

©1995

СПЕКТРОСКОПИЯ ФУЛЛЕРИТА C_{70} В ОБЛАСТИ КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

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

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 15 августа 1994 г.)

Исследованы оптические спектры фуллерита C_{70} и его растворов в области энергий фотонов 1.2–2.2 eV. Расположение ряда полос в спектрах излучения и поглощения молекулами фуллерена в растворах характеризуется зеркальной симметрией. Показано, что эти полосы обусловлены электронно-колебательными переходами между основным и первым возбужденным синглетными состояниями молекул C_{70} ($S_0 \leftrightarrow S_1$). Охлаждение растворов ниже температуры замерзания приводит к возгоранию в спектре линий излучения, связанных с оптическими переходами из самого низкого триплетного состояния молекул ($T_1 \rightarrow S_0$). Определены энергии электронных переходов $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow S_0$, а также частоты активных в этих переходах молекулярных колебаний. Установлено близкое сходство спектров излучения молекул C_{70} в твердых растворах и кристаллического C_{70} . Показано, что основной вклад в лиминесценцию фуллерита в широком диапазоне температур дает излучение триплетных и синглетных молекулярных акситонов.

Открытие новой аллотропной модификации углерода (фуллерена) привлекло внимание многих исследователей [1]. Освоение технологии синтеза молекул двух наиболее распространенных фуллеренов — C_{60} и C_{70} — позволило более детально заняться изучением их свойств. При конденсации фуллерена в кристалл связи атомов углерода внутри молекул остаются значительно сильнее ван-дер-ваальсовой связи молекул между собой. Таким образом, в отличие от других аллотропных модификаций углерода (алмаза и графита) кристаллы фуллеренов (фуллериты) являются молекулярными кристаллами. «Чистые» фуллериты показывают полупроводниковые свойства, но введение атомов щелочных металлов в состав фуллерита C_{60} придает материалу сверхпроводящие свойства [2]. Теоретические и экспериментальные исследования электронных спектров фуллеренов позволили определить их характерные черты и провести предварительную интерпретацию наблюдаемых электронных переходов [3–5]. В частности, было установлено, что энергетический зазор между наиболее высокоэнергетической занятой электронами молекулярной орбиталью (НОМО) и ближайшим к ней возбужденным состоянием (LUMO) составляет около 2 eV [7]. Эти молекулярные орбитали НОМО и LUMO формируют соответственно верхнюю валентную зону и нижнюю зону проводимости кристалла [8]. Электронные переходы между состояниями НОМО

и LUMO определяют особенности оптических спектров фуллеренов и фуллеритов вблизи края поглощения и вносят основной вклад в их люминесценцию.

Большинство работ по исследованию электронных спектров фуллеренов относится к C_{60} , в то же время оптические спектры C_{70} в области электронных переходов НОМО \leftrightarrow LUMO изучены мало. Целью настоящей работы является изучение оптических спектров фуллерита C_{70} и его растворов вблизи границы прозрачности, а также выяснение природы наблюдаемых переходов.

1. Методика эксперимента

Образцы C_{70} были получены по стандартной технологии методом испарения графита в дуговом разряде в гелиевой атмосфере с последующим выделением и очисткой C_{70} методом адсорбционной жидкостной хроматографии на графите и удалением следов растворителя при 150°C в вакууме 10^{-3} Торг. Исследуемые образцы содержали около 99% C_{70} и 1% C_{60} . Для исследований спектра фуллерита мелкокристаллический порошок C_{70} помещался в вакуумированную стеклянную ампулу. Для возбуждения люминесценции применялось получение аргонового лазера с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 488\text{ nm}$. Регистрация спектров осуществлялась с помощью дифракционных спектрометров с дисперсией 1 или 2 nm/mm. Полученные спектры фотолюминесценции корректировались с учетом аппаратной функции спектрометра и спектральной характеристики ФЭУ.

В молекулярных кристаллах ван-дер-ваальсово взаимодействие между молекулами лишь незначительно меняет частоты и вероятности оптических переходов электронов внутри молекулы. Поэтому интерпретацию оптических спектров молекулярных кристаллов удобно проводить на основе их сопоставления с относительно более простыми спектрами изолированных молекул.

