

17,09

Электронно-колебательный резонанс в спектрах замороженных растворов производных фуллерена C₆₀

© Б.С. Разбирин¹, Е.Ф. Шека², А.Н. Старухин¹, Д.К. Нельсон¹, М.Ю. Дегунов¹, И.В. Шуков¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия² Российский университет дружбы народов,
Москва, Россия

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

(Поступила в Редакцию 8 декабря 2010 г.)

Методом позиционно-селективной лазерной спектроскопии исследованы низкотемпературные широкополосные спектры флюоресценции молекул N-метил-2-(3,5-ди-*терт*-бутил-4-гидроксифенил)-[C₆₀] фуллеропирролидина (фуллерен N-MBPhFP) в матрице кристаллического толуола. Показано, что при монохроматическом лазерном возбуждении в области колебательных спутников чисто электронной полосы поглощения наблюдается структурирование полосы излучения чисто электронного перехода, указывающее на существование набора примесных центров в кристаллической матрице. Проводится анализ причин, обуславливающих замену широкой неоднородно уширенной полосы набором узких полос, среди которых главными являются слабость электрон-фононного взаимодействия в примесном центре, отсутствие передачи электронного возбуждения между центрами и электронно-колебательный резонанс в возбужденном состоянии набора центров. Определены частоты колебаний фуллерена N-MBPhFP в возбужденном электронном состоянии.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН (проект 10.24).

Оптические спектры кристаллических матриц, содержащих малую примесь фуллерена C₆₀ и его производных (далее просто фуллерены), очень сложны. Это обстоятельство вызвано главным образом сложностью спектра энергий возбужденных состояний рассматриваемых примесных систем. Эти состояния включают в себя два типа возбуждений, перекрывающиеся по энергии, а именно примесные состояния изолированных молекул, или локальные экситоны Френкеля, и локальные экситоны с переносом заряда, обусловленные возбуждением кластеров фуллерена и молекул фуллерена с участием молекул матрицы [1]. Многокомпонентный состав спектра возбужденных состояний кристаллических растворов фуллеренов естественно приводит к многокомпонентному составу их спектров поглощения и люминесценции. Относительный вклад отдельных компонент зависит от кластеризации молекул фуллеренов, определяемой взаимодействием между молекулами, которая в свою очередь зависит от структуры химического адденда, прикрепленного к углеродному остову [1–4].

Постоянной составляющей этих спектров являются спектры локальных экситонов Френкеля, или красные спектры растворенных молекул, которые содержат информацию об электронных и вибронных состояниях молекул и их колебаниях. Первичный анализ этих спектров включает в себя определение разрешенности или запрещенности самых нижних электронных S₀ ↔ S₁-переходов, характера структуры вибронных спектров (франк-кондоновский, герцберг-теллеровский или смешанный) и определение колебательных частот. Дальнейший анализ касается выяснения симметрии активных колебаний,

поляризации отдельных полос электронных и вибронных переходов, установления вклада вращательных состояний в структуру отдельных полос. Совершенно очевидно, что осуществление анализа не только во всей его полноте, но и в рамках первичного анализа требует наличия высоко разрешенного спектра, состоящего из узких полос. Для ряда растворов этого удается добиться, используя хорошо известную методику получения узкополосных спектров Шпольского [5]. Так, в частности, авторами были получены молекулярные спектры фуллерена C₆₀ [6], 1-метил-2(4 пиридин)-3,4 C₆₀ фуллеропирролидина [6] и этилового эфира C₆₀-уксусной кислоты [7]. Каждая из полос полученных спектров представляла собой мультиплет Шпольского, указывая тем самым на гетерогенность локального размещения растворенных молекул в матрице кристаллического толуола. Вместе с тем полученные структурные спектры свидетельствуют также и о том, что в исследованных растворах электрон- и виброн-фононное взаимодействие невелико, вследствие чего каждая электронная и вибронная полоса может быть представлена интенсивной сравнительно узкой бесфононной линией (БФЛ), сопровождающейся менее интенсивным по амплитуде фононным крылом (ФК).

