

07;12

О повышении квантовой эффективности излучательной рекомбинации фуллерена C₇₀ в растворе толуола

© Ю.Ф. Бирюлин, Л.В. Виноградова, В.Н. Згонник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 15 мая 1998 г.

Исследованием спектров фотолюминесценции и ее квантовой эффективности получено прямое свидетельство наличия ассоциатов C₇₀ в растворе толуола. В работе исследовались растворы в толуоле C₆₀ и C₇₀ в пропорции 1 г/л и их искусственные смеси. Высказано предположение о существовании смешанных ассоциатов C₆₀ с C₇₀.

Уникальность физических и физико-химических свойств новых углеродных кластеров — фуллеренов C₆₀ и C₇₀ — отмечалась многими исследователями [1,2]. Одной из особенностей их поведения является аномальная температурная зависимость растворимости фуллерена C₆₀ в толуоле [3], а также способность молекул C₇₀ самоорганизовываться в ассоциаты в ряде органических растворителей [4].

Нами при исследовании фотолюминесценции (ФЛ) растворов C₆₀, C₇₀ и их смесей в толуоле наблюдались некоторые особенности в ряде характеристик ФЛ, свидетельствующие об отклонении данных растворов от критериев, присущих истинным растворам [5]. Обсуждению этих особенностей и посвящено данное сообщение.

Для приготовления растворов C₆₀, C₇₀ и их искусственных смесей использовали толуол марки ХЧ, специально дополнительно обезвоженный. Поскольку C₆₀ и C₇₀ обладают различной растворимостью в толуоле, для приготовления исходных растворов и для упрощения процесса получения искусственных смесей условились брать фуллерены и растворитель в соотношении 1 mg на 1 ml.

Из полученных таким образом исходных растворов C₆₀ и C₇₀ в толуоле готовились их искусственные смеси в следующих весовых соотношениях C₆₀:C₇₀—25:75, 50:50, 75:25, 90:10, 95:5, 98:2 и 99:1. Кроме того, для анализа и сопоставления полученных результатов из

исходных растворов C_{60} и C_{70} в толуоле были приготовлены разбавленные толуолом смеси C_{60} :толуол и C_{70} :толуол в весовых соотношениях 75:25, 50:50 и 25:75.

Все приготовленные растворы помещали в ампулы из молибденового стекла и отпаивали.

ФЛ растворов возбуждали излучением аргонового лазера на длинах волн 488 и 514 nm (порознь). В ходе экспериментов существовала возможность изменения удельной мощности оптического возбуждения на два порядка. Все измерения ФЛ проводили при комнатной температуре.

Спектры ФЛ растворов C_{60} , C_{70} и их смесей, полученные в идентичных условиях, приведены на рис. 1.

Исходными пунктами сопоставления параметров ФЛ являлись: сравнение формы спектров ФЛ, их интенсивности на длинах волн 721 и 693 nm и относительного квантового выхода (т.е. площади, ограниченной кривой спектра ФЛ). В качестве объектов для сравнения использовали пленки C_{60} и C_{70} на кремнии, осажденные методом сублимации [6]. Было установлено, что интенсивность ФЛ и ее квантовый выход для твердотельных пленок C_{60} на порядок ниже соответствующих параметров ФЛ исходного раствора C_{60} , а для C_{70} такое различие превышает два порядка.

Для сравнения эффективных масс фуллеренов, участвующих в процессе излучательной рекомбинации, для пленок и растворов была проведена соответствующая оценка. При этом учитывали: диаметр пятна оптического возбуждения; глубину его поглощения ($0.1 \mu\text{m}$ для пленки [7] и около 0.5mm для раствора); плотность пленки бралась равной 1.67g/cm^3 [8], а плотность фуллеренов в исходном растворе — 0.001g/cm^3 . Такой расчет показал, что в процессе излучательной рекомбинации в пленке участвует около 10^{-9}g фуллеренов, тогда как в растворе — примерно 10^{-8}g . Этот расчет хорошо согласуется при сопоставлении параметров ФЛ пленок и исходных растворов C_{60} и примерно на 1.5 порядка расходится для C_{70} в пользу большей эффективности ФЛ в исходном растворе.

На рис. 2, а приведены значения относительной интенсивности полосы ФЛ при 693 nm и относительного квантового выхода спектров ФЛ исходных растворов C_{60} и C_{70} и их смесей в зависимости от состава раствора фуллеренов в толуоле. При этом за единицу принимали интенсивность указанной полосы ФЛ и площадь под кривой спектра ФЛ исходного раствора C_{70} в толуоле. Очевидно, что в области около