2. Спектры фуллерена C_{70} в растворе

Спектр излучения раствора C_{70} в толуоле при температуре 300 К приведен на рис. 1, где отчетливо наблюдаются три пика излучения с максимумами при 1.86 (SL_0), 1.79 (SL_1) и 1.72 eV (SL_2), а также менее яркие полосы излучения вблизи 1.94 (SL_{-1}) и 1.65 eV (SL_3). С понижением температуры раствора до 200 К пики становятся еще более отчетливыми, интенсивность пика SL_0 увеличивается, а интенсивность SL_{-1} существенно уменьшается (рис. 2). Широкая полоса 1.65 eV, по-видимому, имеет сложную структуру и при $T = 77\text{ K}$ расщепляется на две линии с максимумами при 1.62 и 1.68 eV (рис. 3).

Спектр поглощения раствора C_{70} в толуоле при $T = 300\text{ K}$ состоит из ряда широких полос с максимумами вблизи 1.86 (SA_0), 1.93 (SA_1), 2.01 (SA_2), 2.09 (SA_3) и 2.27 eV (SA_4). С понижением температуры до 200 К полосы сужаются, так что линейчатая структура спектра проявляется весьма наглядно (рис. 2). Полоса SA_3 при этом остается довольно широкой, что, возможно, указывает на ее сложную структуру.

Сравнение спектров поглощения и излучения раствора показывает, что расположение полос в этих спектрах характеризуется зеркальной симметрией относительно оси, изображенной на рис. 2 пунк-

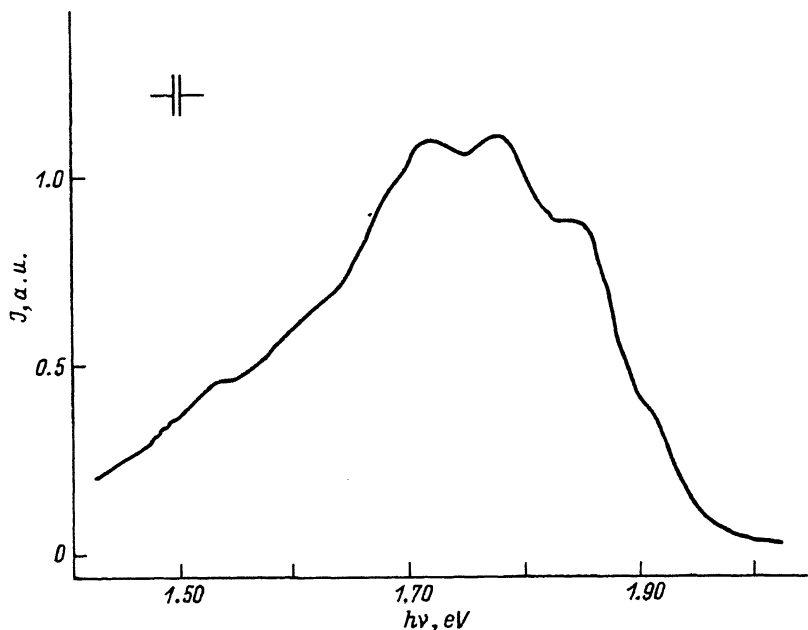


Рис. 1. Спектры люминесценции раствора C_{70} в толуоле при $T = 300$ К.

