

НАБЛЮДЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ФУЛЛЕРЕНА C_{70} В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Б.С.Разбирин, А.Н.Старухин, А.В.Чугреев, Ю.С.Грушко, С.Н.Колесник

*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
194021, Санкт-Петербург, Россия*

*Санкт-Петербургский институт Ядерной Физики им.Б.П.Константинова РАН
188350, Гатчина, Ленинградская обл., Россия*

Поступила в редакцию 12 августа 1994 г.

В спектрах излучения и поглощения молекул фуллерена C_{70} , помещенных в низкотемпературную кристаллическую матрицу, обнаружена богатая узколинейчатая структура, обусловленная электронноколебательными ($T_1 \rightleftharpoons S_0$, $S_1 \rightleftharpoons S_0$) и чисто электронными ($S_1 \rightleftharpoons S_0$) переходами между основным (S_0) и нижайшими возбужденными состояниями молекулы (T_1 , S_1).

Исследования оптических электронноколебательных спектров наиболее распространенных разновидностей фуллеренов C_{60} и C_{70} проводились в ряде работ [1-6]. Однако значительная спектральная ширина наблюдавшихся полос поглощения и излучения фуллеритов и молекул фуллеренов в растворах [3-6] препятствует получению детальной информации об их электронных и колебательных состояниях. В настоящей работе установлена возможность получения узколинейчатых спектров молекул фуллерена в твердых растворах органических кристаллов, охлажденных до температуры 2К. Показано, что наблюдающийся эффект возникновения узких линий является эффектом Шпольского [7].

Известные из литературы спектры излучения и поглощения растворов фуллерена C_{70} в видимой и ближней ИК областях спектра состоят из ряда широких полос, обусловленных электронно-колебательными переходами с участием различных возбужденных состояний молекулы. Группа полос в области 1,6 - 1,9эВ связывается с электронно-колебательными переходами из первого возбужденного синглетного состояния (S_1) молекулы в основное состояние (S_0), а более длинноволновое излучение в области 1,2 - 1,6эВ - с переходами из нижайшего возбужденного триплетного состояния (T_1). Понижение температуры раствора от 300К до 77К не приводит к существенному уменьшению ширины полос (см.рис.1).

Нами установлено, что изменения в спектрах фуллеренов при дальнейшем понижении температуры существенно зависят от типа растворителя. Так, охлаждение раствора C_{70} в кристаллическом толуоле до $T = 2$ К приводит к возникновению яркого эффекта: широкие полосы поглощения и излучения разбиваются на систему узких (шириною ≈ 1 мэВ) линий. Аналогичное явление наблюдалось нами в растворах C_{70} в этилбензоле и О-ксилоле. В то же время узкие линии отсутствовали в случае других растворителей, например, в спектрах растворов C_{70} в бензоле и четыреххлористом углероде.

На рис.1 представлен фрагмент спектра фуллерена C_{70} в толуоле ($C_6H_5CH_3$: C_{70}) в области синглет-синглетных переходов ($S_0 \rightleftharpoons S_1$). Как видно, при $T = 2$ К спектры кристаллического C_{70} (фуллерита) и стеклообразного раствора

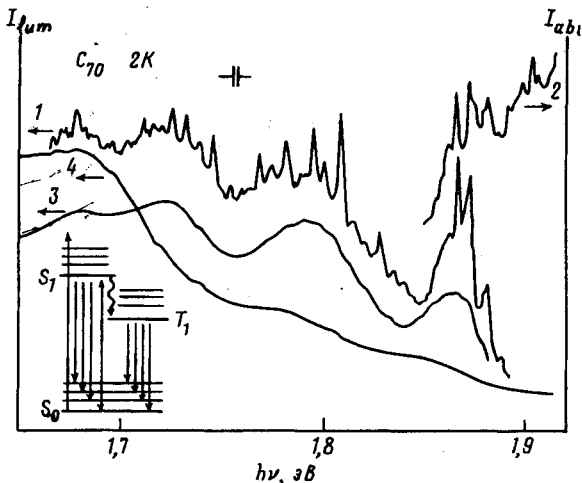


Рис.1. Спектры фотолюминесценции (1) и поглощения (2) в области переходов между синглетными состояниями S_0 и S_1 молекулы фуллерена C_{70} в кристаллической матрице толуола (1,2) и в стеклообразной матрице (3). (4) - Спектр фотолюминесценции кристаллического порошка C_{70} . На вставке - схема энергетических переходов

C_{70} в толуоле состоят из широких полос, в то время как спектр C_{70} в закристаллизовавшемся растворе обладает тонкой структурой. Рис.2 иллюстрирует возникновение узколинейчатого спектра C_{70} в кристаллическом толуоле для излучательных переходов из триплетного состояния ($T_1 \Rightarrow S_0$). Во всех экспериментах люминесценция возбуждалась аргоновым лазером с $\lambda_{exc} = 4880 \text{ \AA}$.

