

05:07

Влияние твердофазного взаимодействия в системе фуллерит–галогенид щелочного металла на оптически детектируемые колебательные состояния C_{60}

© А.А. Суханов, В.А. Резников

С.-Петербургский государственный университет

Поступило в Редакцию 26 декабря 1998 г.

Приводятся спектральные данные по твердофазному взаимодействию порошка фуллерита C_{60} с галогенидами калия, которое рассматривается как основная причина модификации характеристических полос в ИК-спектрах.

Спектроскопия колебательных состояний широко используется при исследовании фуллеренов и их производных, а также для обнаружения и контроля их концентрации в твердых образцах. Наиболее полно изучены спектры C_{60} и C_{70} , получаемых в макроколичествах с 1990 г. Среди различных методов приготовления образцов преобладает механическое диспергирование порошкообразных частиц фуллерита в объеме порошка КВт.

Сравнительный анализ колебательных спектров поглощения, полученных разными авторами, выявляет более чем двукратную вариацию относительной интенсивности характеристических полос (ХП) C_{60} , их положения в пределах до 5 см, а также проявление полос, которым отвечают моды, активные в спектрах комбинационного рассеяния или спектрах неупругого рассеяния нейтронов [1–3]. Следует отметить также наблюдение широких полос в области 400–600, 900–1200 и 1400–1450 cm^{-1} и отличия фонового уровня, наиболее вероятно связанные с изменением примесного состава несущей матрицы.

Отмеченные модификации спектральных особенностей не могут быть отнесены только лишь за счет возможных ошибок при измерении оптической плотности [4] и, по предположению Кречмера [5], могут быть связаны взаимодействием молекул C_{60} с матрицей. В этом контексте проблема ранее не рассматривалась вследствие относительно высокой

химической стабильности несущих твердотельных матриц и слабой зависимости спектральных особенностей от степени диспергирования частиц фуллерена [5–7].

Химическая стабильность, поляризуемость и распределение электронной плотности молекулы C_{60} позволяют рассматривать ее как своеобразный адатом [8,9], тогда как большая энергия сродства к электрону $E_a = 2.65 \text{ eV}$ допускает проведение аналогии с ионами тяжелых d -металлов.

Правомерно допустить, что адсорбция C_{60} на поверхности ионного кристалла может привести к поляризации π -электронной плотности и связанному с этим смещению зарядов в приповерхностной области галогенида калия (KNaI) [10]. Поляризационная модель предполагает зависимость результата взаимодействия C_{60} -KNaI от галоидного состава матрицы, а также высокую степень диспергирования фуллерита.

Для проверки зависимости ИК-спектров поглощения от свойств несущей матрицы мы провели сравнительный анализ ИК-спектров фуллерита C_{60} , диспергированного в матрицах KCl, KBr и KJ. Были использованы порошок фуллерита с концентрацией C_{60} не менее 99.5% и порошки KCl, KBr, KJ марки ОСЧ. Смеси порошков KNaI и фуллерита готовились в шаровой вибромельнице. Возможное взаимодействие компонентов смеси с внутренней поверхностью смесителя контролировалось рентгенофлуоресцентным анализом по наведению полосы Ge и изменению относительной концентрации K и NaI в составе композита. Перед смешиванием порошки обезвоживали при 250°C . ИК-спектры поглощения композитов состава KNaI- C_{60} и соответствующих несущих матриц записывались на спектрофотометре "Specord M-80".

Общим в спектрах указанных смесей (рис. 1) является модификация фонового уровня, зависящая от галоидного состава матрицы, а также образование широких полос в спектральных областях 400–600, 900–1200 и 1350–1470 cm^{-1} . Интенсивность широкой полосы в области 900–1200 cm^{-1} уменьшается от KCl и KJ, а ее максимум bathochromно смещается на 25–30 cm^{-1} .

Для некоторых образцов состава C_{60} -KBr и C_{60} -KJ в спектральной области 700–900 cm^{-1} наблюдается периодическая структура из равноотстоящих полос одинаковой интенсивности. Зависимость положения полос в периодической структуре от галоидного состава несущей матрицы, условий приготовления и хранения образцов, в частности от толщины таблеток, указывает на интерференционную природу большин-

