Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 7, с. 419 – 422 © 2013 г. 10 октября

Прямое наблюдение оптической анизотропии молекул фуллерена C_{70} в спектрах Шпольского

Д. К. Нельсон, Б. С. Разбирин, В. П. Смирнов+, А. Н. Старухин[1)]

Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

+С.-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 5 августа 2013 г.

Исследованы линейчатые оптические спектры поглощения и излучения молекул фуллерена C_{70} в монокристаллическом толуоле. Установлено, что линии чисто электронных $S_0 - S_1$-переходов существенно поляризованы. Степень линейной поляризации спектральных линий зависит от позиции молекулы фуллерена в кристаллической матрице и может достигать 100%. Поляризационные характеристики линий могут быть описаны в модели, сопоставляющей электронному $S_0 \rightarrow S_1$-переходу возбуждение в молекуле плоского осциллятора, ось которого ориентирована вдоль главной оси молекулы C_{70}. Связь поляризации линий с позицией молекулы фуллерена в матрице находится в согласии с результатами теоретического исследования различных вариантов встраивания молекул C_{70} в кристаллический толуол.

DOI: 10.7868/S0370274X13190016

Семейство фуллеренов включает ряд атомных кластеров C_{2n}, в которых атомы углерода расположены в вершинах выпуклых замкнутых многогранников с пяти- и шестиугольными гранями. Наиболее стабильными и распространенными являются молекулы фуллерена C_{60} и его ближайшего гомолога C_{70}. В отличие от молекулы C_{60}, в которой атомы углерода расположены на поверхности сферы (форма молекулы – усеченный икосаэдр I_h), молекула фуллерена C_{70} имеет форму, близкую к эллипсоиду (группа симметрии D_{5h}) [1]. Формально кластер C_{70} может быть получен из двух сферических половинок молекулы C_{60} путем вставки между ними пояса из десяти атомов углерода в области экватора [2].

Наличие осевой симметрии молекулы C_{70} должно проявляться в анизотропии ее электронных свойств. Электронная структура C_{70} являлась предметом исследования целого ряда теоретических и экспериментальных работ (см. обзор [3]). В результате были установлены энергии и симметрии электронных состояний молекулы. В силу осевой симметрии молекулы C_{70} максимальная кратность вырождения ее электронных состояний равна двум. Поэтому вероятности дипольных оптических переходов из основного полносимметричного состояния молекулы S_0 (A_1') в ее возбужденные состояния должны существенно зависеть от ориентации электрического вектора света $\mathbf{E}$ по отношению к главной оси молекулы. Переходы в двукратно вырожденные состояния E_1' ($A_1' \rightarrow E_1'$) разрешены только в свете с поляризацией $\mathbf{E} \perp z'$ (где z' – главная ось молекулы), а переходы в состояния A_2'' ($A_1' \rightarrow A_2''$) – в свете с поляризацией $\mathbf{E} \| z'$. Дипольные переходы в остальные синглетные возбужденные состояния C_{70} запрещены. (В пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием чисто электронные дипольные переходы из основного синглетного состояния S_0 разрешены лишь в возбужденные синглетные состояния S_i молекулы. Переходы из основного состояния S_0 в вышележащие триплетные состояния маловероятны [4].) Оптическим переходам $A_1' \rightarrow A_2''$ и $A_1' \rightarrow E_1'$ можно сопоставить возбуждение в молекуле фуллерена дипольных анизотропных осцилляторов – линейного и плоского соответственно. Несмотря на значительные успехи в исследовании линейчатых спектров излучения и поглощения молекул C_{70} в различных матрицах [5–9], информация об их поляризационных свойствах в литературе отсутствует.

В настоящей работе исследованы поляризационные характеристики линейчатых оптических спектров матрично-изолированных молекул C_{70}. Обнаружено наличие в них полностью поляризованной структуры в области чисто электронных 0–0-переходов. Особенности поляризации спектральных линий служат прямым доказательством аксиальной симметрии исследуемых молекул и не наблюдаются в спектрах более высокосимметричных молекул C_{60}.

