

РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ГАЛОГЕНОФУЛЛЕРЕНАХ $C_{60}Cl_{24}$

© М.Ф. Лимонов, А.В. Чугреев, Ю.С. Грушко*,
С.Н. Колесник*, С.Г. Колесник*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Российской академии наук, 188350 Гатчина, Россия
(Поступила в Редакцию 14 июня 1996 г.)

Обнаружено резонансное комбинационное рассеяние света в галогенофуллеренах $C_{60}Cl_{24}$. Эффект связан с взаимодействием колебательной подсистемы и электронных состояний с энергиями 2.3–2.5 eV, характеризуется значительным ($\approx 10^2$) усилением интенсивности рассеяния по сравнению с нерезонансным случаем ($C_{70}Cl_{17}$) и повторением спектра вторичного свечения (колебательного и люминесцентного) на частоте самого высокоэнергетического фона на 1508 см^{-1} .

Комбинационное рассеяние (КР) света является информативным методом изучения фононных и электронных состояний, особенно в резонансных условиях при попадании возбуждающего излучения в области поглощения.

Резонансное КР в чистых фуллеренах C_{60} и C_{70} и фуллеренах с металлическим допированием K_xC_{60} наблюдалось ранее по изменению интенсивности линий в спектрах в зависимости от частоты возбуждающего света [1–3]. В работах, посвященных исследованию КР в галогенофуллеренах $C_{60}I_x$, $C_{70}I_x$ [4–6], $C_{60}Br_6$, $C_{60}Br_{12}$ и $C_{60}Br_{24}$ [7,8], подобные эффекты не изучались и не обсуждались.

В настоящей работе мы сообщаем об обнаружении резонансного КР в галогенофуллеренах $C_{60}Cl_{24}$. Наблюдавшееся явление не ограничивается изменением интенсивности линий, оно оказалось гораздо ярче и сопровождается эффектом повторения спектра вторичного свечения (фононного и люминесцентного), а также возгоранием новых линий в резонансных условиях.

Образцы были синтезированы по методике, разработанной на основе данных из работы [9]: фуллерены C_{60} либо C_{70} помещались при температуре 600 K в поток предварительно очищенного от влаги хлора на 6 h, после чего хлор заменялся на аргон и температура понижалась до комнатной со скоростью 50 K/h. Составы полученных соединений были определены методом весового анализа: $C_{60}Cl_{24}$ (что в точности соответствует стехиометрическому составу [10]) и $C_{70}Cl_{17}$. Образцы представляют собой порошки: $C_{60}Cl_{24}$ — светло-желтого цвета, $C_{70}Cl_{17}$ — чуть более коричневатого цвета.

Рассеяние света изучалось на тройном раман-спектрометре Z-24 (DILOR) при комнатной температуре. Спектральная цель прибора составляла $5-8 \text{ cm}^{-1}$. Спектры возбуждались с помощью Аг-лазера Spectra-Physics 2020-05 ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5$ и 496.5 nm) и He-Ne-лазера (632.8 nm). Мощность излучения на образце не превышала 1 mW/mm^2 . Спектры поглощения были исследованы с помощью спектрометра ДФС-12.

На рисунке в единой энергетической шкале приведены спектры вторичного свечения соединений $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 514.5$ и 496.5 nm) и $\text{C}_{70}\text{Cl}_{17}$ (514.5 nm), а также спектры поглощения $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$.

Выделим в спектрах вторичного свечения $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$ пять групп линий и полос, обозначая их далее $L, \nu, \Delta, \omega, \Omega$.

1) Две широкие интенсивные полосы L_1 и L_2 с энергиями $\simeq 2.325$ и 2.140 eV . Эти полосы близки по форме, имеют сходные интенсивности и полуширины $\simeq 0.04 \text{ eV}$, что соответствует $\simeq 300 \text{ cm}^{-1}$.