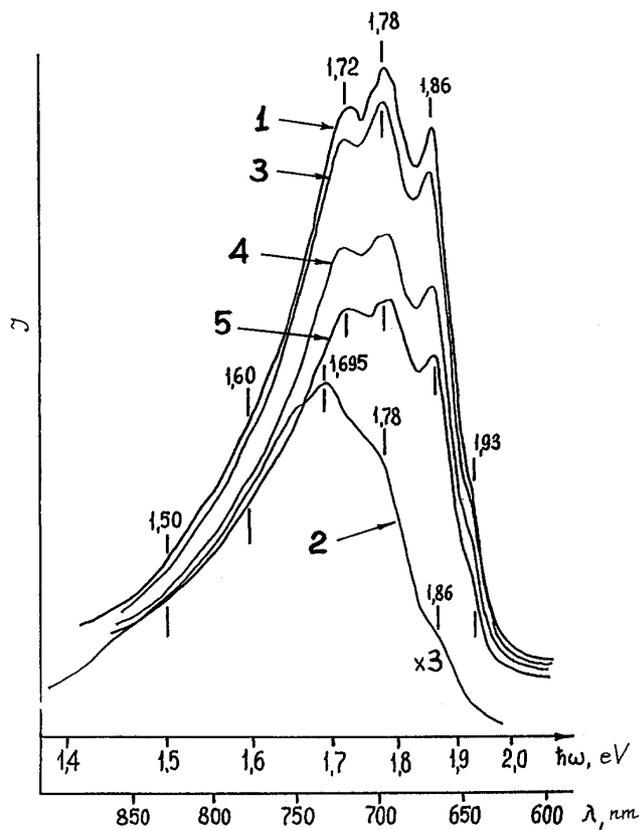


Рис. 1. Спектры ФЛ растворов в толуоле C_{70} (1), C_{60} (2) и их искусственных смесей при температуре 300 К. В растворах смесей выдержано соотношение $C_{70} : C_{60}$ 75 : 25 (3), 50 : 50 (4) и 25 : 75 (5) в весовых процентах.

10% C_{70} и 90% C_{60} (1 mol C_{70} на 10.5 mol C_{60}) наблюдается резкий излом. В случае, если бы поведение системы соответствовало поведению истинных растворов [5], то эта зависимость имела бы линейный вид без изломов от 100% C_{60} до 100% C_{70} . Поэтому напрашивается вывод, что в растворе смеси имели место взаимодействия между молекулами двух или трех исходных компонентов: C_{60} , C_{70} и толуола.

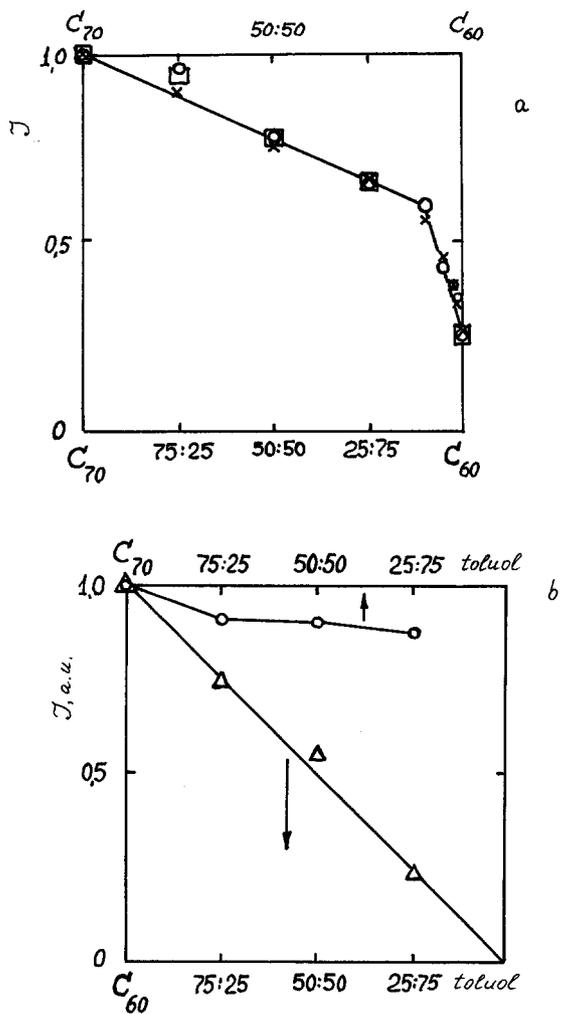


Рис. 2. *a* — зависимость относительной интенсивности полосы ФЛ 693 nm (кресты и кружки) и относительного квантового выхода ФЛ (квадраты) для исходных растворов C_{70} и C_{60} и их смесей; *b* — зависимость относительной интенсивности ФЛ исходных растворов C_{70} и C_{60} при их разбавлении толуолом.

Для проверки этого предположения и исключения из рассмотрения одного из компонентов использовали разбавленные толуолом исходные растворы C_{60} и C_{70} (порознь). Зависимости тех же параметров ФЛ этих разбавленных растворов представлены на рис. 2, *b*. Видно, что параметры ФЛ исходного раствора C_{60} по мере его разбавления толуолом следуют линейной зависимости, т.е. подчиняются критериям истинных растворов [5]. Интенсивность ФЛ, разбавленных растворов C_{70} , отклоняется от линейной. Следовательно, в последнем случае имеет место наличие взаимодействия между молекулами толуола и C_{70} , вызывающее дезагрегации ассоциатов последнего [4].

