

Колебательный спектр 2-циклооктиламина-5-нитропиридина и его смесей с фуллеренами C₆₀ и C₇₀

© А. Лейдерман*, Е.И. Радванова, С.С. Саркисов**, В.С. Вихнин

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

* Department of Physics, University of Puerto-Rico at Mayaguez,
Puerto-Rico 00680, USA

** Department of Physics, Alabama Agricultural and Mechanical University,
Normal, Alabama, 35762-1268, USA

E-mail: radeli@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 ноября 2004 г.)

На основании исследований колебательных спектров растворов 2-циклооктиламина-5-нитропиридина (COANP) и динамики спектров при переходе COANP из раствора в твердую фазу произведено отнесение полос поглощения в спектре к определенным типам колебаний. Для выяснения вопроса о взаимодействии COANP с фуллеренами C₆₀ и C₇₀ исследуются спектры поглощения растворов этих веществ. Взаимодействия между COANP и фуллеренами C₆₀ и C₇₀ в исследованных условиях не обнаружено. В качестве возможной физической природы такого поведения обсуждается образование жидкокристаллических кластеров молекул фуллерена.

Работа выполнена в Университете штата Алабама в Хантсвилле и Университете Пуэрто-Рико в Маягуэзе при поддержке объединения „Нелинейная оптика“ NASA и гранта AFOSR F49620-01-1-0561.

1. Введение

COANP — известный органический материал с высокими значениями электрооптических коэффициентов. Исследование его оптических и нелинейно-оптических свойств можно найти в работах [1–5]. Структурная формула COANP показана на рис. 1. Большой дипольный момент молекулы обусловлен переносом заряда с донорной NH-группы на акцепторную NO₂-группу [6].

Молекулы COANP образуют нецентросимметричные орторомбические кристаллы (точечная группа *mm2*, пространственная группа *Pca2₁*). Способы выращивания кристаллов описаны в [7–10].

В кристалле молекулы COANP связаны водородными связями, действующими между кислородом нитрогруппы и азотом аминогруппы, находящимися на расстоянии 2.9 Å. Дополнительное взаимодействие между кислородом и находящимся на расстоянии 3.9 Å азотом пиридинового кольца гораздо более слабое [1]. Кристаллическая структура и расчеты молекулярной механики COANP представлены в работе [11].

Хорошо известно, что фуллерены в различных жидких и твердых матрицах демонстрируют замечательные нелинейно-оптические свойства, в частности, оптическое

ограничение при низких порогах входящего лазерного излучения [12–15]. Объединение нелинейно-оптических свойств фуллеренов и COANP представляется весьма привлекательным с практической точки зрения, с учетом того, что COANP может быть получен как в виде объемных кристаллов, так и в виде тонких монокристаллических пленок [4], а также в виде аморфных стеклообразных пленок хорошего оптического качества [2,16,17]. Однако есть вероятность того, что при смешивании этих веществ свойства компонентов претерпят непредсказуемые изменения, которые могут оказаться как полезными, так и нежелательными. Так, например, в качестве полезного взаимодействия авторы [18] рассматривают возможность образования комплекса с переносом заряда с донорной части молекулы COANP на молекулу фуллерена. Известно также, что первичные и вторичные амины (представителем которых является и COANP) могут образовывать ковалентные связи с молекулами фуллеренов [19–21].

Чтобы обнаружить взаимодействия между молекулами COANP и фуллеренов мы провели детальное исследование колебательного спектра COANP, а также ИК-спектров поглощения растворов COANP с фуллеренами C₆₀ и C₇₀. Эта работа является продолжением спектроскопических исследований, начатых в работе [5].

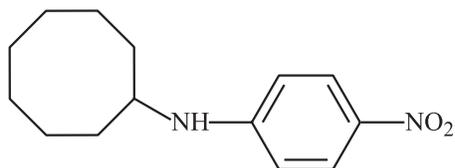


Рис. 1. Структурная формула COANP.

2. Колебательный спектр COANP

Для измерения спектров поглощения использовался COANP, синтезированный и очищенный в Department of Chemistry, New Mexico Highlands University, Las Vegas, New Mexico, USA. В качестве растворителя были

выбраны четыреххлористый углерод (CCl_4) и дисульфид углерода (CS_2), в инфракрасных спектрах которых есть области, свободные от интенсивных полос поглощения в интересующей нас области спектра. Измерения спектров

поглощения растворов (в слое толщиной $10 \mu\text{m}$) проводились на Фурье-спектрофотометре System 2000 GS-IR (Perkin Elmer) и Tensor 27 (Bruker) в кюветках из KBr или NaCl. Концентрации растворов COANP составляли 3, 4, 7, 20 и 60 mg/ml .

На рис. 2, *a, b* показан спектр пропускания растворов COANP: в области $500\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$ раствор в четыреххлористом углероде, в области $1200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ — раствор в дисульфиде углерода. Интервал частот $1650\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ на рис. 2, *b* пропущен, поскольку в нем не наблюдаются полосы поглощения COANP. Наблюдаемые значения частот поглощения COANP в растворах собраны в таблице (колонки 1 и 2). Учитывая цель настоящей работы, нам представляется важным знать, каким колебаниям соответствуют наблюдаемые полосы поглощения.

Колебательный спектр COANP в твердой фазе исследовался ранее в работе [22]. Для измерения спектров рамановского рассеяния были использованы кристаллические пластинки, а для измерения спектров поглощения — также и порошки COANP, запрессованные в таблетки из KBr, для областей, где кристаллические пластинки имели слишком низкое пропускание. В таблице (колонки 6–9) приведены для сравнения частоты колебаний, наблюдаемые в [22], а также предложенное в этой работе весьма приблизительное отнесение полос к определенным типам колебаний в молекуле COANP.

Из таблицы видно, что большинство частот полос, наблюдаемых в спектрах пропускания растворов хорошо согласуется (в пределах нескольких cm^{-1}) со значениями, полученными в [22] на образцах в твердой фазе. Существенное различие наблюдается только в области частот $\nu > 3300 \text{ cm}^{-1}$: в то время как в твердой фазе наблюдается [22] одна интенсивная полоса с частотой в максимуме $\nu = 3340 \text{ cm}^{-1}$, в растворе поглощение в этой области имеет структуру и сдвинуто почти на 100 cm^{-1} в область более высоких энергий (см. таблицу и рис. 2, *b*). Поэтому мы измерили также и спектры поглощения COANP в твердой фазе на тонких слоях, осажденных из раствора в CS_2 . Для получения этих слоев капля раствора наносилась на специальные (прозрачные в ИК области окошки) из AgCl или из полиэтилена (St-IR Card) и растворитель испарялся.