Следует отметить, что структурные спектры Шпольского для растворов интересующих нас фуллеренов являются все же редкостью. В преобладающем большинстве случаев их молекулярные спектры состоят из широких полос, не проявляющих тонкую структуру даже при очень низких температурах. Если принять, что для этих молекул, так же как и для описанных выше, электрон- и виброн-фононное взаимодействие остается

слабым, то наблюдаемые электронные и вибронные широкие полосы следует представлять себе как огибающие большого числа линий вследствие чего уширение наблюдаемых полос является неоднородным. В то же время для осуществления анализа полученных спектров нам нужны отдельные однородно уширенные компоненты, состоящие из БФЛ и ее ФК.

Для решения проблемы выделения однородно уширенных компонент из неоднородно уширенных полос в начале семидесятых годов прошлого века был предложен эффективный метод лазерной позиционно-селективной спектроскопии (site-selective spectroscopy) твердых тел, известный как лазерное сужение полос люминесценции, или fluorescence line narrowing (FLN) spectroscopy (см. обзоры [8,9] и монографию [10]). Возбуждение монохроматической лазерной линией позволяет преодолеть неоднородное уширение молекулярных спектров и получить информацию об однородных компонентах. Следует, однако, подчеркнуть, что селективное возбуждение индивидуального примесного центра оказывается возможным только в том случае, когда в спектре однородно уширенной компоненты преобладает узкая БФЛ.

На протяжении последующих сорока лет FLN-спектроскопия превратилась в эффективный и широко используемый спектральный метод. Вместе с тем опыт его применения к исследованию спектров фуллеренов в кристаллической матрице крайне ограничен [11], в то время как число производных фуллеренов C_{60} и C_{70} , синтезированных к настоящему времени, огромно (см., например, [12]). А одной из актуальных задач молекулярной спектроскопии этих молекул является получение детальной информации об электронно-колебательной структуре их спектров поглощения и излучения. Поскольку основным источником этой информации являются конденсированные среды, главными препятствиями на пути ее получения оказываются донорно-акцепторные (ДА) эффекты межмолекулярного взаимодействия и неоднородное уширение полос оптических спектров. В настоящей работе приведены результаты, показывающие, как с помощью позиционно-селективной лазерной спектроскопии можно справиться с проблемой неоднородного уширения в системах матрично-изолированных молекул производных фуллеренов.

Первая задача, которая стояла перед нами, заключалась в отборе тех фуллеренов, для которых ДА-эффектами межмолекулярного взаимодействия в оптических спектрах можно пренебречь. Предыдущими исследованиями [1–4,7,13] было установлено, что к таким фуллеренам можно отнести ряд моно- C_{60} -пирролидинов, а именно N-метил-3,4[C_{60}] фуллеропирролидин (N-NFP), N-метил-2(4 пиридин)-3,4[C_{60}] фуллеропирролидины (N-MPFP), а также N-метил-2-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенил)-[C_{60}] фуллеропирролидин (N-MBHPFP). Спектральные образы этих молекул, предлагаемые позиционно-селективной лазерной спектроскопией, оказались в значительной степени подобными, в связи с чем

мы ограничимся в дальнейшем представлении результатов для фуллерена N-MBHPFP. Были исследованы спектры люминесценции и поглощения замороженных растворов этого фуллерена в кристаллическом толуоле в интервале температур от 2 до 80 К. В качестве источников оптического возбуждения использовались аргоновый лазер и перестраиваемый по длине волны лазер на красителе (оксазин-17). В последнем случае спектральная ширина линии возбуждения составляла $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$.

