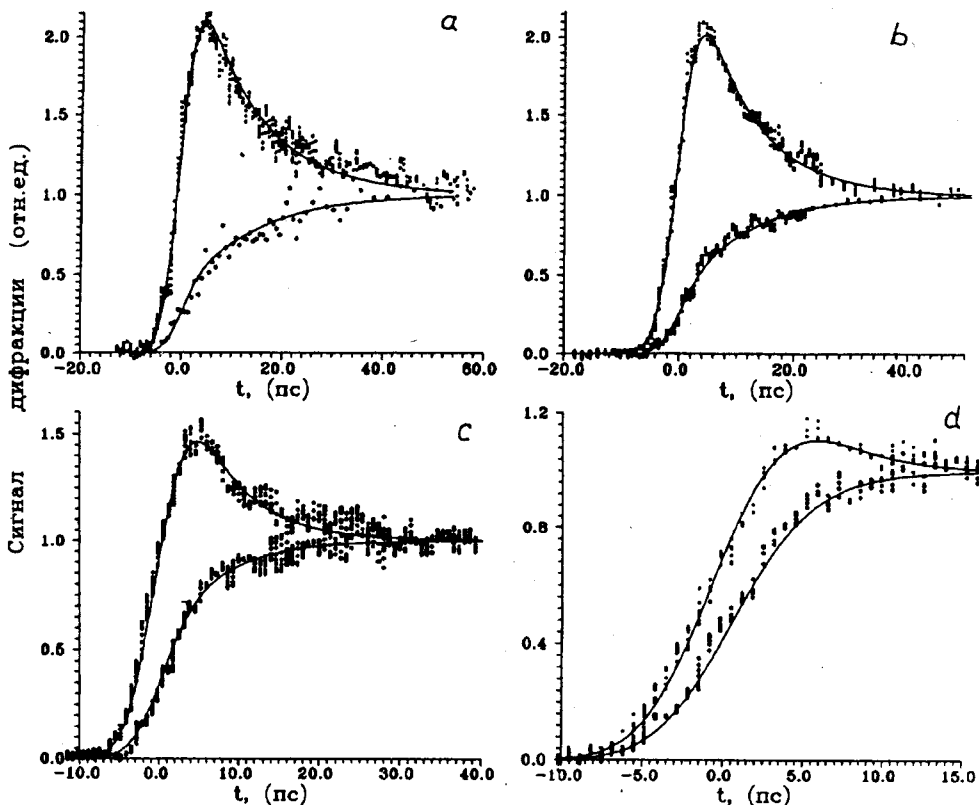


Рис.2. Зависимость от времени сигнала дифракции  $C_{60}$  в различных растворителях при параллельных и перпендикулярных поляризациях сигнала. а) в о - ксилоле, б) в о - дихлорбензоле, в) - в толуоле, д) - в декалине.  $\lambda_{\text{возб}} = 528 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{\text{зонд}} = 1055 \text{ нм}$ . Взаимные интенсивности параллельных и перпендикулярных сигналов отнормированы. Сплошными линиями здесь и на рис.3 изображены результаты расчета, выполненные с учетом длительности импульсов возбуждения и зондирования

рассматривается как сплошная среда, характеризующаяся коэффициентом вязкости  $\eta$ . В случае "stick" граничных условий [1] коэффициент вращательной диффузии  $D_s$  равен

$$D_s = kT/8\pi\eta R^3, \quad (5)$$

где  $R$  - радиус вращающейся молекулы,  $k$  - константа Больцмана,  $T$  - температура. Выражение для времени ориентационной релаксации записывается в виде  $\tau_s = (6D_s)^{-1}$ . В таблице приведены результаты расчета  $D_s$  и  $\tau_s$  (радиус молекулы  $C_{60}$  брался равным  $5,15 \text{ \AA}$ ). Полуэмпирический подход в теории Дебая с использованием коэффициента проскальзывания ("slip" граничные условия) не может быть применен для  $C_{60}$ , поскольку для сферических молекул в этом случае время ориентационной релаксации не зависит от типа растворителя и равно времени свободного вращения без столкновений.