[1)]e-mail: a.starukhin@mail.ioffe.ru

Для изучения поляризационных эффектов в оптических спектрах молекул C_{70} нами был использован метод их матричной изоляции в толуоле, который образует молекулярные кристаллы со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между молекулами. Образцы, содержащие монокристаллы толуола размером до $1 \times 0.2 \times 0.1$ мм^3, были получены многократной рекристаллизацией раствора фуллерена в толуоле вблизи его температуры замерзания ($T_{\text{fr}} = 178$ K). Содержание молекул C_{70} в матрице не превосходило 10^{18} см$^{-3}$. С помощью микроприставки на щель спектрометра проектировался участок образца, соответствующий одному монокристаллу. В процессе эксперимента образцы находились в жидком гелии при $T = 1.6$ K. На рис. 1 представлены фрагменты спектров поглощения и излучения молекул C_{70} в кристаллическом толуоле в области чисто электронных переходов $S_0 \leftrightarrow S_1$, полученные в двух поляризациях: $\mathbf{E}\|d$ и $\mathbf{E} \perp d$, где d – направление роста кристаллов матрицы, совпадающее с осью b кристаллической ячейки толуола. (Полученные нами кристаллы толуола принадлежали к моноклинной модификации симметрии C_{2h}^5 с параметрами решетки $a = 7.666$ Å, $b = 5.832$ Å, $c = 26.980$ Å, $\beta = 105.73°$ [10].)

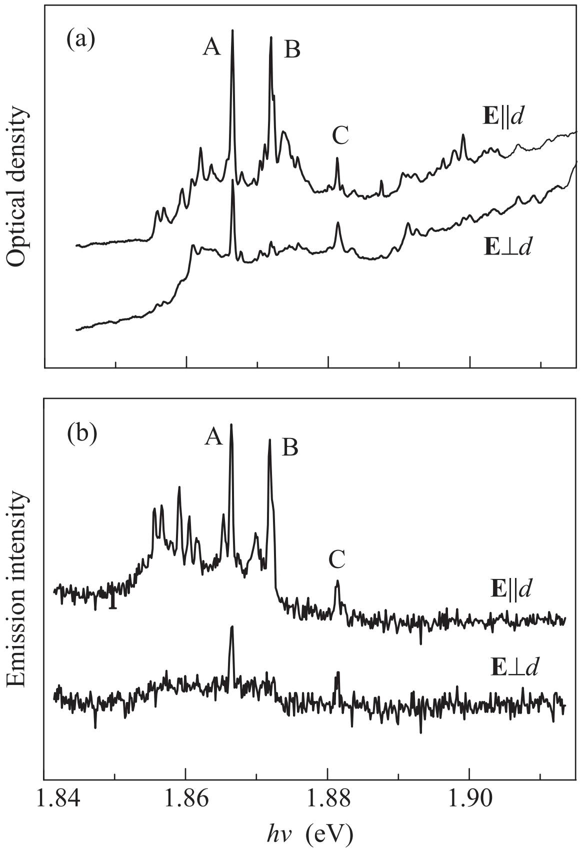

Рис. 1. Спектры поглощения (a) и люминесценции (b) молекул C_{70} в кристаллической матрице толуола в поляризациях света $\mathbf{E}\|d$ и $\mathbf{E} \perp d$. Ось d соответствует направлению роста кристалла толуола. Для удобства восприятия спектры сдвинуты по оси ординат

Направление распространения света в этом эксперименте было ортогональным направлению оси d. Набор линий в области 1.85–1.89 эВ обусловлен электронными $S_0{-}S_1$-переходами в молекулах фуллерена, занимающих кристаллографически неэквивалентные позиции в кристаллической матрице. Наиболее яркие линии спектров обозначены на рис. 1 буквами А, В и С. С повышением температуры интенсивность линий быстро падает без существенного изменения их ширины. Появление линейчатой структуры в низкотемпературных спектрах молекул фуллеренов в кристаллическом толуоле можно рассматривать как аналог эффекта Шпольского [11] в системе фуллерен–кристаллический толуол [5, 6, 9]. В монокристаллической матрице совокупность молекул фуллерена каждой из групп, А, В и С, можно рассматривать как ориентированный “газ” таких молекул.