Спектры поглощения и люминесценции исследуемого фуллерена, полученные при возбуждении аргоновым лазером с $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ при $T = 2 \text{ K}$, состоят из нескольких широких полос, представляющих собой полосы чисто электронного $S_0 \leftrightarrow S_1$ -перехода (0–0-перехода) и ее колебательных спутников со средними значениями колебательных частот $\langle 260 \rangle$, $\langle 730 \rangle$ и $\langle 1480 \rangle \text{ cm}^{-1}$. Эти спектры представлены в виде фигурного фона на рис. 1 и 3. Как видно из рисунков, спектры поглощения и люминесценции имеют вид, характерный для разрешенных франк-кондоновских спектров с заметным преобладанием вклада 0–0-переходов. При перемещении длины волны лазерного возбуждения в область вибронных полос поглощения $S_0 \leftrightarrow S_1$ -перехода в спектрах люминесценции раствора происходят существенные изменения: изменяется рисунок распределения интенсивности в спектре люминесценции в пользу вибронных переходов при сохранении франк-кондоновского характера спектра и наблюдается отчетливое структурирование его полос. На рис. 1 приведен набор спектров люминесценции, отвечающий сканированию частоты возбуждения по широкому интервалу вибронных переходов. Ограничиваясь областью частот от $14\,400 \text{ cm}^{-1}$ и меньше, совпадающей с областью неоднородно уширенного спектра, можно заключить, что в целом, несмотря на различие в деталях, спектральный образ селектированного таким образом спектра люминесценции является достаточно общим для всех сканирований. Эта общность касается распределения интенсивности в спектрах и их структурирования. Наиболее структурированной оказывается область 0–0-переходов. В значительной степени структурирование сохраняется для вибронных переходов $\langle 260 \rangle$, однако оно полностью утрачивается для вибронных переходов с большей энергией колебаний. Анализ общей картины спектров в области 0–0 и $\langle 260 \rangle$ переходов позволяет оценить величину характерного для них неоднородного уширения в $300\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Соответствующая оценка ширины однородного уширения БФЛ индивидуального центра составляет не более 10 cm^{-1} . Из этих оценок следует высокая гетерогенность локального окружения исследуемого фуллерена в кристаллической матрице толуола, приводящая к большому набору примесных центров, разнящихся по энергии. Последнее обстоятельство позволяет объяснить, во-первых, наличие мультиплетов полос 0–0- и $\langle 260 \rangle$ -переходов и, во-вторых, большую изменчивость в структуре этих мультиплетов, что приводит к полностью различному в деталях спектрам при использованном интервале сканирования частоты

возбуждения. Таким образом, при каждом сканировании селективно возбуждается не один, а несколько центров, состав которых меняется от сканирования к сканированию.

Возвращаясь к описанию спектров, представленных на рис. 1, следует обратить внимание на возникновение нового спектра люминесценции вне неоднородно уширенного спектра в области $14\,300\text{--}14\,400\text{ см}^{-1}$ на рис. 1, *a* и *b*. Расположение этого спектра справа от полосы 0–0-переходов исследуемого фуллерена и его отсутствие на панели *c* позволяют отделить этот спектр от исследуемого фуллерена и связать его с наличием примеси в исходном N-MBHPFP. Близость энергетических характеристик спектра со спектром N-MBHPFP может свидетельствовать о получении в малом количестве еще одной производной фуллерена при синтезе N-MBHPFP [14], не выявленной в процессе синтеза. И в этом случае метод селективного лазерного возбуждения растворов в области вибронного поглощения может быть предложен как новый метод фиксирования малых примесей, сопутствующих химическому синтезу производных фуллерена.

Обычно при использовании FLN-спектроскопии неоднородно уширенных спектров конденсированных молекулярных систем селективное лазерное возбуждение осуществляют в области частот 0–0-переходов. В этом случае спектры люминесценции селектированного таким образом примесного центра состоят из моносерии вибронных полос, возглавляемых полосой 0–0-перехода [8,10]. Этот факт свидетельствует также о том, что в разбавленных растворах взаимодействием между отдельными центрами, способным обеспечить передачу возбуждения, можно пренебречь. В отличие от моносерии, как было показано в одной из первых работ по FLN-спектроскопии [15], при селективном возбуждении в области вибронных переходов в спектре люминесценции появляется мультиплет вибронных переходов. Сама природа мультиплетов, как уже отмечалось, обусловлена энергетической гетерогенностью примесных центров. Но их появление в спектре многоатомных примесных центров обусловлено наличием большого числа колебаний в примесной молекуле. Вследствие этого в основе мультиплетного структурирования при возбуждении монохроматическим светом в области вибронных переходов лежит электронно-колебательный резонанс (ЭКР), схематически представленный на рис. 2. На рис. 2, *a* представлены спектры энергий возбужденных состояний трех примесных центров, энергия возбуждения которых уменьшается от центра 1 к центру 3. Спектр поглощения фуллерена N-MBHPFP в кристаллической матрице толуола при 2 К имитирует распределение плотности возбужденных состояний. Это распределение предполагается одинаковым для каждого из центров в приближении сохранения колебательных частот молекул, находящихся в гетерогенном окружении. Часть активных колебаний выделена горизонтальными