2) Ряд достаточно узких (полуширина $5-30 \text{ cm}^{-1}$) линий ν , которые наблюдаются в спектрах как при $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$, так и при $\lambda_{\text{exc}} = 496.5 \text{ nm}$. Укажем наиболее интенсивные из этих линий, смещенные относительно каждой возбуждающей на частоты $\nu = 135, 269, 301, 1385 \text{ cm}^{-1}$.

3) Отдельно выделим самую высокочастотную линию этого ряда $\Delta = 1508 \text{ cm}^{-1}$ (полуширина $\simeq 25 \text{ cm}^{-1}$ при $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$).

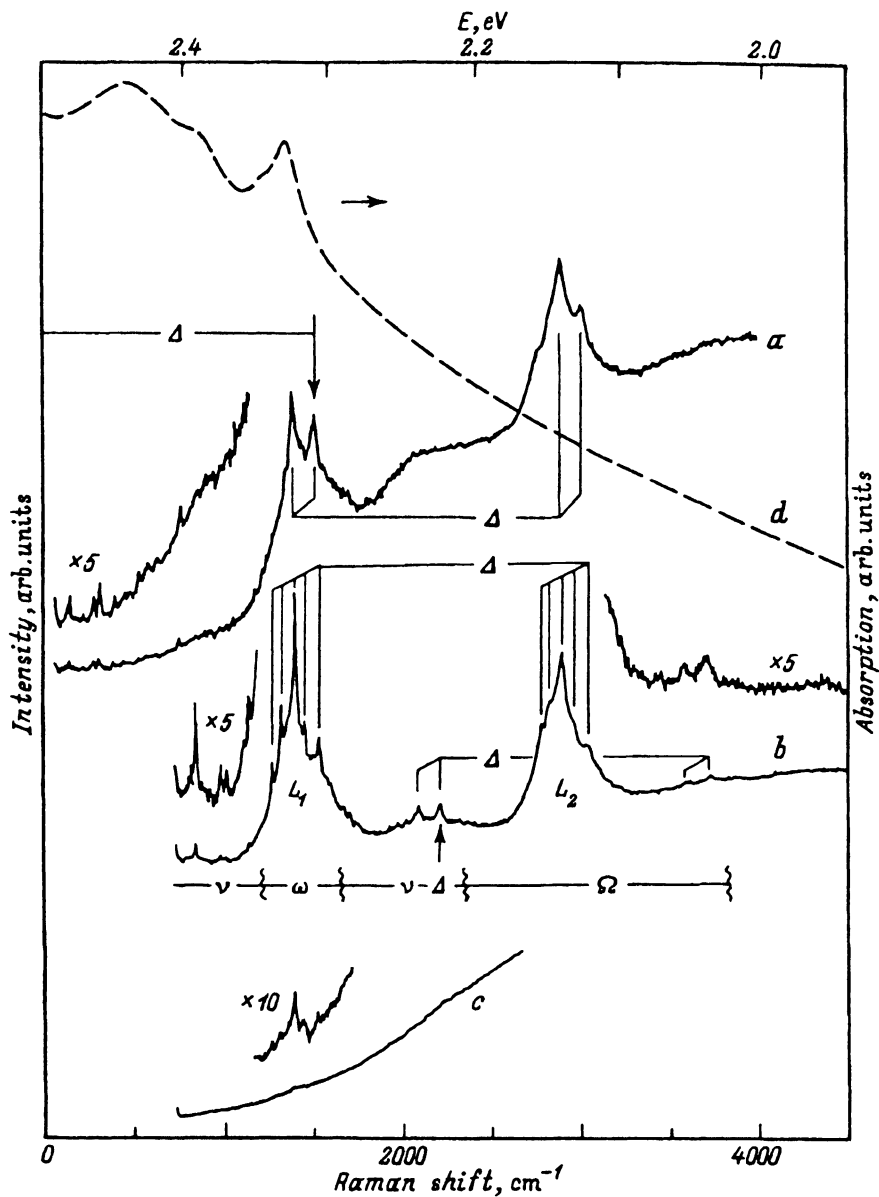
4) Следующую группу ω образуют узкие интенсивные линии, которые удалось наблюдать только при $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$. Они попадают на полосу L_1 и имеют частоты $\omega = 570, 616, 697, 752, 831 \text{ cm}^{-1}$.