Отметим основные черты наблюдаемого явления.

1. В области чисто электронного перехода (1,85 - 1,90 эВ) имеется группа линий излучения (мультиплет), резонансно совпадающая с аналогичной структурой в спектре поглощения.

2. Вид этой структуры: количество линий в мультиплете, их спектральное положение, относительная интенсивность сильно зависят от типа растворителя.

3. Резонансная группа линий, являясь головной, повторяется в спектрах излучения и поглощения в виде колебательных серий.

4. Наблюдающиеся колебательные частоты фуллерена C_{70} в спектрах люминесценции и поглощения не зависят от типа растворителя.

Указанные особенности являются основными признаками эффекта Шпольского. Как и в работах Шпольского [8], в системе фуллерен-растворитель узколинейчатый спектр возникает лишь в некоторых растворителях. Поскольку собственный спектр растворителя (толуола) расположен в УФ области [9], наблюдающиеся нами узколинейчатые спектры излучения и поглощения растворов в видимой и ИК областях обусловлены электронными и электронно-колебательными переходами в молекулах C_{70} , а не твердотельной матрицы. Такой вывод согласуется с богатой статистикой исследований систем Шпольского, для которых было доказано, что колебательные частоты в возникающих узколинейчатых спектрах всегда принадлежат колебательному спектру примесных молекул. Из анализа спектра излучения C_{70} в толуоле нами получены следующие значения колебательных частот для переходов $S_1 \Rightarrow S_0$ (с точностью до 0,5 мэВ): $\hbar\omega_1 = 45,5$, $\hbar\omega_2 = 52,5$, $\hbar\omega_3 = 72,0$, $\hbar\omega_4 = 84,0$, $\hbar\omega_5 = 99,0$, $\hbar\omega_6 = 135,0$, $\hbar\omega_7 = 146,5$, $\hbar\omega_8 = 156,0$, $\hbar\omega_9 = 202,5$ мэВ, и для переходов $T_1 \Rightarrow S_0$: $\hbar\omega_{10} = 45,0$, $\hbar\omega_{11} = 66,5$ мэВ. Отметим, что в спектрах синглетных и триплетных состояний проявляются разные колебательные частоты, что не

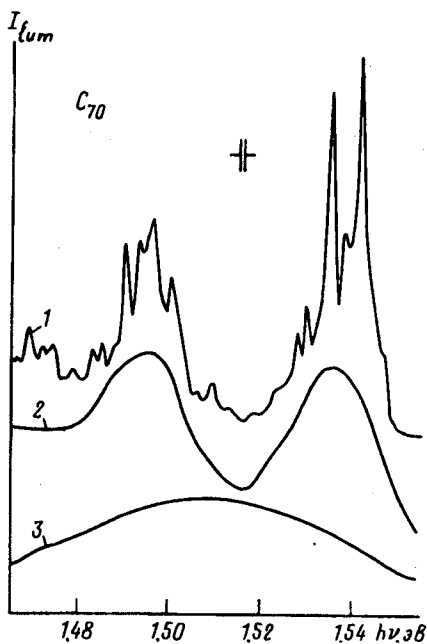


Рис.2

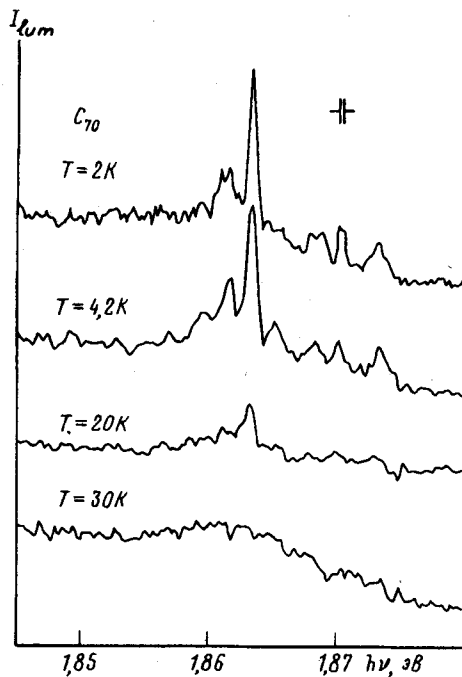


Рис.3

Рис.2. Спектры фотолюминесценции в области триплет-синглетных переходов молекулы фуллерена C_{70} в кристаллической (1) и стеклообразной (2) матрице толуола; спектр фотолюминесценции кристаллического порошка C_{70} (3)

Рис.3. Температурная зависимость спектра фотолюминесценции в области синглет-синглетных переходов молекулы фуллерена C_{70} , помещенной в кристаллическую матрицу О-ксилола

удивительно, так как электронно-колебательные переходы происходят между состояниями разной симметрии.