На рис. 3 приведены спектры поглощения такого осажденного слоя и растворов COANP (в CCl_4 и CS_2), каждый при двух значениях концентрации, в области частот $3200\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$. В твердой фазе (кривая 6 на рис. 3) положение полосы поглощения ($\nu_{\text{max}} = 3341 \text{ cm}^{-1}$) совпадает (в пределах 1 cm^{-1}) с положением полосы, наблюдаемой на образце из порошка в работе [22] (см. таблицу, колонка 8). В растворах при низких концентрациях молекул COANP (кривые 1 и 3 на рис. 3) наблюдаются две узкие полосы, отстоящие друг от друга на $\Delta\nu = 25 \text{ cm}^{-1}$. С ростом концентрации COANP в растворе интенсивность этих полос поглощения растет, и кроме того, появляется третья, более широкая полоса (кривые 2 и 4 на рис. 3).

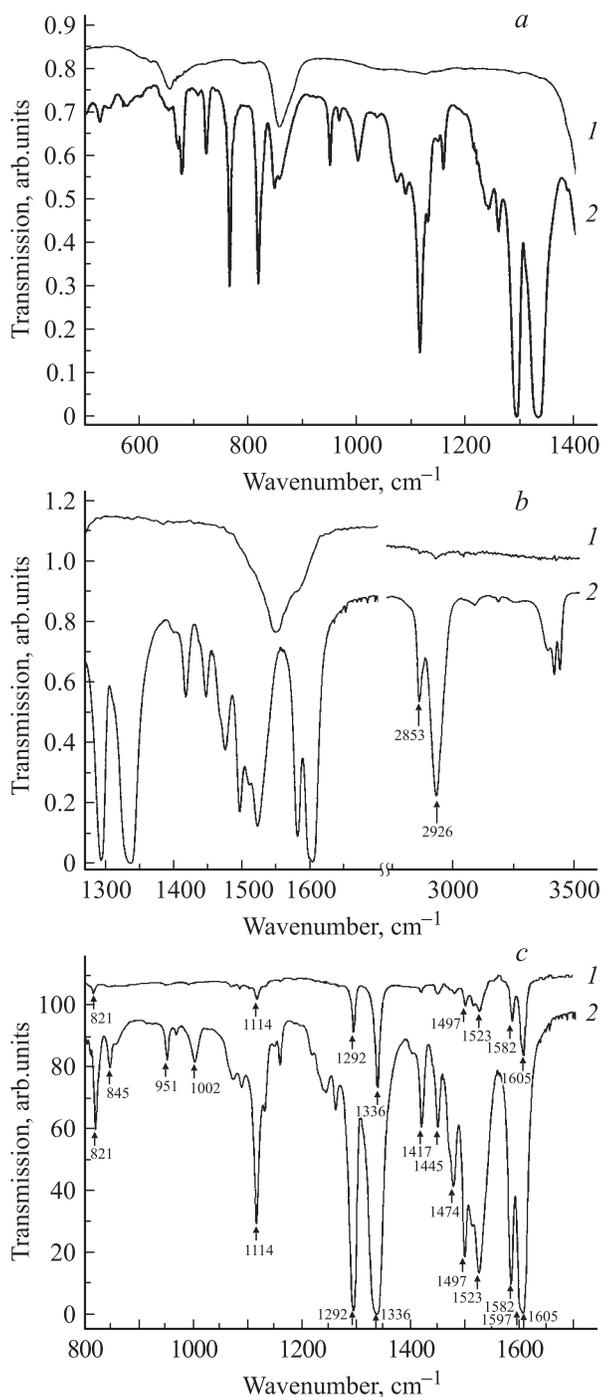


Рис. 2. ИК спектры пропускания: 1 — растворителя (дисульфид углерода), 2 — раствора COANP (60 mg/ml) в дисульфиде углерода (*a*); ИК спектры пропускания: 1 — растворителя (четырёххлористый углерод), 2 — раствора COANP (60 mg/ml) в четыреххлористом углероде (*b*); ИК спектры пропускания растворов COANP в CCl_4 (в качестве стопроцентной линии записана кювета с CCl_4): 1 — концентрация 3 mg/ml , 2 — концентрация 60 mg/ml (*c*).

Полосы поглощения колебательного спектра COANP

COANP раствор в CCl ₄ , см ⁻¹	COANP раствор в CS ₂ , см ⁻¹	COANP в твердой фазе на AgCl, см ⁻¹	COANP в твердой фазе на поли- этилене, см ⁻¹	Тип колебаний	COANP кристаллический — данные из работы [22]			Тип колебаний
					Раман, см ⁻¹	Поглощение		
						моно- кристал- лы, см ⁻¹	поро- шки, см ⁻¹	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
	502 сл.	503 оч.сл.	503 оч.сл.		505	495	500	
	527 сл.	528 сл.	530 сл.			520	523	
	546 сл.	547 сл.	547 ср.	β кольца (Py)	550		545	
	577 оч.сл.	576 сл.	580 сл.	β кольца (Py)	573		576	C–C-плоскостные деформационные
	618 сл.		~616 сл.		584		614	
678 ср.	677 сл.	678 ср.	677 ср.	γ кольца (Py)	674	679	677	
723 ср.	722 ср.	726 ср.	Полосы по- лиэтилена	CH ₂ деформационные маятниковые	727	730	727	CH ₂ маятниковые
Сильное поглоте- ние в раст- ворителе	765 сл.	766 ср.	766 ср. 797 оч.сл.	γ CH	770	764	765	
	820 ср.	818 ср.	809 сл. 831 ср.	} γ CH (Okt) } ν CN (в Py–NO ₂)	797			
	847 ср.	847 сл.	846 сл.		801			845
	860 оч.сл.	858 оч.сл.	873 оч.сл.	864 оч.сл.		843		
		913 оч.сл.	872 оч.сл.		850			
951 ср.	949 сл.	948 сл.	912 оч.сл.	γ CH (Py)	866			
968 оч.сл.	965 оч.сл.	~970 оч.сл.	945 сл.		915			
1001 ср.	1001 ср.	1000 ср.	973 оч.сл. ~999 ср. ~1011 ср.	} ν кольца } Py(1)	951	946	945	
					974			999
1071 ср.	1071 сл.	1069 ср.	1062 оч.сл.	ν CN (в Okt–NH)	1010			
1088 оч.сл.		1088 оч.сл.	1088 оч.сл.		1015			
1114 в.	1114 в.	1114 в.	1114 в.	β CH:Py (18 a,18 b)	1065		1063	
					1090			
					1115		1112	CH, CN дефор- мационные плоскостные
1130 ср.	1129 сл.	~1130 сл.	1125 ср.					
1148 оч.сл.	1147 оч.сл.	1146 оч.сл.	1144 сл.		1124			
					1140			
1158 сл.	1157 сл.	1159 сл.	1164 сл.		1151			
					1165			
1240 сл.	1239 сл.	1243 оч.сл.	1231 ср.	ν -CN (в Py–NH)	1190			
1258 оч.сл.	1258 ср.	1260 сл.	1248 сл.		1231			
			1282 оч.в.	} β CH:Py (3, 9a, 9b)	1282			
1293 оч.в.	1292 оч.в.	1292 оч.в.	1293 оч.в.			1286		1292
					1292			
					1296			
					1323			
1337 оч.в.	1332 оч.в.	1332 оч.в.	1324 1341 ср.	} ν (NO ₂) сим- } метричные	1329		1325	
			1361 ср.			1342		
1417 ср.	1417 ср.	1420 ср.	1409 сл.	CH ₂ деформацион- ные веерные (в Okt)	1362			
1448 ср.		1447 ср.	1442 ср.	ν кольца Py (14) ν кольца Py(19b)				