5) И наконец, линии Ω разной интенсивности и полуширины ($10-50 \text{ cm}^{-1}$), смещенные более чем на 1508 cm^{-1} относительно возбуждающей. В эту группу входят, в частности, линии $2082, 2126, 2207, 2262, 2330, 2890, 3015 \text{ cm}^{-1}$ при $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$ и $2885, 3010 \text{ cm}^{-1}$ при $\lambda_{\text{exc}} = 496.5 \text{ nm}$.

Проведем интерпретацию спектров и обсудим полученные результаты. Линии, обозначенные выше как ν и Δ , смещаются в спектральной шкале при изменении λ_{exc} и наблюдаются как в стоксовой области спектра, так и в антистоксовой (с хорошим отношением сигнал/шум, по крайней мере низкочастотные линии ν). Заметим также, что линии ν, Δ лежат в области $100-1600 \text{ cm}^{-1}$, что совпадает с диапазоном, характерным для однофонового спектра фуллеренов и галогенофуллеренов [1-8, 11]. Все это свидетельствует о том, что линии ν, Δ обусловлены КР света на оптических фонах $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$.

На рисунке хорошо видна зависимость интенсивности линий ν от λ_{exc} (см. низкочастотную область спектров КР, приведенную в увеличенном масштабе). Так, при $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$ интенсивность линии 135 cm^{-1} примерно втрое больше интенсивностей линий 296 и 301 cm^{-1} , в то время как при $\lambda_{\text{exc}} = 496.5 \text{ nm}$ эти три линии имеют близкие интенсивности.

Исходным экспериментальным фактом при интерпретации полосы L_1 ($\simeq 2.325 \text{ eV}$) является фактическое совпадение ее энергетического положения и полуширины с параметрами линии 2.328 eV в спектре поглощения $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$ (см. рисунок). Эта слабоинтенсивная линия поглощения расположена по энергии ниже края фундаментального погло-



Спектры вторичного свечения (сплошные кривые) $C_{60}Cl_{24}$ (a, b) и $C_{70}Cl_{17}$ (c) при $\lambda_{exc} = 496.5$ (a) и 514.5 нм (b, c).

На спектрах a и b выделены группы линий, повторяющихся на частоте фона $\Delta = 1508$ cm^{-1} . Штриховая кривая (d) — спектр поглощения $C_{60}Cl_{24}$. Все спектры получены при $T = 290$ К.

щения. Учитывая независимость спектрального положения полосы L_1 от частоты возбуждающего света (см. рисунок) и ее отсутствие при $\lambda_{exc} = 632.8$ нм, а также в антистоксовой части спектров рассеяния, эту полосу следует связать с люминесценцией с электронного уровня 2.328 eV.

Укажем теперь возможную природу линий ω . В спектрах, полученных при $\lambda_{\text{exc}} = 496.5 \text{ nm}$, на полосе L_1 четко различимы две линии с частотами $\nu = 1385 \text{ cm}^{-1}$ и $\Delta = 1508 \text{ cm}^{-1}$. Эти же две линии практически с теми же сдвигами 1390 и 1508 cm^{-1} наблюдаются и при $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$, попадая между полосами L_1 и L_2 . В то же время при $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$ на полосе L_1 наблюдаются по крайней мере пять узких интенсивных линий, обозначенных выше как ω . Однако при переходе к $\lambda_{\text{exc}} = 496.5 \text{ nm}$ их не удалось выделить в спектрах достаточно достоверно. Возможно, это связано с крайне слабой интенсивностью линий ω в нерезонансных для них условиях при $\lambda_{\text{exc}} = 496.5 \text{ nm}$. Можно высказать предположение и о связи этих линий с инфракрасно-активными колебаниями решетки $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$: в случае резонанса с электронным уровнем (при $\lambda_{\text{exc}} = 514.5 \text{ nm}$) правила отбора изменяются, и такие колебания могут возгорать в спектрах КР.