линиями. Начнем с монохроматического излучения лазера с частотой ν_1^{exc} , которое резонансно возбуждает только вибронное состояние $[00]_1 + \nu_3^{\text{vib}}$ центра 1. После релаксации этого вибронного состояния излучается идеальная БФЛ люминесценции с частотой ν_1^{lum} . При возбуждении лазером с частотой $\nu_2^{\text{exc}} = [00]_1 + \nu_2^{\text{vib}}$ возможно пострелаксационное излучение не только БФЛ люминесценции с частотой ν_1^{lum} , но и БФЛ с частотой ν_2^{lum} , относящейся к центру 2, если выполняется условие ЭКР

$$[00]_1 - [00]_2 = \nu_3^{\text{vib}} - \nu_2^{\text{vib}}. \quad (1)$$

Возбуждение системы лазером с частотой $\nu_3^{\text{exc}} = [00]_1 + \nu_1^{\text{vib}}$ может сопровождаться излучением трех БФЛ с частотами ν_1^{lum} , ν_2^{lum} и ν_3^{lum} при одновременном выполнении двух условий ЭКР

$$[00]_1 - [00]_2 = \nu_2^{\text{vib}} - \nu_1^{\text{vib}} \quad \text{и} \quad [00]_1 - [00]_3 = \nu_3^{\text{vib}} - \nu_1^{\text{vib}}. \quad (2)$$

При большом числе примесных центров и большом наборе колебательных частот выполнение условий ЭКР для нескольких центров становится равно вероятным, чем и обусловлена мультиплетная структура полосы 0–0-перехода. Очевидно также, что при переходе из одной области вибронного спектра в другую структура этой полосы может меняться кардинальным образом вследствие изменений условий выполнения ЭКР. Именно это изменение в спектрах люминесценции N-MBHPFP представлено на разных частях рис. 1.

Появление мультиплета БФЛ в спектре люминесценции, обусловленное выполнением условий ЭКР, возможно лишь в том случае, если

$$\nu_i^{\text{exc}} = [00]_j + \nu_{k \in j}^{\text{exc}}. \quad (3)$$

Здесь j нумерует центры, участвующие в i -м мультиплете, а k обозначает одну из колебательных частот j -го центра, для которой выполняется условие ЭКР. Это соотношение лежит в основе использования положения БФЛ мультиплета люминесценции для определения частот колебаний исследуемой молекулы в возбужденном состоянии (рис. 2, *b*). В соответствии с этим колонки цифр, расположенные справа на рис. 1, представляют собой набор частот колебаний молекулы N-MBHPFP в возбужденном состоянии. Полный список определенных таким образом частот приведен в таблице. Как видно из таблицы, полученный набор является достаточно представительным и надежным. Спектр сопутствующей примеси на рис. 1, *a* и *b* ведет себя подобным образом, что позволяет фиксировать колебания примесной молекулы с частотами 494, 500, 770 и 797 см^{-1} . Из этого можно заключить, что сопутствующая примесная молекула близка по своему строению молекуле N-MBHPFP.

