

16,11

Влияние матрицы на спектр флуоресценции фуллерена C₆₀ в длинноволновой области видимого спектра

© Т.А. Мередилина, А.К. Стародубцева

Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия

E-mail: biofirm@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 февраля 2026 г.

В окончательной редакции 25 апреля 2026 г.

Принята к публикации 25 апреля 2026 г.

Изучено влияние матрицы на формирование спектра флуоресценции молекул фуллерена C₆₀ на краю оптического поглощения. Спектры получены методом низкотемпературной флуоресцентной спектроскопии, основанной на методике Шпольского. В качестве кристаллических матриц использовались органические растворители с различными структурными молекулами. Показано, что на характеристики спектра существенное влияние оказывает взаимодействие молекул матрицы с молекулами внедренного вещества. Сделано предположение, что, меняя характеристики матрицы, возможно стимулировать определенные электронные переходы в стабилизированной многоатомной молекуле.

Ключевые слова: интенсивность линий, электронные состояния, метод Шпольского, π -электронная подсистема, свойства растворителей.

DOI: 10.61011/FTT.2026.04.63331.9070

1. Введение

Исследование электронных и оптических свойств фуллеренов является актуальной научной задачей, так как, обладая уникальными физико-химическими свойствами, фуллерены прочно входят в современные технологические и промышленные области. На настоящий момент существует много теоретических и экспериментальных работ, посвященных электронной структуре фуллерена C₆₀. Достаточно хорошо изучен инфракрасный (ИК) спектр с „традиционными“ линиями 526, 576, 1183, 1429 см⁻¹ и множеством дополнительных линий вплоть до 3000 см⁻¹ [1]. Гораздо меньше изучены спектры видимой и ультрафиолетовой (УФ) областей; у некоторых авторов встречаются теоретические расчеты электронных спектров и спектров поглощения C₆₀ в диапазоне 400–800 nm, которые неплохо согласуются с практическими результатами. В качестве основных методов исследования характеристик молекул фуллерена C₆₀ в различных состояниях чаще всего применяются ИК- и рамановская спектроскопия [2,3]. В настоящей работе приведены результаты исследования спектров люминесценции фуллерена C₆₀ в спектральном диапазоне 670–685 nm, для получения спектров применялся метод Шпольского. Применение данного метода предусматривает выполнение определенных условий: в числе прочих, для каждого конкретного вещества необходимо подобрать удобный растворитель, т.е. матрицу, в которую, при криогенных температурах, встраиваются молекулы и дают квазилинейчатые спектры флуоресценции, удобные для анализа энергетических состояний и взаимодействий внутри атомов или молекул [4,5]. В случае, когда иссле-



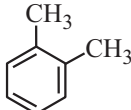
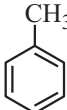
дуются объемные молекулы, вопрос о подборе удобной матрицы в эффекте Шпольского остается открытым, так как объемные молекулы замещают не одну молекулу матрицы, а фрагмент ее кристаллической решетки [6]. В настоящем эксперименте в качестве кристаллических матриц использовались четыре растворителя: н-гексан, н-гептан, толуол, ортоксилол.

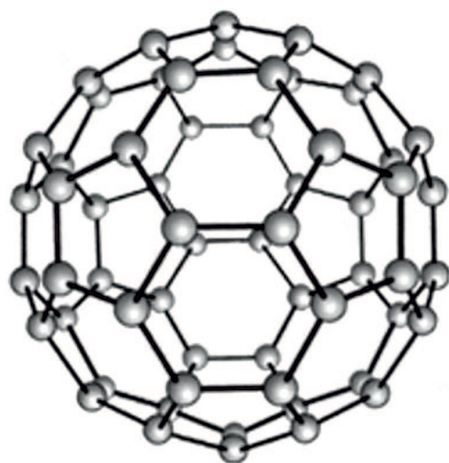
2. Образцы и методика эксперимента

Фуллерены представляют собой мелкокристаллические порошки, являющиеся одной из аллотропных модификаций углерода, не растворимые в воде и в полярных растворителях. Молекула фуллерена C₆₀ состоит из 60 атомов углерода, связанных ковалентной связью и образующих полую сферическую структуру, поверхность которой образована чередованием 12 пентагональных и 20 гексагональных сегментов, с длиной связи 1.43 Å для пентагонов и 1.39 Å для гексагонов. Внешний диаметр молекулы составляет примерно 0.7 nm, внутренняя полость каркаса имеет диаметр около 5 Å, масса молекулы — 720 а.е.м. [7,8]. Между молекулами кристалла действуют силы ван дер Ваальса, химическая связь как таковая отсутствует, поэтому каждая отдельная молекула сохраняет свою индивидуальность (рис. 1).