И наконец, обсудим происхождение линий Ω , а также полосы L_2 , не имеющей своего аналога в спектре поглощения. Для всех этих линий с достаточно высокой точностью выполняется следующее правило:

$$\begin{aligned}\Omega_i &= \nu + \Delta, \\ \Omega_j &= \omega + \Delta, \\ \Omega_k &= \Delta + \Delta, \\ L_1 &= L_2 + \Delta,\end{aligned}$$

где частоты ν , Δ , ω , Ω определяются относительно частоты возбуждающей линии, а энергетическое положение полос L_1 , L_2 — в абсолютной шкале. Таким образом, все эти спектральные особенности являются фоновными повторениями колебательного спектра и люминесцентной полосы L_1 на частоте самого высокоэнергетического из наблюдавшихся фундаментальных колебаний $\Delta = 1508 \text{ cm}^{-1}$. Наибольший сдвиг имеет линия $\Omega = 3016 \text{ cm}^{-1} = 2\Delta$.

Полосы L_2 и L_1 в силу своеобразного резонансного характера эффекта имеют практически одинаковую интенсивность и полуширину. Линии Ω незначительно уширены (не более чем в 2 раза) и несколько «замыты» по сравнению с соответствующими линиями ν и ω .

Эффект повторения наблюдается только для тех фононов, которые при заданной λ_{exc} оказываются ниже по энергетической шкале, чем электронное состояние, определяющее полосу поглощения 2.328 eV .

На резонансный характер явления указывает также отсутствие описанных явлений в спектрах $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$, если энергия возбуждающего света меньше 2.3 eV (например, при $\lambda_{\text{exc}} = 632.8 \text{ nm}$), а также в спектрах рассеяния соединения $\text{C}_{70}\text{Cl}_{17}$ (см. рисунок), у которого в обсуждаемом частотном диапазоне спектр поглощения не содержит никаких особенностей. Необходимо отметить, что интенсивность всех линий (ν , ω , Δ , Ω), попадающих в область резонанса, примерно на два порядка выше интенсивности линий в спектрах КР в отсутствие резонанса.

Полученные спектры содержат также важную информацию о характере связей углерод-галоген в $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$ и $\text{C}_{70}\text{Cl}_{17}$. Валентное колебание C-Cl имеет характеристическую частоту $\approx 700 \text{ cm}^{-1}$ [12]. В спектре $\text{C}_{70}\text{Cl}_{17}$ наиболее интенсивная линия КР имеет именно такую частоту,

в спектре $C_{60}Cl_{24}$ при $\lambda_{exc} = 514.5 \text{ nm}$ в этой области выделяется целая группа линий ω (частота самой интенсивной из них 697 cm^{-1}), а при $\lambda_{exc} = 496.5 \text{ nm}$ наблюдается линия с близкой частотой 739 cm^{-1} . Все это свидетельствует об образовании ковалентной связи C-Cl у соединений $C_{60}Cl_{24}$ и $C_{70}Cl_{17}$ по аналогии с ковалентной связью C-Vg в $C_{60}Vg_6$, $C_{60}Vg_8$ и $C_{60}Vg_{24}$ [7,8,10] и в противоположность системам $C_{60}I_x$ и $C_{70}I_x$, в которых ковалентной связи C-I не образуется, а структуры состоят из молекул C_{60} либо C_{70} , связанных с молекулами I_2 силами Ван-дер-Ваальса [4-6].