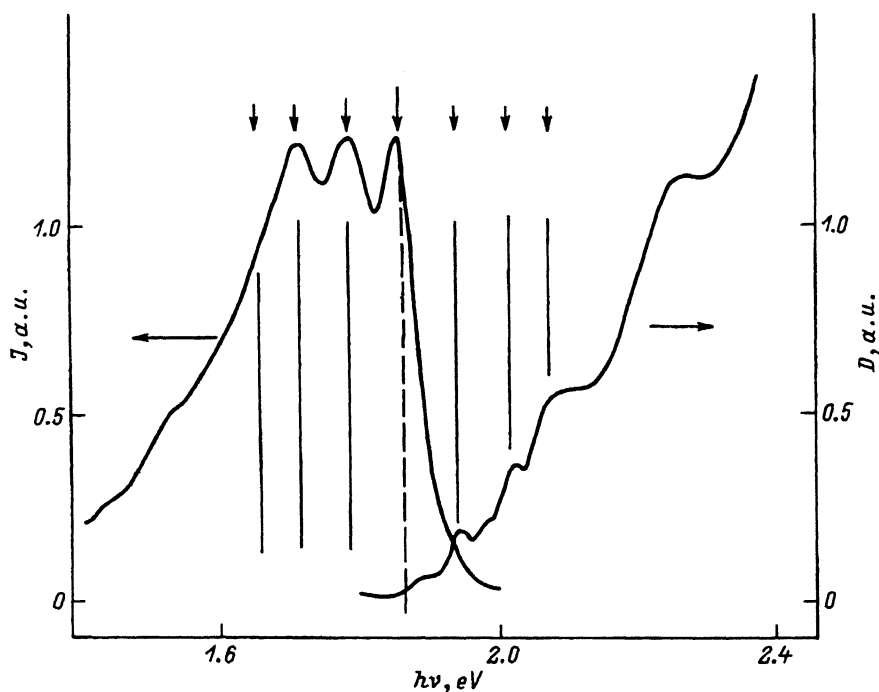


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции $I(h\nu)$ и поглощения света $D(h\nu)$ раствора C_{70} в толуоле ($T = 200$ К).

Стрелками отмечены полосы, расположенные зеркально-симметрично в спектрах поглощения и фотолюминесценции. Пунктирная линия соответствует положению энергии чисто электронного перехода.

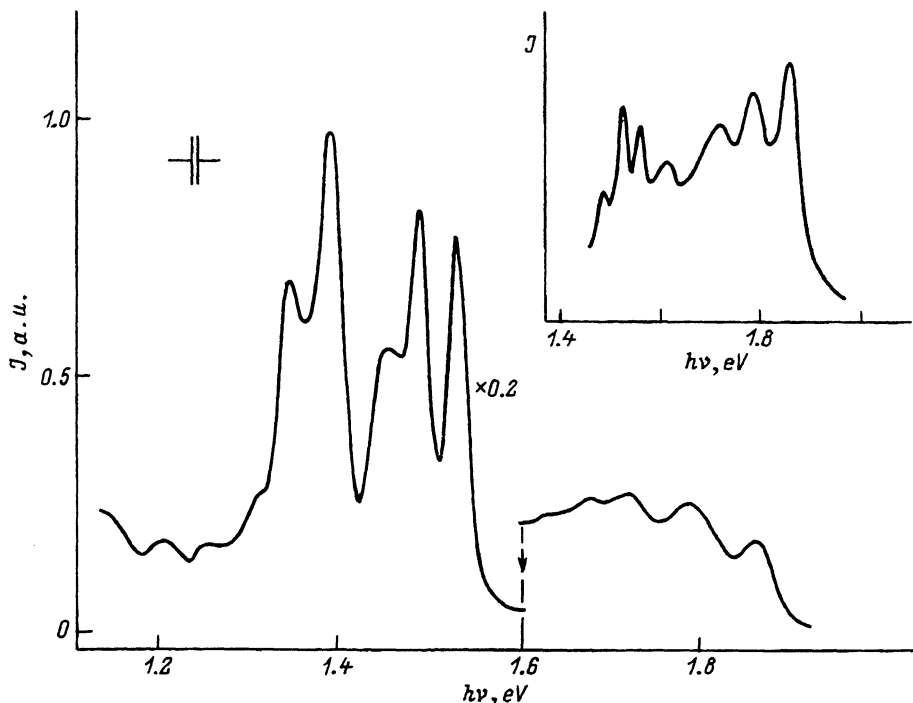


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции твердого раствора C_{70} в толуоле при $T = 77$ К.
 На вставке — фрагмент спектра фотолюминесценции раствора C_{70} в толуоле при $T = T_{tr}$.