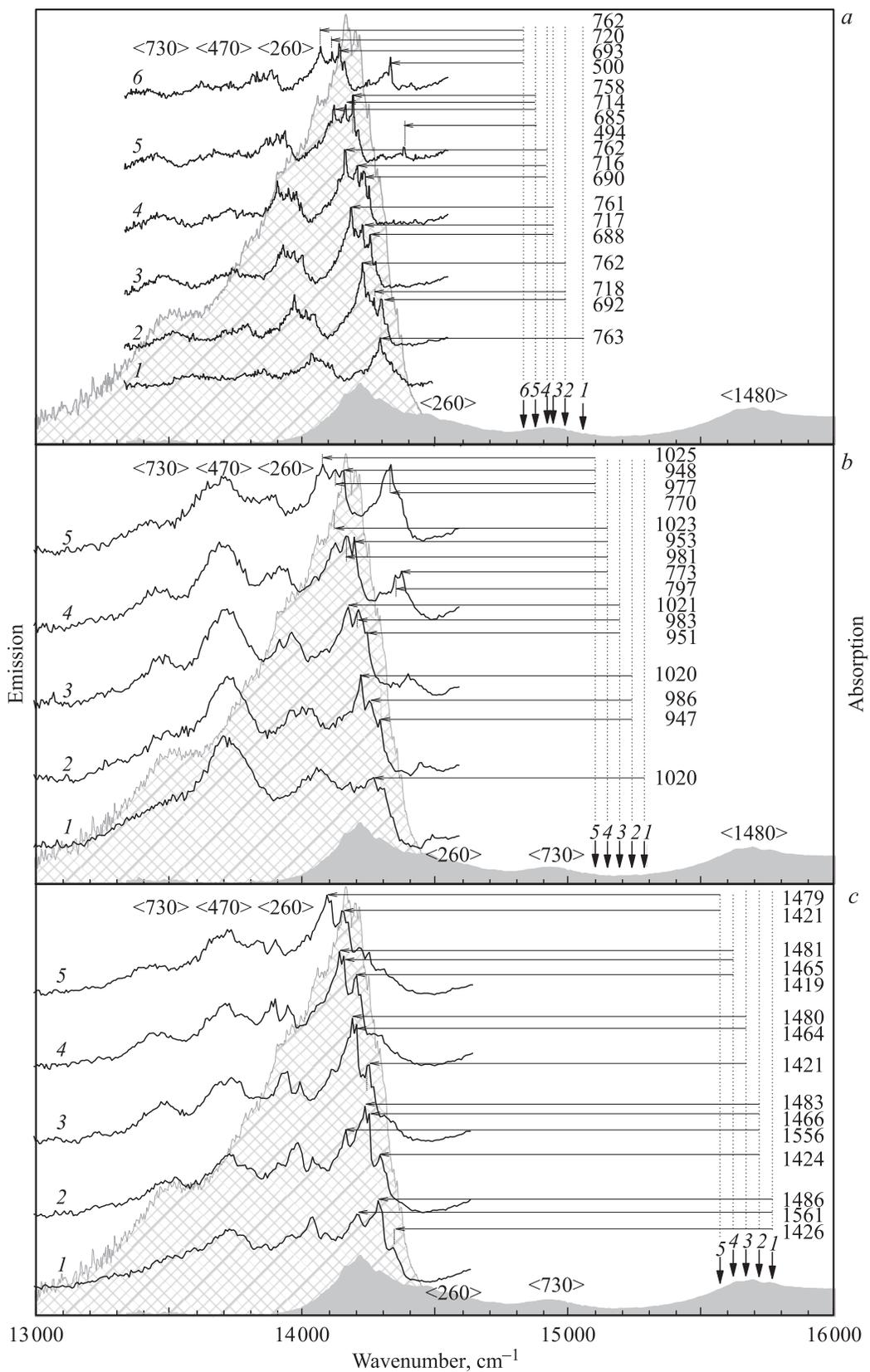


Рис. 1. Спектры излучения матрично-изолированного фуллерена N-MBnPhFP при различных частотах возбуждающего света. Значения частот возбуждения для каждого спектра отмечены вертикальными стрелками. Числа у горизонтальных стрелок (справа) показывают величины энергетических расстояний между положениями соответствующей возбуждающей линии и линиями излучения. Серые спектры отвечают спектрам поглощения (сплошная заливка) и люминесценции (штриховка) молекулы при 2 К при возбуждении лазером с длиной волны 488 nm.