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1475 ср.		1474 в.	<i>Полосы в PE-card</i>	CH ₂ деформационные ножничные (в Okt) ν кольца Py (19a)	1459		1498	CH ₂ деформационные NO валентные C-N валентные
1497 в. 1510 ср. 1523 в.		1497 ср.			1498 ср.	1498		
1582 ср.		1529 в. 1578 в.	1531 в. 1578 в.	β (N-H) (свободные) β (N-H...O) (связанные) β (N-H...O) (связанные)	1535			
1603 оч.в.	1597 оч.в. 1604 оч.в.	1604 оч.в.	1601 оч.в. ~ 1616 ср.	ν кольца Py(8b) ν кольца Py(8a) ν -NO ₂ асимметричные	1581 1597 1602		1603	C=C валентные
1897 оч.сл. 1931 оч.сл. 2448 оч.сл. 2492 оч.сл.	1896 оч.сл. 1931 оч.сл. 2449 оч.сл. 2486 оч.сл.	2447 оч.сл. 2485 оч.сл.	1943 оч.сл. 2437 оч.сл.	Обертон и комбинационные полосы (в Py-кольце)	1626 1806 1890	1886		C=N валентные
2698 оч.сл. 2855 ср.	2694 оч.сл. 2850 ср.	2694 оч.сл. 2854 в.	<i>Сильное поглощение в полиэтилене</i>		ν CH ₂ асимметричные (в Okt)	2580 2862	2692	2691 2865
2926 в.	2923 в.	2923 в.		ν CH ₂ симметричные (в Okt)	2917 2921		2922	
3181 оч.сл. 3252 оч.сл.	3181 оч.сл. 3252 оч.сл.	3181 оч.сл. 3258 оч.сл.	3182 оч.сл.	ν CH (в Py)	3059 3066	3068	3067	
3386 ср. 3415 ср. 3440 ср.	3383 ср. 3404 ср. 3427 ср.	3374 ср.	3341 ср.	ν (N-H...O) (связанные) ν (N-H) (свободные)	3344		3340	NH и OH валентные

Обозначения: Py — Pyridine; Okt — Oktyl; ν — валентные колебания; β — деформационные плоскостные колебания; γ — деформационные внеплоскостные колебания; цифровые обозначения колебаний пиридина даны в соответствии с [26]. Относительная интенсивность полос поглощения: в. — высокая, оч.в. — очень высокая, ср. — средняя, сл. — слабая, оч.сл. — очень слабая.

Сильное влияние растворителя на поглощение в этой области объясняется, по нашему мнению, следующим образом. Как определили авторы работы [22], полоса с максимумом при $\nu = 3340 \text{ cm}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями групп NH и OH, т.е. колебаниями группы NH, связанной в кристалле межмолекулярной водородной связью с кислородом нитрогруппы соседней молекулы (иначе говоря, валентными колебаниями связи N-H...O).

Известно, что при возникновении водородных связей, как правило, частоты валентных колебаний уменьшаются, а частоты деформационных колебаний увеличиваются [23]. Это изменение энергии колебаний тем больше, чем меньше расстояние между соответствующими атомами [24] (в нашем случае между азотом аминогруппы и кислородом нитрогруппы соседней молекулы). Кроме того, известно, что полоса связанных колебаний в аминах всегда широкая [25]. Поскольку средние расстояния между молекулами в растворах существенно больше, чем в твердой фазе, при низких концентра-

циях наблюдаются N-H колебания несвязанных молекул. Известно, что в спектрах растворов первичных и вторичных аминов часто наблюдается тонкая структура в полосе N-H, обусловленная внутримолекулярными водородными связями [25]. В наших спектрах (кривые 1 и 3 на рис. 3) тонкая структура полосы N-H (ее раздвоение), вероятно, обусловлена внутримолекулярными водородными связями в молекуле COANP. С ростом концентрации молекул в растворах среднее расстояние между молекулами уменьшается, и в спектре раствора COANP появляется третья (широкая) полоса, обусловленная N-H...O связями молекул, находящихся друг от друга на расстояниях, больших, чем в кристалле (кривые 2 и 4 на рис. 3).

Следует отметить, что после испарения растворителя две узкие полосы исчезают практически сразу, а широкая полоса сначала находится в промежуточном положении (кривая 5 на рис. 3) и только спустя некоторое время занимает такое положение, как в спектре кристалла (кривая 6 на рис. 3).