Согласно расчетам электронной структуры молекулы фуллерена C_{70} ее первое возбужденное синглетное состояние имеет симметрию A_2' [3, 12]. Таким образом, в дипольном приближении оптические переходы $S_0(A_1') \leftrightarrow S_1(A_2')$ в свободной молекуле запрещены. Этот вывод находится в согласии с анализом электронно-колебательных спектров C_{70} [7–9]. Однако в случае матричной изоляции молекул C_{70} их взаимодействие с матрицей приводит к незначительному смешиванию оптически активных и неактивных состояний. Это позволяет наблюдать чисто электронные $S_0 \leftrightarrow S_1$-переходы в оптических спектрах. Подобное смешивание также имеет место и в ходе электронно-колебательных переходов в молекуле фуллерена с участием неполносимметричных колебаний молекулы, которые вносят основной вклад в формирование вибронных полос поглощения и излучения C_{70} [7–9].

Как видно из рис. 1, линия В практически полностью поляризована с $\mathbf{E}\|d$, линия А поляризована преимущественно с $\mathbf{E}\|d$, а линия С не поляризована. Учитывая различные поляризационные свойства линий А, В и С, можно предположить, что они соответствуют трем группам молекул C_{70}, различным образом ориентированным в пространстве кристаллической матрицы.

Поворот образца вокруг оси d (рис. 2) приводит к частичной деполяризации линии В, т.е. соответствующие оптические переходы становятся активны-

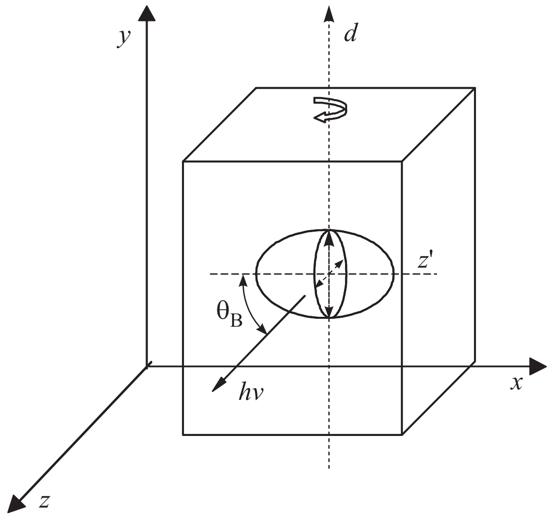

Рис. 2. Возможная ориентация молекул C_{70} в позиции B в кристаллической матрице толуола. Направление наблюдения параллельно оси z

ми и в поляризации $\mathbf{E} \perp d$. Такое поведение линии поглощения B позволяет сопоставить рассматриваемому оптическому переходу $S_0 \to S_1$ возбуждение в кристалле плоского осциллятора, ось которого (нормаль к плоскости осциллятора) перпендикулярна направлению оси d и (до поворота) направлению распространения света. Поляризационные характеристики линии B могут быть объяснены в предположении, что оптическая активность перехода $S_0 \leftrightarrow \leftrightarrow S_1$ в матрично-изолированных молекулах фуллерена, как и в случае электронно-колебательных переходов [7–9, 12], обусловлена подмешиванием к исходному состоянию S_1 вышележащего оптически активного состояния E_1'. С учетом свойств состояния E_1', ось плоского молекулярного осциллятора должна совпадать с главной осью молекулы z', а электрический дипольный момент перехода $S_0 \leftrightarrow S_1$ в матрично-изолированной молекуле C_{70} должен находиться в плоскости $(x'y')$ молекулы. Для объяснения практически полной линейной поляризации линии B следует предположить, что главная ось молекул C_{70} в позиции B направлена перпендикулярно направлению роста кристалла $d \| b$ и направлению наблюдения (рис. 2).

В принципе оптическая активность состояния S_1 может быть также связана с подмешиванием другого оптически активного состояния, A_2'', расположенного, согласно расчетам [3, 12], заметно выше по энергии, чем ближайшее к S_1 состояние E_1'. В этом случае дипольный момент перехода $S_0 \to S_1$ был бы ориентирован вдоль оси z' молекулы. Это соответствовало бы возбуждению линейного осциллятора. Тогда, независимо от ориентации молекул в группах A, B и C, отвечающие им линии чисто электронных переходов должны были бы оказаться полностью линейно поляризованными, что противоречит эксперименту.