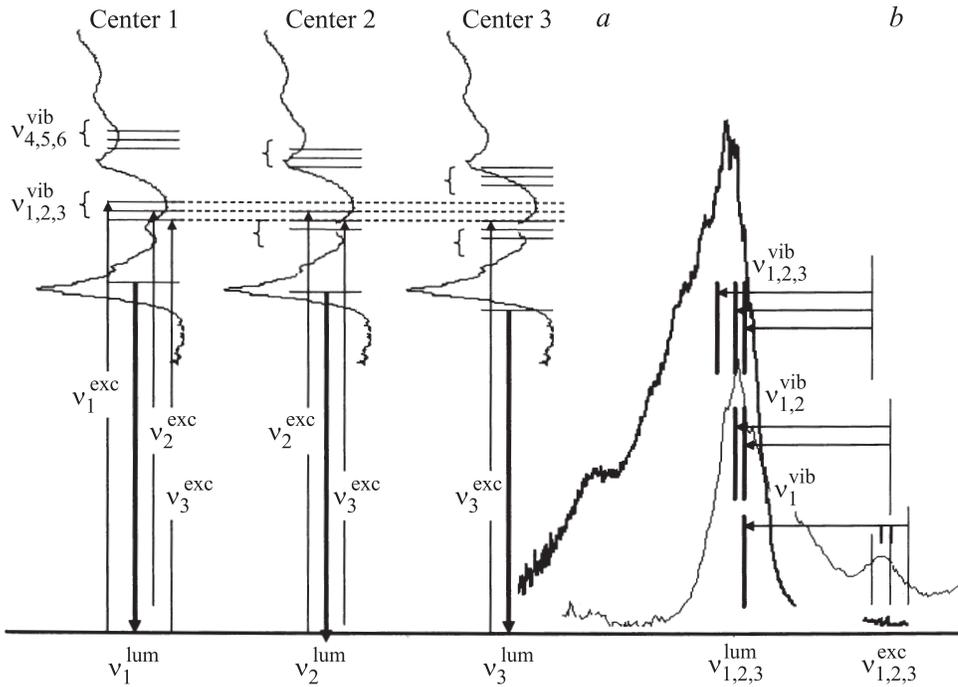


Рис. 2. Электронно-колебательный резонанс. *a* — спектры энергий возбужденных состояний трех примесных центров, *b* — схема формирования мультиплета полос 0–0-переходов.

Разрешение мультиплетной структуры полос FNL-спектров определяется перекрытием однородно уширенных полос индивидуальных центров. Поскольку эти полосы представляют собой узкую БФЛ и сопровождающее ее фонное крыло, результирующее разрешение зависит от следующих параметров [8,9]:

1) интенсивности электрон-фонного взаимодействия в центре, определяющей относительную интенсивность БФЛ и ФК и, как следствие, температуры образца;

2) локального сдвига электронных уровней примесного центра $\Delta[00]_{ij}$;

3) разреженности спектра колебаний центра в области лазерного возбуждения Δv_{ij}^{vib} .

Первый фактор связывает наличие колоколообразного пьедестала под узкими пиками мультиплетов полос 0–0- и $\langle 260 \rangle$ -переходов с заметным электрон-фонным взаимодействием в примесных центрах. Однако это взаимодействие еще недостаточно велико, чтобы препятствовать проявлению узкой БФЛ на фоне сравнительно интенсивного ФК, суммирование которого по разным центрам и приводит к колоколообразному пьедесталу. С повышением температуры относительный вклад ФК резко растет, подавляя БФЛ и заменяя ее широкой полосой. Этим объясняется исчезновение мультиплетной структуры в спектре люминесценции N-MBPhFP при повышении температуры образца выше 30 К. Получаемая при этом картина широкополосных спектров люминесценции практически не меняется вплоть до 80 К (рис. 3).