Вторая модель основана на теории шероховатых сфер [4,10]. Динамика столкновений в ней определяется законами сохранения линейного и углового моментов и зависит от масс, размеров сталкивающихся частиц, плотности

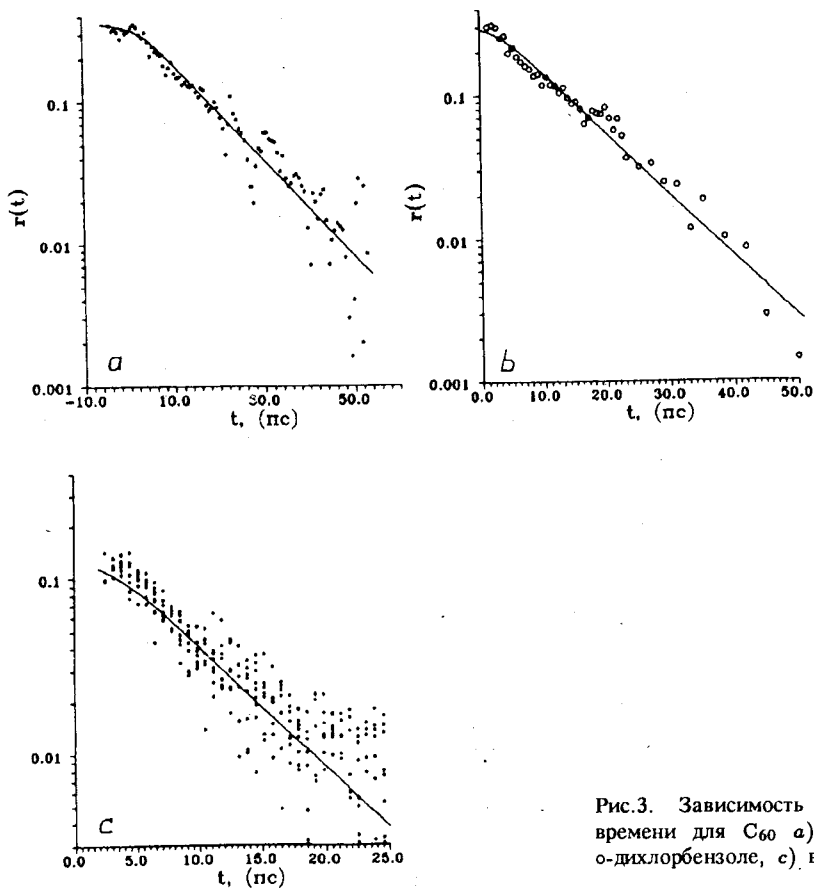


Рис.3. Зависимость анизотропии ( $r(t)$ ) от времени для  $C_{60}$  а) - в о-ксилоле, б) в о-дихлорбензоле, в) в толуоле

раствора. Согласно кинетической теории Энскага [4,5,10], коэффициент вращательной диффузии записывается как

$$D_e^{-1} = \frac{8}{3} \left( \frac{B}{1+b'} \right) \left( \frac{2\pi\gamma}{kT} \right)^{1/2} \left( 1 + \frac{r}{R} \right)^2 \rho R^4 g(R+r), \quad (6)$$

где  $R$  и  $r$  - радиусы тестовой молекулы и молекулы среды, соответственно,  $\rho$  - плотность растворителя (в  $\text{см}^{-3}$ ),  $g(R+r)$  - коэффициент распределения контактных пар,  $\gamma$  - приведенная масса,  $(b')^{-1} = \gamma((MB)^{-1} + (mb)^{-1})$ , где  $M$  и  $m$  - массы тестовой молекулы и молекулы среды, соответственно, а  $B$  и  $b$  - их приведенные моменты инерции. Согласно [11], приведенная величина ориентационного времени  $\tau^*$  связана с величиной коэффициента вращательной диффузии  $D^*$  (при  $D^* < 2$ ) следующим образом:

$$\tau^* = \frac{1}{6D^*} M(1, 1 + 6D^{*2}), \quad (7)$$

где  $M()$  - функция Куммера,  $D^* = D(I/kT)^{1/2}$ ,  $\tau^* = \tau(kT/I)^{1/2}$ ,  $I$  - момент инерции молекулы. Результаты расчета  $\tau_e$  через  $D_e$ , выполненные с помощью (7), приведены в таблице.

Результаты эксперимента и расчета характерных времени и коэффициентов диффузии ориентационного вращения  $S_{60}$  в различных растворителях. Расчет согласно теории Дебая ( $D_s, \tau_s$ ) и теории шероховатых сфер ( $D_e, \tau_e$ )

	$\rho$ , см <sup>-3</sup> · 10 <sup>21</sup>	$\tau$ , А	$\eta$ , сПз	$D_s$ , с <sup>-1</sup> · 10 <sup>9</sup>	$D_e$ , с <sup>-1</sup> · 10 <sup>9</sup>	$\tau_s$ , пс	$\tau_e$ , пс	$\tau_{\text{экс}}$ , пс
Толуол	5,65	2,7	0,590	2,0	21	83,5	8,5	7,0 ± 1,5
о-ксилол	4,98	2,8	0,810	1,5	23	113	7,9	13 ± 2
о-дихлорбензол	5,306	2,8	1,324	0,92	16	181	11,1	10,3 ± 1,5
Декалин	3,82	2,9	2,150	0,5	38	334	5,2	3,5 ± 1,5