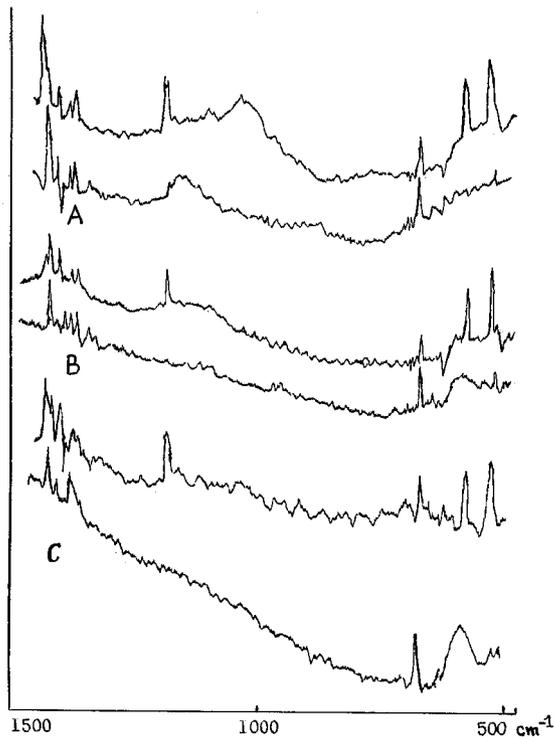


Рис. 1. ИК-спектры фуллерита C_{60} в матрицах из KCl (A), KBr (B) и KI (C). (Под каждым из спектров помещен спектр соответствующей матрицы.)

ства полос в периодической структуре. Возникновение интерференционной картины в спектрах образцов гетерогенного состава указывает на гомогенизацию структуры смеси в сравнении со структурой исходной матрицы, что подтверждается 10-кратным уменьшением размеров измельченных частиц смеси C_{60} -KNaI по сравнению с частицами KNaI, измельченными в аналогичных условиях.

Таким образом, модификация фонового уровня, образование широких полос и периодических структур в области $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ являются

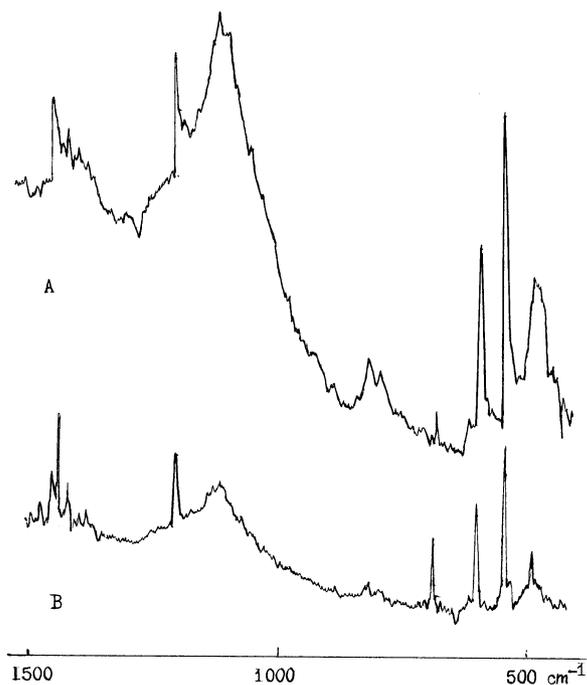


Рис. 2. ИК-спектры аморфизированной фазы (АФ), полученной из композита C_{60} -KCl, измеренные в матрице из KCl. *A* — высокая концентрация АФ; *B* — низкая концентрация АФ.

зависящими от галоидного состава матрицы спектральными особенностями, которые не могут возникнуть в результате чисто механического контактирования частиц полупроводника и диэлектрика, и, в совокупности, указывают на взаимодействие частиц фуллерита и KNaI в составе композита. Тот же вывод следует из водорастворимости всех приготовленных композитов C_{60} -KNaI.

В результате испарительного концентрирования из водных растворов композитов выделяются кристаллы KNaI и окрашенная аморфизирован-

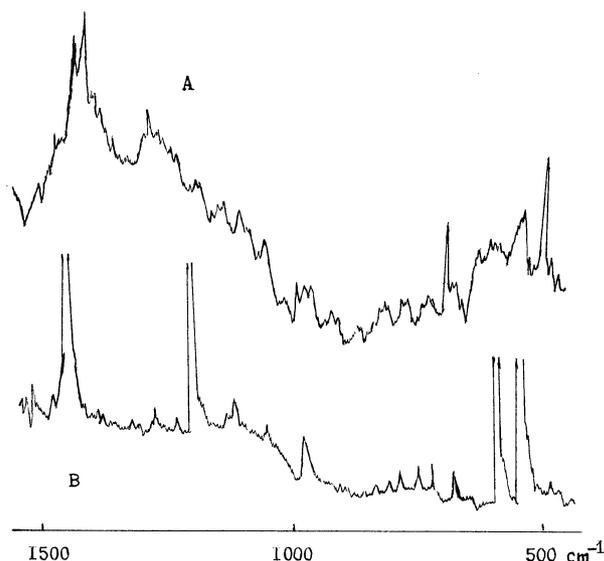


Рис. 3. ИК-спектры аморфизированной фазы (АФ), полученной из композита C_{60} -КВг, измеренные в матрице из КВг. *A* — высокая концентрация АФ; *B* — низкая концентрация АФ.