Что касается второго и третьего факторов, то разрешение полос мультиплета возможно, если между малыми ($1-3 \text{ cm}^{-1}$) и большими ($> 10 \text{ cm}^{-1}$) значениями величин $\Delta[00]_{ij}$ и Δv_{ij}^{vib} имеется щель. Тогда малые по величине значения приводят к неоднородному уширению БФЛ, а большие значения отвечают за их разреженность. Мы полагаем, что именно с первым обстоятельством связаны сравнительно большая ширина структурных полос мультиплетов (составляющая $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$), а также исчезновение мультиплетной структуры вибранных по-

Частоты колебаний фуллерена N-MBPhFP в первом возбужденном состоянии (cm^{-1})

Панели рис. 1	Экспериментальные данные	Среднее значение
<i>a</i>	676, 672, 666, 670	671
	685, 690, 688	688
	695, 693, 692	693
	720, 714, 716, 717, 718	717
	755, 758	757
	762, 761, 762, 762, 763	762
	<i>b</i>	773, 770
797		797
947, 951, 953, 948		950
986, 983, 981, 977		982
<i>c</i>	1020, 1020, 1021, 1023, 1025	1022
	1426, 1424, 1421, 1419, 1421	1422
	1466, 1464, 1465	1465
	1486, 1483, 1480, 1481, 1479	1481
	1561, 1556	1558

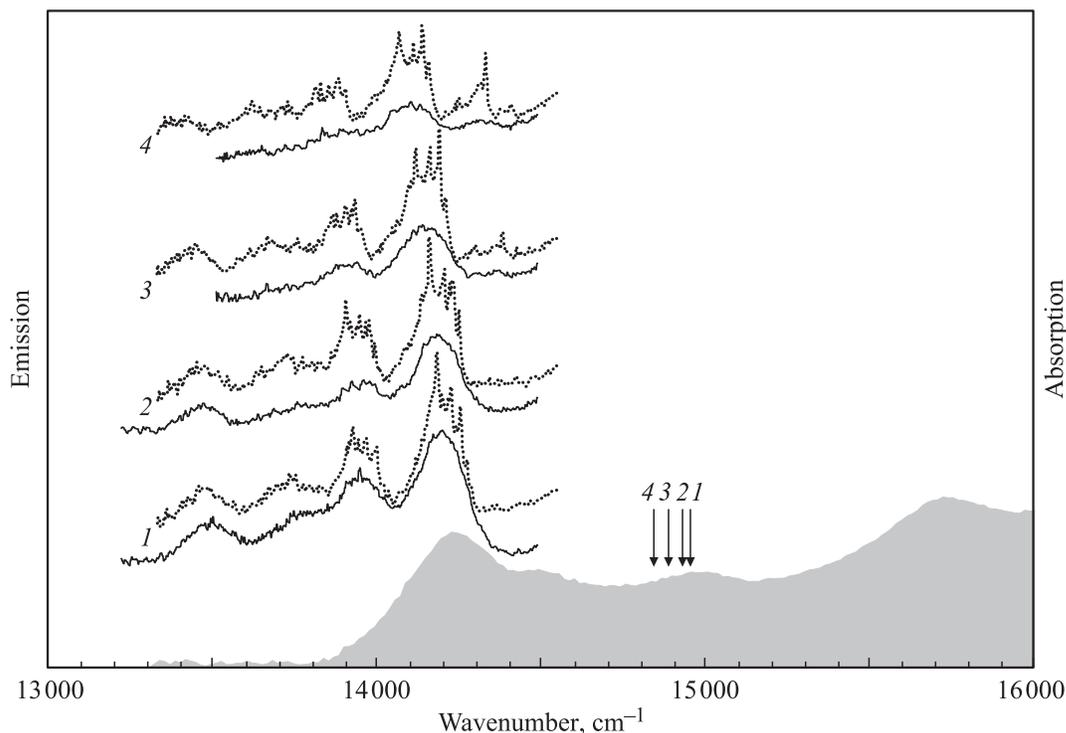


Рис. 3. Спектры излучения матрично-изолированного фуллерена N-MBPhFP при селективном возбуждении в области вибронного перехода $\langle 730 \rangle$ при $T = 2$ К (пунктир) и 80 К (сплошные кривые). Серый фон воспроизводит спектр поглощения кристаллического раствора при $T = 80$ К. Стрелками 1–4 обозначены частоты возбуждающего лазерного излучения.

лос с участием высокочастотных колебаний в спектрах люминесценции N-MBPhFP.