Как видно из таблицы, теория Дебая предсказывает сильно завышенные значения времен ориентационного вращения. Не наблюдается и предсказанной линейной зависимости  $\tau$  от вязкости: для наиболее вязкого растворителя  $\tau_{\text{экс}}$  наименьшее. Модель шероховатых сфер подходит лучше – значения, рассчитанные для декалина, ортодихлорбензола и толуола, практически совпадают с экспериментальными. Измеренное значение  $\tau$  для ортоксилола выше, чем расчетное, что, по-видимому, связано с характерными особенностями межмолекулярного взаимодействия  $S_{60}$  с этим растворителем, которое приводит к увеличению "трения" при вращении молекул  $S_{60}$ .

Интересно отметить, что теория шероховатых сфер предсказывает почти свободное вращение  $S_{60}$  в декалине (согласно [12], время свободного вращения  $S_{60}$  составляет 3,1 пс при 10°С), что в значительной степени является следствием наименьшей величины плотности  $\rho$  для него. В результате молекула  $S_{60}$  в декалине испытывает наименьшую частоту столкновений, что, вероятно, и приводит к меньшему значению  $\tau$ .

Согласно [13], вращение молекул приобретает инерционный, а не диффузионный характер, если выполняется условие  $\tau/\tau_{fr} \leq 2$ , где  $\tau_{fr} = 2\pi/9 \cdot (I/kT)^{1/2}$  – время свободного вращения молекулы, а  $I$  – ее момент инерции. Для декалина отношение  $\tau_{\text{экс}}/\tau_{fr} \sim 1$ , а для толуола  $\tau_{\text{экс}}/\tau_{fr} \sim 2,2$ . Таким образом, механизм вращения  $S_{60}$  в декалине и, возможно, в толуоле не является диффузионным. В связи с этим понятно, что описание процесса вращения в декалине как экспоненциального, согласно(3) может быть использовано лишь для оценки.

Причины того, что теория Дебая неудовлетворительно описывает экспериментальные данные, могут быть следующие: а) "stick" граничные условия не выполняются для сферической молекулы  $S_{60}$ , б) теория Дебая предполагает наличие диффузионного механизма движения, в то время как вращение  $S_{60}$  в декалине и толуоле носит, по-видимому, инерционный характер.

Таким образом, в работе получены экспериментальные зависимости сигнала дефазировки поляризации молекул  $S_{60}$  от времени в различных растворителях, которые могут быть неплохо описаны в рамках микроскопической модели шероховатых сфер как вращение молекул  $S_{60}$ . Кроме того, возможно, что на наблюдаемый сигнал влияют процессы обмена между различными деформационными состояниями остова молекулы (например, между состояниями Яна – Теллера [14]).

Авторы благодарны О.П.Варнавскому за плодотворные обсуждения работы, Работа финансирована Российским фондом фундаментальных исследований, грант 93-03-5254.

---

1. P.Debye, Polar molecules., Doyet Publications, New York, 1929.
2. A.B.Myers and R.M.Hochstrasser, J. of Quant. Electr. **QE-22**, N8, 1482 (1986).
3. A.Von Jena and H.E.Lessing, Chem. Phys. **40**, 245 (1979); Chem. Phys. Lett. **78**, 187 (1981).
4. J.O'Dell and B.J.Berne, J. Chem. Phys. **63**, 2376 (1975).
5. J.T.Hynes, R.Kapral, and M.Weinberg, J. Chem. Phys. **69**, 2725 (1978).
6. H.J.Eichler, P.Günter, and D.W.Pohl, Laser-induced dynamic gratings. Springer-Verlag, 1986.
7. A.Von Jena and H.E.Lessing, Opt. and Quant. Electr. **11**, 419 (1979).
8. И.В.Рубцов, Д.В.Худяков, В.А.Надточенко и др. Хим. физ., 1995 (в печати).
9. V.A.Nadtochenko, I.V.Vasil'ev, N.N.Denisov et al., J. Photochem. Photobiol. **A70**, 153 (1993).
10. H.T.Davis and G.Subramanian, Phys. Rev. **A11**, 1430 (1975).
11. M.Fixman and K.Rider, J. Chem. Phys. **51**, 2425 (1969).
12. R.D.Johnson, C.S.Yannoni, H.C.Dorn et al., Science **255**, 1235 (1991).
13. W.A.Steele, J. Chem. Phys. **38**, 2411 (1963).
14. A.Regev, D.Gamliel, V.Meiklayar et al., J. Phys. Chem. **97**, 3671 (1993).