В предположении, что оптические переходы $S_0 \leftrightarrow \leftrightarrow S_1$, ответственные за чисто электронные переходы A, B и C в спектрах матрично-изолированных молекул фуллерена, могут быть в равной мере описаны моделью плоского осциллятора, наблюдаемое различие их поляризационных характеристик можно отнести к различной ориентации главной оси молекул C_{70} в позициях A, B и C по отношению к направлению наблюдения (к направлению оси c матрицы). Как уже отмечалось выше, в позиции B ось молекулы фуллерена перпендикулярна оси d и направлению наблюдения z, т.е. составляет с осью c кристаллической матрицы угол $\theta_B \cong \pi/2$. Неполяризованной линии C и частично поляризованной линии B можно сопоставить целый ряд ориентаций молекул. В частности, линия C может быть обусловлена оптическими переходами в молекулах с главной осью, ориентированной вдоль направления наблюдения ($\theta_C = 0$).

Сделанный вывод находится в качественном согласии с проведенным нами рассмотрением возможных вариантов встраивания молекул C_{70} в кристаллический толуол с пространственной группой C_{2h}^5. Для оценки наиболее энергетически выгодных вариантов встраивания использовались атом-атомные потенциалы C–C и C–H, специально подобранные для описания взаимодействия молекул, содержащих углеродные и водородные атомы [13]. В модели жесткого кристалла (без учета релаксации решетки) установлено, что для встраивания энергетически наиболее выгодна полость в кристалле, получающаяся при изъятии десяти молекул толуола. В ней, в свою очередь, энергетически выгодным является несколько позиций молекулы C_{70}. Ориентации главной оси молекулы в этих позициях находятся в согласии с выводами, сделанными на основе анализа поляризационных характеристик спектров матрично-изолированных молекул фуллерена.

Отметим, что колебательные спутники линий чисто электронных переходов A, B и C, формирующие длинноволновую часть спектра синглетного излучения молекул фуллерена C_{70} в кристаллическом толуоле, оказываются почти неполяризованными. Это явление можно объяснить существенной деполяризацией слабо поглощаемого излучения в процессе его выхода из кристалла в результате многократного рассеяния на гранях и неоднородностях матрицы.

Таким образом, наблюдаемая поляризация линейчатых оптических спектров молекул фуллерена

C_{70} является наглядной демонстрацией оптической анизотропии этих молекул. Нами показано, что поляризационные характеристики чисто электронного S_0-S_1-перехода, проявляющегося в спектрах оптического поглощения и излучения молекул C_{70}, могут быть описаны моделью плоского осциллятора. Связь поляризации линий с позицией молекул фуллерена в матрице находится в согласии с результатами теоретического исследования различных вариантов встраивания молекул C_{70} в кристаллический толуол.

1. D. R. McKenzie, C. A. Davis, D. J. H. Cockayne et al., Nature **355**, 622 (1992).
2. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, N.Y., 1996, 977 с.
3. G. Orlandi and F. Negri, Photochem. Photobiol. Sci. **1**, 289 (2002).
4. С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита, *Молекулярная спектроскопия триплетного состояния*, М.: Мир, 1972 [S. P. McGlynn, T. Azumi, and M. Kinoshita, *Molecular spectroscopy of the triplet state*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1969].
5. Б. С. Разбирин, А. Н. Старухин, А. В. Чугреев и др., Письма в ЖЭТФ **60**, 435 (1994).
6. Б. С. Разбирин, А. Н. Старухин, А. В. Чугреев и др., ФТТ **38**, 943 (1996).
7. J. B. M. Warntjes, I. Holleman, G. Meijer, and E. J. J. Groenen, Chem. Phys. Lett. **261**, 495 (1996).
8. A. Sassara, G. Zerza, and M. Chergui, J. Phys. Chem. A **102**, 3072 (1998).
9. J. H. Rice, J.-P. Galaup, and S. Leach, Chem. Phys. **279**, 23 (2002).
10. M. Anderson, L. Bosio, J. Bruneaux-Poulle, and R. Fourme, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. **74**, 68 (1977).
11. Э. В. Шпольский, УФН **LXXX**, 255 (1963).
12. F. Negri and G. Orlandi, J. Chem. Phys. **108**, 9675 (1998).
13. Т. В. Тимофеева, Н. Ю. Черникова, П. М. Зоркий, Успехи химии **49**, 966 (1980).