тиром. Положение оси совпадает с положением максимумов полос SL_0 и SA_0 в спектрах излучения и поглощения соответственно. Пикам SL_1, SL_2, SL_3 в люминесценции соответствуют зеркально-симметричные им пики SA_1, AS_2, SA_3 в поглощении. Подобная зеркальная симметрия в расположении полос излучения и поглощения света в спектрах молекул или кристаллов есть типичный признак электронно-колебательных переходов. Поэтому мы приходим к выводу о том, что отмеченные полосы $SL_0, SL_1, SL_2, SL_3, SA_0, SA_1, SA_2, SA_3$ обусловлены оптическими электронно-колебательными переходами в молекуле фуллерена C_{70} (чистый толуол в этой области спектра прозрачен и не люминесцирует). Положение оси симметрии отвечает энергии чисто электронного перехода.

Резонансно совпадающие полосы SA_0 и SL_0 в спектрах поглощения и излучения молекулы C_{70} следует отнести к «чисто электронным»¹ переходам между основным S_0 и первым возбужденным состоянием молекулы C_{70} . Поскольку оптические переходы с переворотом спина запрещены в дипольном приближении, речь идет о переходе в низшее возбужденное синглетное состояние S_1 молекулы. В предложенной модели полосы SL_1 и SA_1 соответствуют электронным переходам между состояниями S_0 и S_1 с одновременным возбуждением в молекуле колебательного движения с энергией $\hbar\omega_2 \approx 0.07$ eV. Две другие симметричные полосы SL_2 и SA_2 естественно отнести к переходам между состояниями

¹ Мы не рассматриваем здесь взаимодействие молекул фуллерена с матрицей.

S_0 и S_1 , сопровождаемым возбуждением колебания молекулы с энергией $\hbar\omega_2 \approx 0.14\text{eV}$ (или двух колебательных квантов $\hbar\omega_1$), а полосы SL_3 и SA_3 — к электронно-колебательному переходу с возбуждением молекулярного колебания с энергией $\hbar\omega_3 \approx 0.22\text{eV}$ ($\hbar\omega_3 \approx \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \approx 3\hbar\omega_1$).

В этой модели находит свое объяснение и наблюдающаяся в спектре излучения при $T = 300\text{K}$ слабая полоса SL_{-1} , резонансно совпадающая с полосой поглощения SA_1 . Полоса SL_{-1} может быть обусловлена переходом электрона из возбужденного электронно-колебательного состояния молекулы $S_1 + \hbar\omega_1$ в основное состояние S_0 . Такая интерпретация подтверждается температурным поведением полосы SL_{-1} , которая в отличие от других полос излучения гаснет с понижением температуры (рис. 1), что отражает уменьшение заселенности возбужденных колебательных состояний молекулы с уменьшением температуры раствора. Заметим, что колебания с энергиями, близкими к $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$, наблюдаются и в спектре комбинационного рассеяния света в C_{70} [9].

Перейдем к анализу низкоэнергетической части спектра излучения C_{70} . Понижение температуры раствора по $T \approx 180\text{K}$ приводит к разгоранию серии широких линий излучения в области 1.1–1.6eV с максимумами при 1.61, 1.56, 1.53, 1.49, 1.46, 1.40, 1.35eV. Заметим, что в спектре поглощения раствора при этой температуре появления дополнительных линий зарегистрировано не было. Дальнейшее понижение температуры ниже точки заморзания раствора ($T_{\text{fr}} = 178\text{K}$) сопровождается ростом интенсивностей указанных линий излучения, причем наблюдается изменение их относительной интенсивности и небольшое ($\approx 0.01\text{eV}$) смещение положений их максимумов. При $T = 77\text{K}$ в спектре излучения доминируют линии с максимумами при 1.53, 1.49 и 1.40eV, интенсивность которых более чем на порядок превышает интенсивность полос SL_0 , SL_1 и SL_2 (рис. 3). Аналогичный эффект возгорания линий излучения в области 1.2–1.6eV при понижении температуры наблюдался и в спектре люминесценции C_{70} в растворе на основе метилциклогексана [10]. Энергетическое расстояние между группой разгорающихся линий излучения (группой TL) и группой линий SL составляет $\Delta \cong 0.33\text{eV}$. Это значение весьма близко к величине синглет-триплетного расщепления низшего возбужденного состояния молекулы C_{60} [11]. Считая величины синглет-триплетного расщепления в молекулах C_{60} и C_{70} примерно одинаковыми, можно полагать, что группа линий TL обусловлена переходами из низшего триплетного состояния молекулы фуллерена T_1 в основное состояние S_0 . Триплетная природа возбужденного состояния, отвечающего за группу линий в области 1.4–1.6eV, согласуется с данными о больших временах послесвечения в этой области [10].