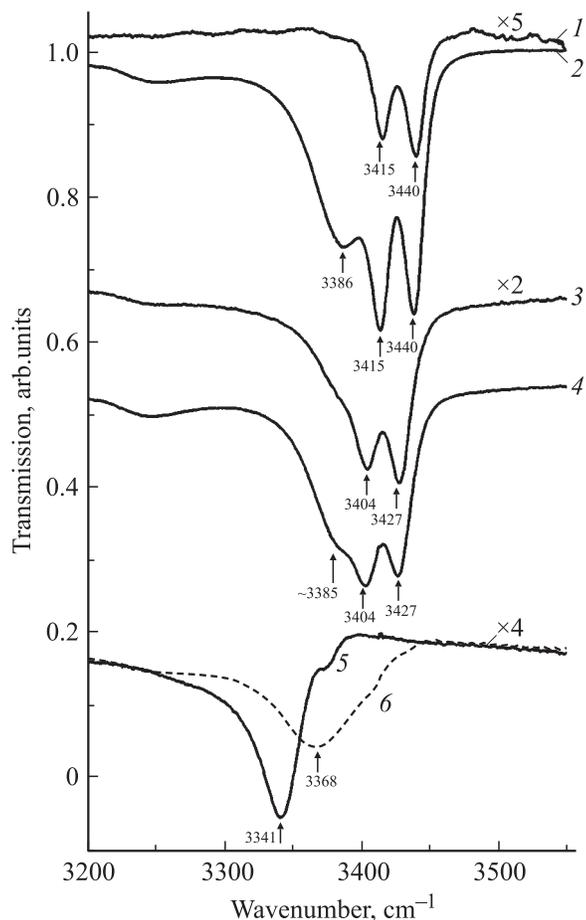


Рис. 3. ИК спектры пропускания COANP: 1 и 2 — растворы в четыреххлористом углероде 4 и 60 mg/ml соответственно; 3 и 4 — растворы в дисульфиде углерода 20 и (60 mg/ml) соответственно; 5 и 6 — тонкая пленка, осажденная из раствора в дисульфиде углерода на окошко из полиэтилена, спектры записаны соответственно через 10 min и спустя 2 дня после осаждения пленки.

Чтобы определить положение полосы поглощения, связанной с деформационными колебаниями NH-группы, рассмотрим динамику колебательного спектра COANP при переходе из раствора в твердую фазу в остальной области спектра (рис. 4). Представленный на рис. 4 спектр прозрачности слоя COANP на окошке из AgCl (кривая 2) записывался сразу (в пределах 10 минут), а спектры на окошке из полиэтилена (кривая 3) — спустя 2 дня после испарения растворителя. Из рис. 4, *c* видно, что в области 1510–1530 cm^{-1} изменения в спектре качественно подобны изменениям, имеющим место в случае валентных колебаний связи NH (в области 3300–3500 cm^{-1}): сразу после испарения растворителя исчезает структура, которая наблюдалась в растворе (кривая 1), и полоса испытывает сдвиг, сначала 1523 \rightarrow 1529 cm^{-1} (кривая 2), затем 1529 \rightarrow 1531 cm^{-1} (кривая 3). В отличие от полосы валентных колебаний сдвиг полосы происходит в сторону более высоких

частот, что характерно для деформационных колебаний при образовании водородных связей. Такая динамика полос, их энергетическое положение и большая полуширина полосы в твердой фазе ($\Delta\nu = 33 \text{ cm}^{-1}$) дают

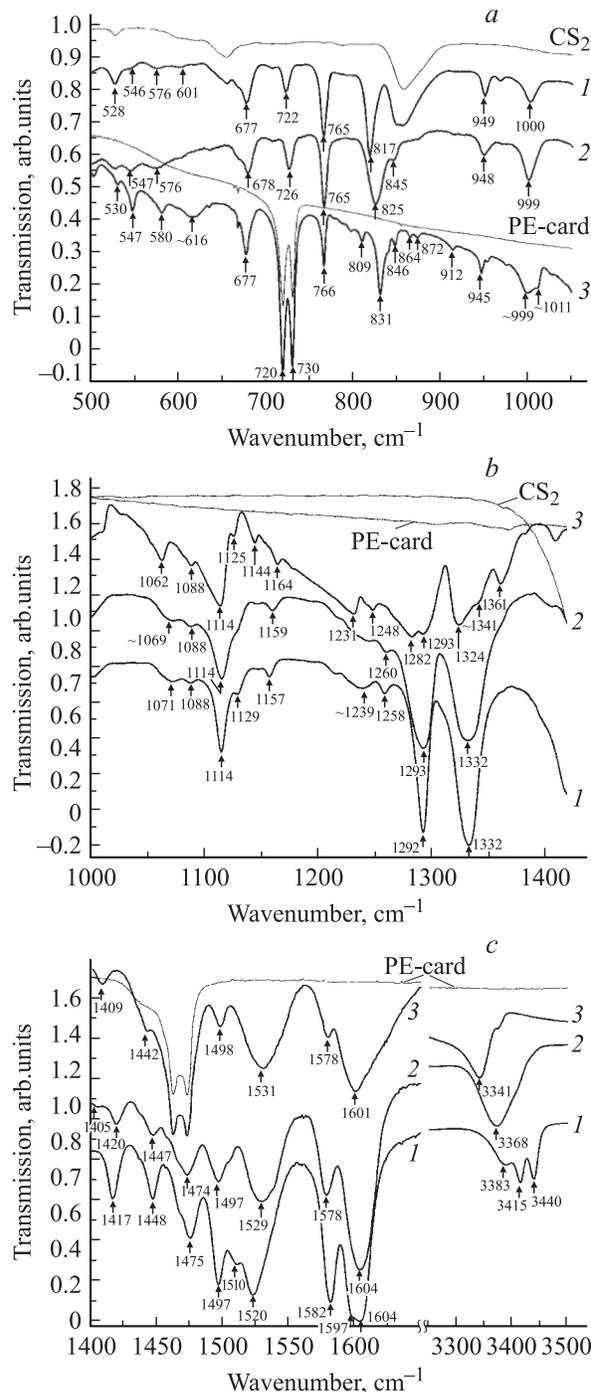


Рис. 4. Динамика колебательного спектра COANP при переходе из раствора в твердую фазу: 1 — растворы в дисульфиде углерода (*a*, *b*) и четыреххлористом углероде (*c*); 2 — тонкая пленка, осажденная из раствора в дисульфиде углерода на окошко из AgCl, спектр записан через 10 min после осаждения; 3 — тонкая пленка, осажденная из раствора в дисульфиде углерода на окошко из полиэтилена, спектр записан через 2 дня после осаждения.