ная фаза (АФ) фрактальной геометрии. Объемные соотношения КНаI и АФ в составе сухих остатков после испарения воды, а также то, что масса сухой АФ в 1.5–2.0 раза превышает массу C_{60} в составе композита, исключают ее взаимосвязь с примесями в КНаI или неконтролируемыми примесями дистиллята. Растворимость АФ в слабополярных растворителях типа бензола указывает на возможное присутствие в ее составе молекул C_{60} .

Для идентификации C_{60} в составе АФ мы измерили ИК-спектры АФ в матрицах из соответствующих КНаI. На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры АФ, выделенной из растворов композитов состава C_{60} -КСI (рис. 2) и C_{60} -КВг (рис. 3), измеренные в образцах с высокой (*A*) и низкой (*B*) концентрацией АФ относительно матрицы из соответствующего КНаI. Присутствие характеристических полос (ХП) в спектрах на рис. 2, *B* и рис. 3, *B* указывает на то, что C_{60} входит в состав АФ.

Разбавление и перемешивание АФ в материале матрицы из КNaI приводит к уменьшению интенсивности широкой структурированной полосы в $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$. Спектр высококонцентрированной АФ, выделенной из композита $\text{C}_{60}\text{--KBr}$ (рис. 2, *A*), не содержит ХП C_{60} , тогда как спектр той же АФ, разбавленной в большей степени, является классическим для C_{60} , за исключением серии малоинтенсивных полос, часть из которых (774 и 1250 см^{-1}) характерны для КР-спектров C_{60} [1]. В частности, полосы 713 , 741 и 776 см^{-1} , обнаруженные и в спектрах неупругого рассеяния нейтронов [1–3], могут рассматриваться как расщепление полосы $774\text{--}776\text{ см}^{-1}$ в область низких частот, что совпадает с барическим сдвигом частот, соответствующих Hg (3) и Hg (4) колебательным модам [11].

Этот результат означает, что по крайней мере часть молекул C_{60} находится в оболочке из взаимодействующих молекулярных центров матричного состава. Относительные интенсивности ХП и широких полос в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ в спектрах композита $\text{C}_{60}\text{--KCl}$ (рис. 1, *A*) и композита АФ–KCl (рис. 2, *B*), приблизительно одинаковы при низкой концентрации АФ, тогда как в соответствующих спектрах композитов $\text{C}_{60}\text{--KBr}$ (рис. 1, *B*) и АФ–KBr (рис. 3, *B*) относительные интенсивности указанных полос существенно отличаются, что подтверждает взаимосвязь модификации спектральных особенностей с химическим составом несущей матрицы.

Широкая полоса в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ наблюдалась в ИК-спектрах полимеризованных молекул C_{60} [12,13]. В рассматриваемых спектрах уменьшение интенсивности этой полосы вызывается диспергированием АФ и, следовательно, элементом самоподобия АФ как фрактального агрегата является фуллеренсодержащий молекулярный комплекс. В этом контексте уменьшение интенсивностей широких полос в спектрах композитов $\text{C}_{60}\text{--KNaI}$ при переходе от KCl и KJ отвечает уменьшению подвижности комплексных молекулярных центров на поверхности матрицы и коррелирует с ростом энергии сродства к электрону от KCl (0.1 eV) и KB (0.7 eV) к K (1.0 eV) [14].

Авторы признательны Н.А. Чарыкову за предоставление образцов C_{60} и С.В. Карпову, И.Н. Кочневу, А.Н. Красовскому и А.Ю. Серову за участие в обсуждении результатов эксперимента.

Список литературы

- [1] *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. 1995. Т. 165. № 9. С. 977–1009.
- [2] *Prassides K., John T., Dennis S., Hare J.P.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 187. N 5. P. 455.
- [3] *Coulombaux C., Jobic H., Bernier P.* et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 22–24.
- [4] *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. С. 327.
- [5] *Kratchmer* et al. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 170. P. 167; Nature. 1990. V. 347. P. 354.
- [6] *Bethune P.S.* et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. N 1,2. P. 181.
- [7] *Чурилов Г.Н., Баюков О.А., Петраковская Э.А.* и др. // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 9. С. 142–144.
- [8] *Козырев С.В., Роткин В.В.* // ФТТ. 1993. Т. 27. № 9. С. 1409–1434.
- [9] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Панов М.Н.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. № 5. С. 10–20.
- [10] *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников М.: Высшая школа, 1968, с. 487.
- [11] *Мелетов К.П., Куруклис Г.* и др. // ЖЭТФ. 1995. Т. 108. В. 4. С. 1456–1458.
- [12] *Ya-Ping Sun, Bin Ma, Christopher E.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 12705–12711.
- [13] *Shuichi Osawa, Jun Onoe, Kazuo Takeuchi* // Fullerene Science and Technology. 1998. V. 6(2). P. 301–308.
- [14] *Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Черкасов С.А.* Электронные возбуждения и радиолоуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979, с. 251.