Спектральное расположение линий в группе TL и их поведение в зависимости от температуры позволяют предположить, что они обусловлены электронными переходами $T_1 \rightarrow S_0$ с участием разных колебательных мод молекулы.

Рассмотрим группу линий 1.61(TL_{-4}), 1.56(TL_{-5}), 1.49(TL_5) и 1.46eV(TL_4), расположенных симметрично соответственно с коротковолновой и длинноволновой стороны от линии излучения 1.53eV(TL_0). С понижением температуры ниже 180K интенсивность линий TL_0 , TL_4 и TL_5 увеличивается, в то время как интенсивность линий TL_{-4} и TL_{-5} уменьшается, так что при $T = 77\text{K}$ линия TL_{-5} проявляется в спектре

в виде малозаметного плеча на фоне коротковолнового крыла линии TL_0 , а линия TL_{-4} вообще не наблюдается. Такая разница в поведении зеркально-симметричных линий TL_{-4}, TL_{-5}, TL_5 и TL_4 хорошо согласуется с предположением о том, что они являются колебательными спутниками линии чисто электронного перехода TL_0 ($T_1 \rightarrow S_0$) и обусловлены электронно-колебательными переходами $T_1 \rightarrow S_0 + \hbar\omega_4$, $T_1 \rightarrow S_0 + \hbar\omega_5$, $T_1 + \hbar\omega_5 \rightarrow S_0$ и $T_1 + \hbar\omega_4 \rightarrow S_0$ соответственно. Величины колебательных квантов $\hbar\omega_4 \approx 0.04\text{eV}$ и $\hbar\omega_5 \approx 0.07\text{eV}$. Наиболее интенсивная при $T = 77\text{K}$ линия излучения 1.40eV (TL_6) в этом случае отвечает переходу $T_1 \rightarrow S_0 + \hbar\omega_6$ ($\hbar\omega_6 \approx 0.13\text{eV}$), а линия 1.35eV (TL_7) — переходу $T_1 \rightarrow S_0 + \hbar\omega_7$ ($\hbar\omega_7 \approx 0.18\text{eV}$).

Измеренные нами энергии колебательных квантов $\hbar\omega_{4-7}$ близки к энергиям колебаний молекулы C_{70} , полученным из опытов по комбинационному рассеянию света [9]. Заметим, что установленный набор молекулярных колебаний, активных в оптических переходах из триплетного состояния молекулы C_{70} , не совпадает с набором колебаний, проявляющихся в электронно-колебательных переходах с участием синглетного состояния S_1 .

Обсудим возможные причины разгорания группы линий TL с понижением температуры. Выше уже отмечалось, что оптические переходы между состояниями различной мультиплетности T_1 и S_0 не являются разрешенными электрическими дипольными переходами, но их вероятность не равна нулю [12]. Для объяснения интенсивных линий TL в спектре излучения следует предположить, что понижение температуры раствора и уменьшение подвижности молекул фуллерена сопровождаются резким увеличением времени жизни (и соответственно концентрации) молекул C_{70} в состоянии T_1 (например, в результате уменьшения его безызлучательного распада при взаимодействии с молекулами растворителя). Кроме того, при понижении температуры и замерзании раствора, возможно, происходит деформация молекул C_{70} (или формирование слабо связанных комплексов из молекул фуллерена и растворителя), что может приводить к подмешиванию к состоянию T_1 синглетного состояния S_1 , в меру этого подмешивания переходы $T_1 \rightarrow S_0$ становятся «более разрешенными».