В заключение следует отметить, что полученные результаты по применению FLN-спектроскопии к анализу низкотемпературных широкополосных спектров люминесценции фуллерена N-MBPhFP в матрице кристаллического толуола показывают высокую эффективность этого метода для установления целого ряда характеристик, относящихся к примесной молекуле в кристаллической матрице. Так, было установлено, что молекулы N-MBPhFP образуют в матрице большой набор примесных центров, различающихся локальным окружением молекулами растворителя, вследствие чего наблюдается размытие энергии электронного возбуждения этих центров, составляющее $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Установлено также, что в пределах каждого примесного центра электрон-фонное взаимодействие достаточно мало, в результате спектр свечения каждого центра при 2 К состоит из БФЛ, сопровождаемой ФК. Однако с повышением температуры БФЛ поглощается растущим ФК и мультиплетная структура спектра люминесценции исчезает. Установлено также, что передача возбуждения между отдельными примесными центрами отсутствует, что приводит к появлению мультиплетной структуры полосы 0–0-переходов при монохроматическом возбуждении в области вибронного поглощения, обусловленной электронно-колебательным резонансом в возбужденном состоянии. Выполнение условий этого

резонанса позволило определить колебательные частоты примесной молекулы в возбужденном электронном состоянии. Высокая чувствительность резонанса создала благоприятные условия для выявления примесей к растворенным молекулам в количестве, недоступном современным аналитическим методам.

Авторы выражают благодарность И.А. Нуретдинову за предоставление N-MBPhFP.

Список литературы

- [1] Е.Ф. Шека, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, Р.Н. Любовская, П.А. Трошин. *ЖЭТФ* **135**, 848 (2009).
- [2] B.S. Razbirin, E.F. Sheka, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, P.A. Troshin, R.N. Lyubovskaya. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 159 (2008).
- [3] E.F. Sheka, B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, M.Y. Degunov, R.N. Lyubovskaya, P.A. Troshin. *J. Nanophotonics* **3**, 033 501 (2009).
- [4] E.F. Sheka, B.S. Razbirin, D.K. Nelson. *High Energy Chem.* **43**, 628 (2009).
- [5] Э.В. Шпольский. *УФН* **77**, 321 (1962).
- [6] B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, E.F. Sheka, M. Prato. *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2787 (2007).
- [7] Б.С. Разбирин, Е.Ф. Шека, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, П.А. Трошин, Р.Н. Любовская. *ФТТ* **51**, 1238 (2009).

- [8] R.I. Personov. In: Spectroscopy and excitation dynamics of condensed molecular systems / Eds V.M. Agranovich, R.M. Hochstrasser. North-Holland, Amsterdam (1983). P. 555. [Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах / Под ред. В.М. Аграновича, Р.М. Хохштрассера. Наука, М. (1987). 493 с.].
- [9] R.I. Personov. In: Shpolskii spectroscopy and other site selection methods / Eds Cees Gooijer, F. Ariese, J.W. Hofstraat. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (2000). P. 1.
- [10] Shpolskii spectroscopy and other site selection methods / Eds Cees Gooijer, F. Ariese, J.W. Hofstraat. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (2000). 756 p.
- [11] X. Ding, J.C. Wright. Chem. Phys. Lett. **269**, 341 (1997).
- [12] П.А. Трошин, О.А. Трошин, Р.Н. Любовская, В.Ф. Разумов. В сб.: Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине / Под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Клюева. ИвГУ, Иваново (2008). 309 с.
- [13] Е.Ф. Шека, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, Г.М. Фазлеева, В.П. Губская, И.Ф. Нуретдинов. ФТТ **51**, 2065 (2009).
- [14] И.Ф. Нуретдинов, В.П. Губская, В.В. Янилкин, В.И. Морозов, В.В. Зверев, А.В. Ильясов, Г.М. Фазлеева, Н.В. Настапова, Д.В. Ильматова. Изв. АН. Сер. хим. **4**, 582 (2001).
- [15] R.I. Personov, E.I. Al'shits. Chem. Phys. Lett. **33**, 85 (1975).