Различие в поведении C_{60} и C_{70} в растворах можно рассматривать с точки зрения изменения величин электронного сродства, характеризующих активность молекул и атомов, в ряду C , C_{60} и C_{70} . По данным работы [9] электронное сродство в них изменяется в последовательности 2.5, 2.65 и 2.70 eV. Следовательно, в этом ряду наиболее активным с точки зрения проявления акцепторных свойств следует признать C_{70} . Можно предположить, что исходя из данных, приведенных на рис. 2, *a*, такое взаимодействие между молекулами C_{70} и толуола распространяется на область концентраций от 100 до 10% C_{70} . В последнем случае в растворе имеется 90% C_{60} , но спектр ФЛ по-прежнему характеризуется только полосами, относящимися к излучательной рекомбинации C_{70} [10]. Вероятно, это обусловлено тем, что вследствие более низкой симметрии C_{70} по сравнению с C_{60} , а также вследствие взаимодействия молекул растворителя с C_{70} снимается вырождение в электронных уровнях последнего, что способствует увеличению квантовой эффективности ФЛ в нем. Это может быть связано с увеличением равновесной доли сольватированной формы C_{70} . При анализе результатов авторы работы [10] пренебрегали взаимодействием молекулы C_{70} с растворителем либо считали его достаточно слабым (ван-дер-ваальсовым) [11].

В работе [12] тоже рассматривалась растворимость C_{60} и C_{70} в толуоле. Авторы не обнаружили особенностей в растворимости и парциальных объемах молекул C_{60} (до концентраций 1.5 mg на ml) и C_{70} (до концентраций 0.5 mg на ml). Это не противоречит нашим результатам, так как мы имели дело с концентрациями C_{70} от 1 mg на ml и менее и, более того, рассматривали смешанные растворы, где возможно наличие взаимодействия между молекулами C_{60} и C_{70} .

Поскольку наличие взаимодействия между молекулами C_{70} косвенным путем доказывается и авторами работы [4], попытаемся понять суть

наблюдаемого явления. Во-первых, оно имеет место при определенных концентрациях C_{70} , т.е. нельзя исключать только взаимодействие между ними; во-вторых, наличие молекул толуола способствует росту квантовой эффективности ФЛ C_{70} (с учетом снижения концентрации C_{70} при разбавлении толуолом); в-третьих, из анализа наших результатов нельзя исключить и наличие взаимодействия между C_{60} и C_{70} .

Таким образом, можно заключить, что рост квантового выхода молекул C_{70} в растворе толуола, а также в растворе смеси C_{60} с C_{70} может быть обусловлен как взаимодействием собственно молекул C_{70} , так и присутствием молекул растворителя и C_{60} . Т.е. возможно существование ассоциатов, в том числе смешанных. При этом энергии таких взаимодействий достаточно малы и не отражаются на виде и форме спектров ФЛ C_{70} . Исходя из этого, нам представляется, что при соотношении молекул $C_{60} : C_{70}$ порядка 10 : 1 имеет место изменение состава смешанных ассоциатов, приводящее к существенному снижению квантовой эффективности ФЛ C_{70} .

Работа выполнена в рамках межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры" по проекту "Полимер".

Список литературы

- [1] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1993. Т. 163. В. 2. С. 33–60.
- [2] Белоусов В.П., Белоусова И.М., Будтов В.П. и др. // Оптический журнал. 1997. Т. 64. В. 12. С. 3–37.
- [3] Ruoff R.S., Malhotra R., Huestis D.L. et al. // Nature. 1993. V. 362. P. 140–141.
- [4] Мельников А.Б., Лезов А.В., Рюмцев Е.И. // ЖФХ. 1997. Т. 71. В. 5. С. 946–948.
- [5] Паркер С. Фотолуминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
- [6] Бирюлин Ю.Ф., Вуль А.Я., Ионова И.К. и др. // ФТТ. 1995. Т. 37. В. 10.
- [7] Поль Р.В. Оптика и атомная физика. М.: Наука, 1966. 552 с.
- [8] Hebard A.F. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1993. N 23. P. 159–191.
- [9] Boltalina O.V., Sidorov L.N., Borschevskii A.Ya. et al. // Rapid Commun. Mass. Spectrom. 1993. V. 7. P. 1009–1011.
- [10] Старухин А.Н., Разбирин Б.С., Чугреев А.В. и др. // ФТТ. 1995. Т. 37. В. 4. С. 1050–1057.
- [11] Разбирин Б.С., Старухин А.Н., Чугреев А.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60. В. 6. С. 435–438.
- [12] Tomiyama T., Uchiyama S., Shinohara H. // Chem. Phys. Lett. 1997. N 264. P. 143–148.