Поэтому достаточно уверенно можно говорить об изоструктурном строении соединений $C_{60}Cl_{24}$ и $C_{60}Vg_{24}$. Как было установлено [10], последние состоят из молекул, каждая из которых образована фуллереновым «мячиком» C_{60} и 24 атомами Vg, ковалентно связанными с атомами углерода, расположенными в определенных позициях «мячика».

В заключение отметим, что главным результатом настоящей работы является обнаружение резонансного комбинационного рассеяния света в галогенофуллеренах $C_{60}Cl_{24}$. Эффект обусловлен взаимодействием фоновой подсистемы с электронными состояниями 2.3–2.5 eV и характеризуется следующими основными чертами: 1) повторением спектра вторичного свечения (колебательного и люминесцентного) на частоте $\Delta = 1508 \text{ cm}^{-1}$, соответствующей самому высокоэнергетическому из наблюдавшихся фундаментальных колебаний; 2) увеличением интенсивности рассеяния света в $C_{60}Cl_{24}$ примерно на два порядка по сравнению с нерезонансным рассеянием в $C_{70}Cl_{17}$; 3) проявлением в спектре рассеяния $C_{60}Cl_{24}$ линий ω , которые возгорают при резонансе с электронным состоянием ($\lambda_{exc} = 514.5 \text{ nm}$) и не наблюдаются в отсутствии резонанса ($\lambda_{exc} = 496.5 \text{ nm}$).

Авторы благодарят Б.С. Разбирину, А.А. Ключихина и С.А. Пермогорова за обсуждение результатов работы.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры» (проект 94010 «Осциллятор»).

Список литературы

- [1] M. Matus, S. Balgavy, H. Kuzmany, W. Krätschmer. *Physica C* **185–189**, 423 (1991).
- [2] D. Dick, R.E. Benner, Z.V. Vardeny, D. Moses, V.I. Srdanov, F. Wudl. *Synth. Metals* **50**, 543 (1992).
- [3] В.Н. Денисов, Б.Н. Маврин, Ж. Руани, Р. Замбони, К. Талиани. *ЖЭТФ* **102**, 300 (1992).
- [4] Yu.E. Kitaev, L.V. Laisheva, M.F. Limonov, T.I. Maksimova, R.A. Evarestov, Yu.S. Grushko, S.N. Kolesnik, J. Hanuza, J. Baran. *Mol. Mat.* **5**, 117 (1994).
- [5] Yu.S. Grushko, R.A. Evarestov, Yu.E. Kitaev, S.N. Kolesnik, L.V. Laisheva, M.F. Limonov, T.I. Maksimova, J. Hanuza, J. Baran. *Physica C* **235–240**, Pt II, 1201 (1994).
- [6] P.V. Huong. *Solid State Commun* **88**, 23 (1993).
- [7] P.R. Birkett, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, R.I. Grose, P.J. Hendra, P.W. Fowler. *Chem. Phys. Lett.* **205**, 399 (1993).
- [8] Yu.E. Kitaev, L.V. Laisheva, M.F. Limonov, R.A. Evarestov, A.V. Leko, V.A. Veryazov, Yu.S. Grushko, S.G. Kolesnik, S.N. Kolesnik. *Mol. Mat.* **7**, 217 (1996).
- [9] G.A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Aniszfeld, N.J. Trivedi, D.K. Sensharma, G.K.S. Prakash. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9385 (1991).

- [10] F.N. Tebbe, R.L. Harlow, D.B. Chase, D.L. Thorn, G.C. Campell, J.C. Calabrese, N. Herron, R.J. Young. E. Wasserman. *Science* **256**, 822 (1992).
- [11] Ю.С. Грушко, Ю.В. Ганжа, М.Ф. Ковалев, Ю.Э. Китаев, М.Ф. Лимонов, Т.И. Максимова, Р.А. Эварестов. *ФТТ* **35**, 4, 980 (1993).
- [12] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Иностран. лит. (1949) (G. Herzberg. *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*. N. Y. (1945)).