Следует отметить, что разгорание группы линий TL при низкой температуре наблюдается в спектрах растворов C_{70} в толуоле и в ряде других органических растворителей со сходной с толуолом молекулярной структурой (ксилол, кумол и т.д.), молекулы которых представляют собой бензольные кольца с присоединенными к ним метильными группами. В то же время линии TL отсутствуют в спектрах растворов C_{70} в растворителях с более симметричными молекулами — бензоле и CCl_4 .

3. Спектры фуллерита C_{70}

Рассмотрим теперь спектр излучения кристаллического C_{70} . В его фотолюминесценции при $T = 2\text{K}$ наблюдается ряд полос с максимумами при 1.85 (SL_0'), 1.79 (SL_1'), 1.68 (SL_3'), 1.60 , 1.51 (TL_1') и 1.34eV (TL_2') (рис. 4). С повышением температуры до 77K высокоэнергетические полосы 1.85 и 1.79eV гаснут, а наиболее интенсивные полосы 1.69 и 1.51eV наблюдаются вплоть до $T = 300\text{K}$. Сравнение положений полос в спектре излучения кристаллического C_{70} и раствора C_{70} в толуоле

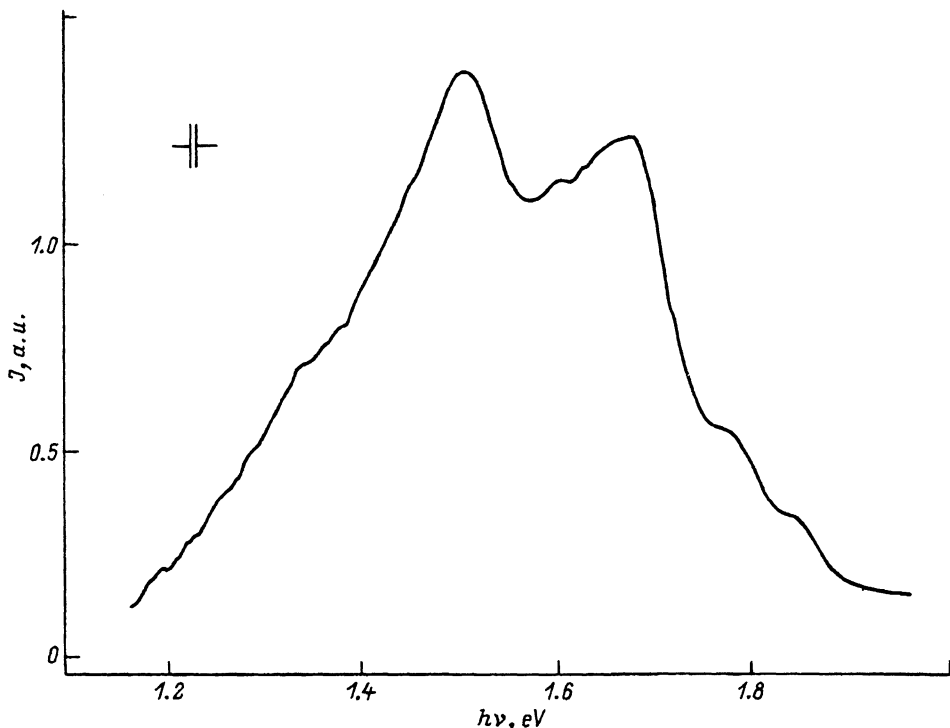


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции кристаллического C_{70} при $T = 2$ К.