основание приписать полосы с $\nu = 1510$ и 1523 cm^{-1} (в растворе) несвязанным колебаниям N–H, а полосу с $\nu = 1531 \text{ cm}^{-1}$ (в твердой фазе) — связанным колебаниям N–H...O.

Из работы [27] известно, что для нитросоединений характерны полосы поглощения высокой интенсивности вблизи 1300 и 1600 cm^{-1} , обусловленные соответственно симметричными и асимметричными валентными колебаниями группы NO_2 . Как видно из рис. 2, наиболее интенсивными полосами в спектре COANP являются полосы 1336 и 1603 cm^{-1} . Действительно, из сравнения спектров при низкой (3 mg/ml) и высокой (60 mg/ml) концентрациях раствора на рис. 2, с ясно видно, что интенсивность этих полос существенно превышает интенсивность всех остальных полос спектра, в то время как многие полосы (достаточно интенсивные при высокой концентрации раствора) становятся едва заметными в спектре при низкой концентрации, эти полосы четко выделяются в нем как самые интенсивные. Нам представляется, что полосы с $\nu = 1336$ и 1603 cm^{-1} обусловлены валентными (симметричными и асимметричными соответственно) колебаниями группы NO_2 .

Более подробное рассмотрение полосы вблизи 1600 cm^{-1} показывает, что она состоит из двух перекрывающихся полос: с максимумами 1603 и $\sim 1597 \text{ cm}^{-1}$. Вторая из этих полос, вероятно, обусловлена валентными колебаниями пиридинового кольца. Спектры пиридинов, как известно [26], содержат скелетные колебания, которые разделяют на валентные колебания кольца (эти полосы находятся в области ~ 1300 – 1600 cm^{-1}), деформационные плоскостные (в области 600 – 700 cm^{-1}) и внеплоскостные колебания кольца (300 – 700 cm^{-1}). Колебания СН-групп, связанных с кольцом, также разделяются на валентные (область вблизи 3000 cm^{-1}) и деформационные-плоскостные и внеплоскостные, приближительные диапазоны которых соответственно 1000 – 1300 cm^{-1} и 700 – 1000 cm^{-1} . Кроме того, из литературных данных следует, что для ароматических нитросоединений характерна интенсивная полоса в области 860 – 840 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями связи C–N. В нашем спектре наиболее близка к этим значениям частот полоса с $\nu = 817 \text{ cm}^{-1}$ в растворе (кривая 1 на рис. 4, а) и соответствующая ей полоса с $\nu = 831 \text{ cm}^{-1}$ в твердой фазе, (кривая 3 на рис. 4, а). Однако динамика этой полосы (сдвиг в сторону более высоких частот и появление вблизи новых полос при переходе в твердую фазу) свидетельствует, по-видимому, о том, что имеет место взаимодействие колебаний. Возможно, что здесь взаимодействуют валентные колебания связи CN с внеплоскостными деформационными колебаниями СН-группы, значения энергий которых также попадают в эту область.

Азот аминогруппы образует две связи CN — с углеродом октилового и пиридинового колец. Широкий диапазон возможных значений частот [27] затрудняет их определение. Из рассмотрения динамики спектра наиболее вероятным представляются значения:

$\nu = 1062 \text{ cm}^{-1}$ в связи с углеродом октилового кольца и $\nu = 1231 \text{ cm}^{-1}$ — в связи с пиридиновым кольцом.

В октиловой части молекулы COANP содержатся CH_2 -группы, идентификация колебаний которых не представляет затруднений: частоты интенсивных полос с $\nu = 2853$ и 2925 cm^{-1} в растворе в CCl_4 (рис. 2, б) очень близки к частотам валентных (симметричных и асимметричных) колебаний CH_2 -групп в полиэтилене. В областях спектра 720 – 730 и 1460 – 1475 cm^{-1} , куда попадают деформационные (маятниковые и ножничные) колебания полиэтилена, в растворах COANP также присутствуют полосы поглощения (рис. 4, а, б), которые без сомнения можно отнести к деформационным колебаниям CH_2 -групп.

Рассмотрев динамику остальных полос спектра на рис. 4 и пользуясь значениями диапазонов возможных энергий для СН- и скелетных колебаний в пиридиновом кольце [23,26,27], мы определили, какие полосы в наблюдаемом спектре могут с наибольшей вероятностью быть отнесены к этим колебаниям.

Определенные таким образом типы колебаний в молекуле COANP приведены в таблице (колонка 5). Из сравнения колонок 5 и 9 видно, что наше отнесение существенно отличается от предложенного в [22].

3. Поглощение в растворах COANP с фуллеренами C_{60} и C_{70}

Поскольку растворимость фуллеренов в четыреххлористом углероде низкая — 0.35 mg/ml для C_{60} [28] — этот растворитель не подходит для исследования спектров растворов (COANP+фуллерены) из-за низкой интенсивности полос колебательного спектра в растворах при таких концентрациях. Поэтому мы проводили измерения на растворах в дисульфиде углерода, где растворимость фуллеренов $\sim 7 \text{ mg/ml}$ [29], а в области низкой прозрачности CS_2 — на слоях, осажденных из этого раствора на окошки из AgCl.

Спектры пропускания растворов фуллеренов C_{60} и C_{70} в дисульфиде углерода показаны на рис. 5, здесь же приведены спектры растворителя, записанные в той же кювете. ИК-активные колебания молекул фуллеренов проявляются в виде узких линий в спектрах растворов, значения их энергий совпадают с опубликованными ранее в работе [30]: 528 , 578 и 1183 cm^{-1} для C_{60} и 535 , 565 , 678 , 642 , 674 , 795 и 1134 cm^{-1} для C_{70} . На рис. 6, а, б приведены для сравнения спектры раствора фуллерена C_{60} , раствора COANP, раствора фуллерена C_{60} вместе с COANP, а также растворителя, а на рис. 6, с — для области сильных полос поглощения растворителя — спектры пленок COANP и COANP+ C_{60} , осажденных на окошки из AgCl. На рис. 7 приведен аналогичный набор спектров для фуллерена C_{70} . Концентрация фуллеренов в растворах была максимальная (около 7 mg/ml), концентрация COANP — 20 mg/ml .