Рассмотрим узколинейчатую резонансную часть спектра (переходы $S_0 \leftrightarrow S_1$). Возникновение мультиплетной структуры в области чисто электронного перехода (1,85 - 1,90 эВ) в первую очередь естественно связать с наличием нескольких неэквивалентных положений молекул в кристаллической матрице. В дополнение к этому возможно и проявление собственной тонкой структуры электронных уровней молекулы фуллерена C_{70} . "Центр тяжести" резонансной мультиплетной структуры в растворе несколько смещен относительно положения максимума полосы излучения чисто электронного (резонансного) перехода в спектре фуллерита. Величина смещения Δ варьируется в пределах нескольких миллиэлектронвольт в зависимости от растворителя. Характерный параметр δ , отношение величины сдвига к энергии $E_{0,1}$ электронного перехода $S_0 \leftrightarrow S_1$ в молекуле, составляет $\delta = \Delta/E_{0,1} \leq 0,3\%$. Столь малое различие в энергиях электронных переходов в C_{70} в молекулярном кристалле фуллерита и в растворе указывает на слабое (ван-дер-ваальсово) взаимодействие между молекулой фуллерена и матрицей. Следуя модели Шпольского [8], наблюдающиеся в спектрах фуллерена узкие линии чисто электронных переходов следует называть квазилиниями, предполагая, что они уширены в результате неоднородных микронапряжений в поликристаллической матрице. Некоторые

из линий имеют наметк на тонкую структуру, связанную, возможно, со свойствами собственных состояний молекулы фуллерена. Исследование контуров и структуры квазилиний в спектре C_{70} представляет самостоятельную интересную задачу.

Ширина наиболее узких резонансных линий достигает $\approx 0,5$ мэВ, а их положения в спектрах поглощения и излучения совпадают с точностью до $0,5$ мэВ. Некоторые линии сопровождаются близкорасположенными крыльями, причем расположение этих крыльев в спектрах поглощения и излучения зеркально симметрично относительно резонансной линии. Наиболее отчетливо этот эффект наблюдался нами для раствора C_{70} в О-ксилоле, обладающем более простым спектром (рис.3), чем спектр C_{70} в толуоле. Эти крылья, по-видимому, являются акустическими полосами, возникающими в результате слабого взаимодействия двух подсистем: молекулы C_{70} и кристаллической матрицы. Вид спектра и его специфическое температурное поведение: быстрое исчезновение узкой линии ($h\nu = 1,8632 \pm 0,0001$ эВ) с повышением температуры без заметного уширения с одновременным увеличением интенсивности колебательного акустического крыла указывает, что мы имеем дело с оптическим аналогом эффекта Мессбаура [8,10,11].

Итак, в настоящей работе показана применимость метода Шпольского для получения систем фуллерен-твердотельная матрица с узколинейчатыми электронно-колебательными спектрами. Это открывает широкие возможности изучения новой аллотропной модификации углерода, фуллерена, с использованием широкого набора спектроскопических методов.

Работа выполнена в рамках программы Фонда интеллектуального сотрудничества "Фуллерены и атомные кластеры".

1. В.М.Локтев, ФНТ **18**, 217 (1992).
2. А.В.Елецкий, Б.М.Смирнов, УФН **163**, 33 (1993).
3. D.Kim, M.Lee, J.D.Sun et al., J. Amer. Chem. Soc. **114**, 4429 (1992).
4. S.P.Sibley, S.M.Argentine, and A.H.Francis, Chem. Phys. Letters. **188**, 187 (1992).
5. C.Reber, L.Lee, J.McKiernan et al., J. Phys. Chem. **95**, 2127 (1991).
6. Y.P.Sun and C.E.Bunker, J. Phys. Chem. **97**, 6770 (1993).
7. Физический энциклопедический словарь, М.: "Советская энциклопедия", 1983.
8. Э.В.Шпольский, УФН **LXXX**, 255 (1963).
9. Спектры поглощения молекулярных кристаллов (под ред. В.Л.Броуде и А.Ф.Прихотько). Киев: "Наукова думка" (1965).
10. Е.Д.Трифонов, ДАН СССР **147**, 826 (1962).
11. Е.Ф.Гросс, Б.С.Разбирин, С.А.Пермогоров, ДАН СССР **147**, 338 (1962); ДАН СССР **154**, 1306 (1964).