показывает, что они приблизительно совпадают. Это позволяет предположить одинаковую природу совпадающих полос. Следовательно, полоса $SL_{0'}$ (1.85 eV) в спектре кристаллического C_{70} соответствует чисто электронным переходам $S_1 \rightarrow S_0$, а полосы $SL_{1'}$ и $SL_{3'}$ отвечают переходам $S_1 \rightarrow S_0$, сопровождаемым рождением фононов с энергиями $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_3$ соответственно. Широкие полосы с максимумами при 1.51 и 1.34 eV в спектре кристаллического C_{70} по своему спектральному положению совпадают с группой линий TL , наблюдаемых в спектре люминесценции твердого раствора C_{70} в толуоле и обусловленных оптическими переходами $T_1 \rightarrow S_0$ с участием триплетного возбужденного состояния молекулы. Мы предполагаем, что активное проявление этого перехода в излучении фуллерита C_{70} связано, как и в случае твердого раствора, с большим (по сравнению с жидким раствором) временем жизни триплетного состояния и, возможно, с влиянием межмолекулярного взаимодействия в фуллерите, приводящего к частичному смешиванию триплетного и синглетного состояний. Поэтому в отличие от раствора это излучение в кристаллах C_{70} наблюдается при значительно более высоких температурах (до 300 К и выше — в широкой области существования твердой фазы).

В молекулярных кристаллах, к которым относится фуллерит C_{70} , возбужденное состояние молекулы носит экситонный характер. Миграция молекулярных экситонов в фуллерите увеличивает вероятность их распада в результате взаимодействия с дефектами кристаллической решетки. Этот эффект может быть особенно существенен

для нижних триплетных состояний, время жизни которых в изолированной молекуле весьма велико. Возможно, это является одной из причин меньшей интенсивности полос излучения триплетных экситонов в спектре кристаллического C_{70} по сравнению с линиями TL в замороженном растворе. Другим эффектом взаимодействия молекул в молекулярных термах, обусловленное наличием нескольких неэквивалентных положений молекул в элементарной ячейке кристалла (давидовское расщепление). Низкотемпературная фаза кристалла C_{70} содержит четыре молекулы в элементарной ячейке [13], что должно приводить, вообще говоря, к дополнительному расщеплению молекулярных термов. Если величина расщепления невелика, этот эффект может проявиться лишь в уширении спектральных линий в спектрах фуллерита, что, возможно, объясняет большую ширину полос излучения в спектре кристаллического C_{70} .

Работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры», проводимой Фондом интеллектуального сотрудничества при поддержке Министерства науки и технической политики.

Список литературы

- [1] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. УФН **163**, 2, 33 (1993).
- [2] Hebard A.F., Rossinsky M.J., Haddon R.S., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. Nature **350**, 600 (1991).
- [3] Oshiyama A., Saito S., Miyamoto Y., Hamada N. J. Phys. Chem. Sol. **53**, 1689 (1992).
- [4] Reber C., Lee L., McKierman J., Zink J.I., Williams R.S., Tong W.M., Ohlberg D.A.A., Whetten R.L., Diederich F. J. Phys. Chem. **95**, 2127 (1991).
- [5] Tanigaki K., Ebbesen T.W., Kuroshima S. Chem. Phys. Lett. **185**, 189 (1991).
- [6] Benning P.J., Poirier D.M., Ohno T.R., Chen Y., Jost M.B., Stepniak F., Kroll G.H., Weaver J.H., Fure J., Smalley R.E. Phys. Rev. **B45**, 6899 (1992).
- [7] Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.J., J. Phys. Chem. **94**, 8630 (1990).
- [8] Saito S., Oshiyama A. Phys. Rev. Lett. **66**, 2637 (1991).
- [9] Liu J., Zhao T., Mo Y., Li T., Liu Y., Zhu K. Solid State Commun. **81**, 757 (1992).
- [10] Zeng Y., Biczok L., Zinschitz H. J. Phys. Chem. **96**, 5237 (1992).
- [11] Arbogast J.W., Darmanyan A.P., Foote C.S., Rubin Y., Diederich F.N., Alvares M.N., Anz S.T., Whetten R.L. J. Phys. Chem. **95**, 11 (1991).
- [12] Ермолаев В.Л. УФН **80**, 1, 3 (1993).
- [13] Sprik M., Cheng A., Klein M.I. Phys. Rev. Lett. **69**, 1660 (1992).