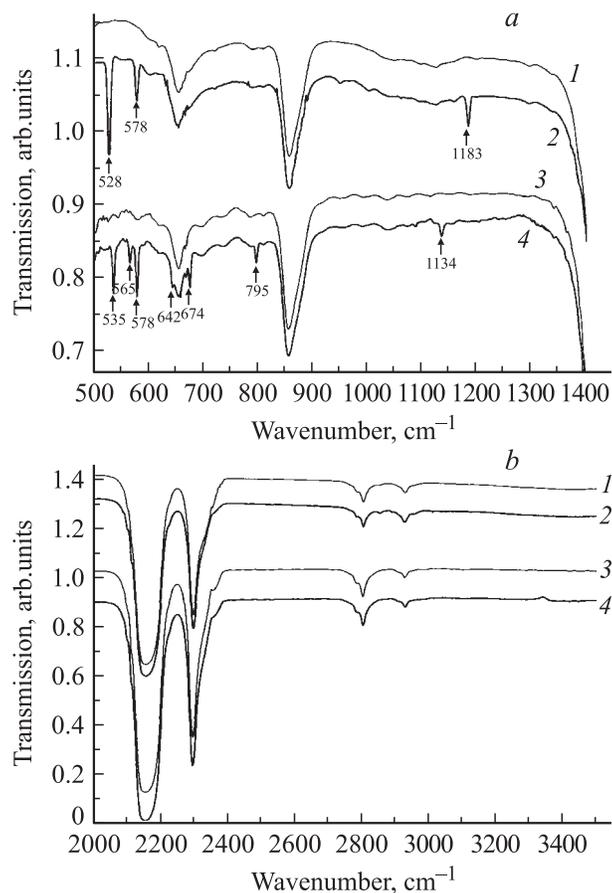


Рис. 5. ИК спектры пропускания: 1 и 3 — растворителя (дисульфид углерода); 2 и 4 — растворов (7 mg/ml) в дисульфиде углерода фуллерена C₆₀ и фуллерена C₇₀ соответственно.

Если между COANP и фуллеренами в растворе происходит химическое взаимодействие, следует ожидать в первую очередь изменений в области полос аминогруппы NH, (N–H···O), затем CN и ON колебаний (см. частоты в таблице) или появления новых полос. Как видно из рис. 6 и 7, спектры COANP+фуллерены представляют собой простое суммирование спектров отдельных компонент.

Различие в спектрах COANP и COANP+фуллерены в наших экспериментах проявилось только в том, что различалась скорость, с которой полоса связанных валентных колебаний N–H···O перемещалась после испарения растворителя от своего положения в растворе до положения в кристалле (рис. 3). Так, мы осадили на полиэтиленовые окошки слои из растворов чистого COANP и COANP с фуллеренами в пропорции C₆₀:COANP=1:10; 1:5 и 2:5 (по весу). Спектры этих образцов были записаны сразу после осаждения, а также через 1, 4 и 10 дней после осаждения. Оказалось, что начальное (т.е. после осаждения) положение полосы N–H···O совпадало у всех образцов ($\nu_0 = 3368 \text{ cm}^{-1}$) и конечное положение полосы (через 10 дней) было одинаковым ($\nu_1 = 3340 \text{ cm}^{-1}$) у всех образцов. А в про-

межутке (через 1 и 4 дня) — положение полосы варьировалось в пределах между ν_0 и ν_1 , при этом чем выше было содержание фуллеренов, тем больше отличалась частота полосы ν от своего значения в кристалле (т.е. от ν_1). Такое замедление скорости кристаллизации

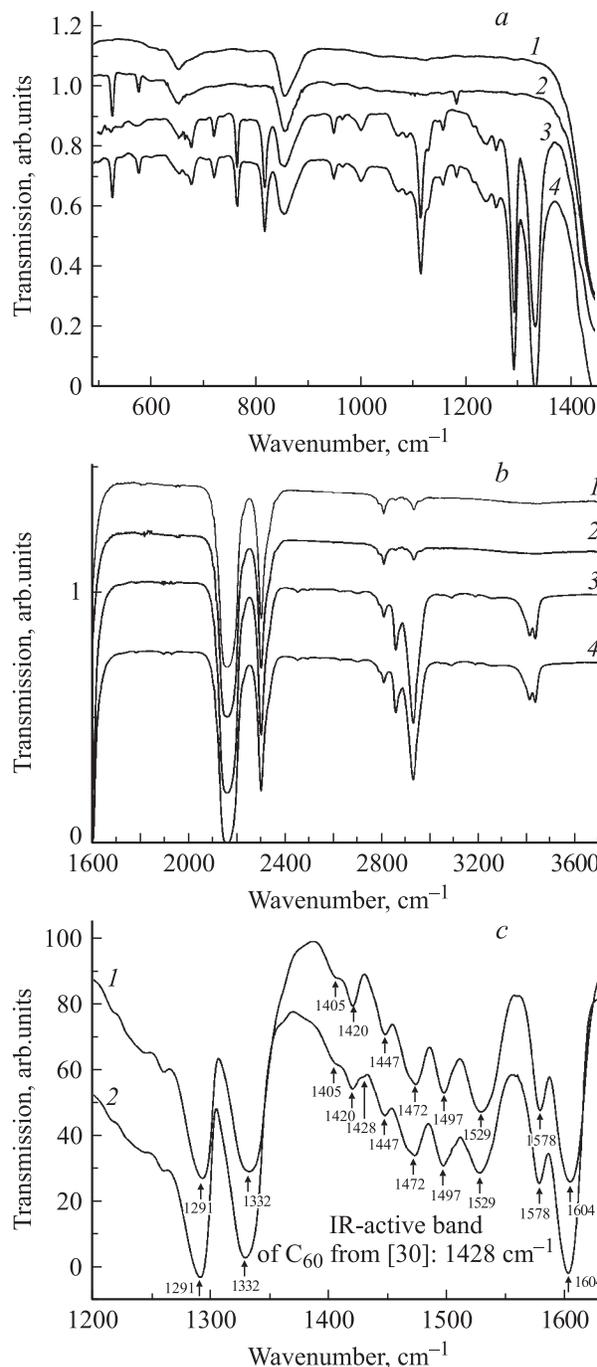


Рис. 6. *a, b* — ИК спектры пропускания: 1 — растворителя (дисульфид углерода) и растворов в дисульфиде углерода, 2 — фуллерена C₆₀ (7 mg/ml), 3 — COANP (20 mg/ml), 4 — фуллерена C₆₀ (7 mg/ml) вместе с COANP (20 mg/ml). *c* — ИК спектры пропускания тонких пленок, осажденных из растворов в дисульфиде углерода на окошки из AgCl: 1 — COANP (20 mg/ml), 2 — фуллерена C₆₀ (7 mg/ml) вместе с COANP (20 mg/ml).

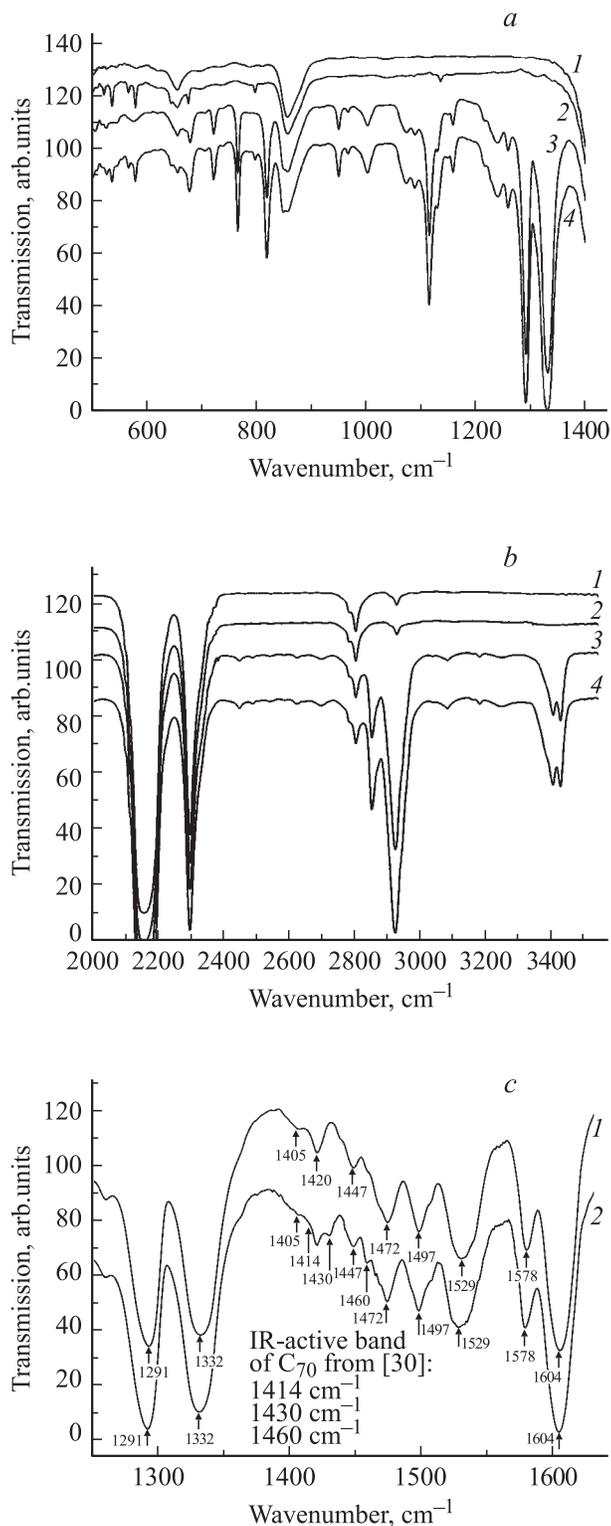


Рис. 7. *a, b* — ИК спектры пропускания: 1 — растворителя (дисульфид углерода) и растворов в дисульфиде углерода 2 — фуллерена C_{70} (7 mg/ml), 3 — COANP (20 mg/ml), 4 — фуллерена C_{70} (7 mg/ml) вместе с COANP (20 mg/ml). *c* — ИК спектры пропускания тонких пленок, осажденных из растворов в дисульфиде углерода на окошки из AgCl: 1 — COANP (20 mg/ml), 2 — фуллерена C_{70} (7 mg/ml) вместе с COANP (20 mg/ml).

в присутствии фуллеренов, по-видимому, объясняется стерическими причинами — чем выше концентрация фуллеренов, тем сложнее молекулам COANP приблизиться друг к другу на расстояние, достаточно близкое, чтобы образовать кристаллическую решетку.

4. Возможная природа наблюдаемой независимости оптических вкладов

Приведенное исследование спектров ИК-поглощения растворов и тонких слоев COANP и фуллеренов позволяет заключить, что в системе COANP+фуллерены (C_{60} , C_{70}) в условиях эксперимента не происходит химического взаимодействия между компонентами — образования химических связей или молекулярных комплексов с переносом заряда. Это обстоятельство, которое реализуется несмотря на вполне заметную вероятность столкновений молекул COANP с фуллеренами (C_{60} , C_{70}) в условиях их случайного распределения, представляется достаточно необычным. Возможным объяснением этого могут служить эффекты существенного отклонения от случайного распределения, в частности, эффекты кластеризации.

Действительно, в качестве причины отсутствия влияния молекул фуллеренов (C_{60} , C_{70}) на молекулы COANP в оптических спектрах необходимо отметить прежде всего эффект кластеризации более подвижных молекул фуллеренов (C_{60} , C_{70}) вокруг одиночных молекул COANP. Последние в этом случае будут играть роль зародышей таких кластеров. При этом предполагается, что молекулы C_{60} (C_{70}) двигаются в области „зародышевой“ молекулы COANP как вокруг остова жидкокристаллического кластера из молекул C_{60} (C_{70}), но не вступает с ней в химическую связь. Последнее есть результат как слабой гибридизации электронных состояний молекул фуллеренов и молекулы COANP между собой, так и влияния потенциального барьера для переноса заряда C_{60} (C_{70}) \rightleftharpoons COANP.

Тем не менее в рассматриваемом кластере имеет место притяжение молекул C_{60} (C_{70}) как друг к другу, так и к остовной молекуле COANP в таком кластере. Этот эффект определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, молекула COANP обладает значительным электрическим дипольным моментом. Во-вторых, молекулы C_{60} (C_{70}) являются сильнополяризуемыми благодаря достаточно близко расположенным энергетическим уровням HOMO и LUMO. В результате близкорасположенные к остовной дипольной молекуле COANP молекулы C_{60} (C_{70}) сильно поляризуются и притягиваются к таковому остову. В результате возникает потенциальная яма для C_{60} (C_{70}) вблизи молекулы COANP. Кроме того, появившиеся на C_{60} (C_{70}) наведенные электрические дипольные моменты оказываются ориентированными таким образом, что возникает их взаимное притяжение. Таким образом, упоминая выше потенциальная яма для C_{60} (C_{70}) молекул вблизи остовной

молекулы СОАНР дополнительно углубляется за счет кооперативного эффекта в системе кластеризовавшихся вокруг молекулы СОАНР молекул C_{60} (C_{70}). Таким образом, мы предполагаем, что в ситуации СОАНР- C_{60} (C_{70}) раствора реализуется „нежесткая“ динамическая кластеризация C_{60} (C_{70}) вокруг остовной дипольной молекулы СОАНР. Такая ситуация может соответствовать возникновению малых жидкокристаллических кластеров C_{60} (C_{70}) вокруг СОАНР-молекулы. Именно кластеризация молекул C_{60} (C_{70}) с наведенными электрическими дипольными моментами вокруг электродипольных молекул СОАНР приводит в среднем по образцу к существенному уменьшению влияния молекул C_{60} (C_{70}) на физические свойства молекул СОАНР и прежде всего на их оптические свойства. Действительно, в этой ситуации молекулы C_{60} (C_{70}) оказываются сконцентрированными преимущественно в областях формирования кластеров вокруг одиночных „остовных“ молекул СОАНР, и оказывают влияние лишь на соответствующую этим областям незначительную в целом долю всех молекул СОАНР.

Авторы выражают признательность Араселис Кардона и Синдии Рамос (Department of Physics, University of Puerto-Rico at Mayaguez, Puerto-Rico 00680) за помощь в измерениях спектров растворов.

Список литературы

- [1] Ch. Bosshard, K. Sutter, P. Gunter, G. Chapuis. *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 721 (1989).
- [2] M. Eich, H. Looser, Do Y. Yoon, R. Twieg, G. Bjorklund, J.C. Baumert. *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 1590 (1989).
- [3] A. Leyderman, Y. Gui. *Optics Lett.* **23**, 909 (1998).
- [4] R. Quantero-Torres, M. Thakur. *Optics Lett.* **19**, 2, 87 (1994).
- [5] S.S. Sarkisov, E.I. Radovanova, B.H. Peterson, A. Leyderman, M. Curley, P.A. Fleitz. *J. Nonlinear Optical Physics & Materials* **13**, 1, 113 (2004).
- [6] J.F. Nicoud, R.J. Twieg. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* / Eds D.S. Chemla, J. Zyss. Academic Press, Inc., Orlando (1987). P. 229.
- [7] J. Hulliger, B. Brezina, M. Ehrensperger. *J. of Crystal Growth* **106**, 605 (1990).
- [8] B. Brezina, J. Hulliger. *Cryst. Res. Technol.* **26**, 12, 155 (1991).
- [9] J. Hulliger, K. Sutter, Y. Schumacher, B. Brezina, V.A. Ivanshin. *J. of Crystal Growth* **128**, 886 (1993).
- [10] J. Hulliger, Y. Schumacher, K. Sutter, B. Brezina, H. Amman. *Mat. Res. Bull.* **26**, 887 (1991).
- [11] M.Yu. Antipin, T.V. Timofeeva, R.O. Clark, V.N. Nesterov, F.M. Dolgushin, J. Wu, A. Leyderman. *J. Mater. Chem.* **11**, 351 (2001).
- [12] Lee W. Tutt, Alan Kost. *Nature* **335**, 225 (1992).
- [13] S. Couris, E. Koudoumas, A.A. Ruth, S. Leach. *J. Phys. B* **28**, 4537 (1995).
- [14] В.П. Белоусов, И.М. Белоусова, В.Г. Беспалов, В.П. Будтов, В.М. Вольнкин, В.А. Григорьев, О.Б. Данилов, А.П. Жевлаков, А.Г. Калинин, А.Н. Пономарев, С.Т. Тульский, Е.Ю. Ютанова. *Оптический журнал* **64**, 9, 82 (1997).
- [15] В.П. Белоусов, И.М. Белоусова, В.П. Будтов, О.Б. Данилов, А.Г. Калинин, А.А. Мак. *Оптический журнал* **64**, 12, 3 (1997).
- [16] S.-X. Qu, H. Zheng, A. Barrientos, A. Leyderman. *Phys. Lett. A* **268**, 360 (2000).
- [17] A. Leyderman, S.-X. Qu. *Phys. Rev. E* **62**, 3293 (2000).
- [18] Н.В. Каманина, Л.Н. Капорский, А. Leyderman, A. Barrientos. *Письма в ЖТФ* **26**, 7, 24 (2000).
- [19] F. Wudl, A. Hirsh, K.S. Khemani, T. Suzuki, P.-M. Allemand, A. Koch, H. Eskert, G. Sradnov, H.M. Webb. *Fullerenes. Synthesis, Properties and Chemistry of Large Carbon Clusters* / Eds G.S. Hammond, V.J. Kuck. American Chemical Society, Washington (1992). P. 161.
- [20] Y. Chen, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, B.-C. Yu. *Eur. Polym. J.* **34**, 137 (1998).
- [21] L. Dai. *J.M.S. -Rev. Macromol. Chem. Phys.* **39**, 273 (1999).
- [22] J. Petzelt, J. Hrabovska, S. Kamba, I. Gregora, V. Vorlicek, K. Kokesova, Brezina, J. Hulliger. *Nonlinear optics* **7**, 7 (1994).
- [23] А. Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. ИЛ, М. (1963). С. 531.
- [24] Л.М. Бабков, Г.А. Пучковская, С.П. Макаренко, Т.А. Гаврилко. *Спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями*. Наукова думка, Киев (1989). С. 14.
- [25] А. Гордон, Р. Форд. *Спутник химика*. Мир, М. (1976). С. 210.
- [26] А.П. Катрицкий. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*. Химия, М. (1966). С. 576.
- [27] Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнсбери. *Спектроскопия органических веществ*. Мир, М. (1992). С. 38.
- [28] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. *УФН* **165**, 9, 977 (1995).
- [29] M.V. Korobov, A.L. Smith. *Fullerenes (Chemistry, Physics and Technology)* / Eds K.M. Kadish, R.S. Ruoff. A John Wiley & Sons, INC., N. Y. (2000). С. 54.
- [30] D.S. Bethune, G. Meijer, W.C. Tang, H.J. Rosen, W.G. Golden, H. Seki, Ch.A. Brown, M.S. de Vries. *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181 (1991).