Для эксперимента были приготовлены растворы фуллерена C₆₀ с концентрациями в диапазоне от 10⁻² до 10⁻⁹ mol/l, в качестве растворителей были взяты н-гексан (CH₃(CH₂)₄CH₃), н-гептан (CH₃(CH₂)₅CH₃), толуол (C₆H₅(CH₃)), ортоксилол (C₆H₄(CH₃)₂). Все растворители химически нейтральны по отношению к молекулам C₆₀, оптически прозрачны в исследуемом диапа-

Характеристики растворителей

Свойство	Гексан (C ₆ H ₁₄)	Гептан (C ₇ H ₁₆)	Ортоксилол (C ₈ H ₁₀)	Толуол (C ₇ H ₈)
Температура кристаллизации, °С	–95	–90.6	–25	–95
Диэлектрическая проницаемость	1.89	1.92	2.56	2.38
Полярность (индекс полярности)	0.0	0.0	2.5	2.4
Способность к образованию водородных связей	Нет	Нет	Нет	Нет
Растворимость фуллерена C ₆₀ , mg/ml	0.0028	0.0015	6.0	2.8
Длина молекулы, nm	0.72–0.73	1.0	0.9	0.9
Структурная формула молекулы				

Рис. 1. Модель молекулы фуллерена C₆₀.

зоне, легко кристаллизуются при температуре жидкого азота [9]. Трубки с исследуемым раствором замораживались при температуре $T = 77.3$ К и подвергались облучению лазером АВМ УФ 400К с длиной волны 365 nm. Спектры флуоресценции регистрировались на спектрографе ИСП-51 на высокочувствительную ПЗС-линейку TCD1304DG со спектральным диапазоном 300–1100 nm. Обработка данных осуществлялась посредством специализированного программного обеспечения для ЭВМ № 2017616306 „Модуль автоматизации спектрального анализа для спектрографа ИСП-51“ [10].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

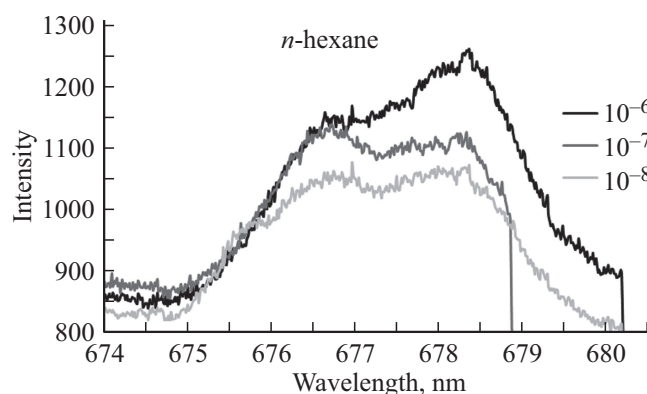
В качестве кристаллических матриц в работе использовались и сравнивались два растворителя (н-гептан и н-гексан) с плоскими линейчатыми молекулами и два

растворителя (толуол и ортоксилол) с ароматическими молекулами (см. таблицу).

При подборе растворителей предполагалось, что геометрия их молекул соответствует условиям матриц Шпольского, длина связи алканов 0.154 nm, длина связи бензольного кольца 0.140 nm, длины связей сегментов фуллерена 0.139 и 0.143 nm [11,12].

На рис. 2 представлены спектры флуоресценции фуллерена C₆₀ в н-гексане при концентрациях 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} mol/l. Видно, что спектры флуоресценции имеют две выраженные линии с максимумами в областях 678.5 и 676.5 nm, тогда как в районе 674.5 nm наблюдается менее интенсивная размытая полоса. Спектральными проявлениями в районе 674.5 nm можно было бы пренебречь, если бы линия 674.5 nm четко не проявилась в дальнейшем в матрице толуола.

Сравнивая спектры флуоресценции фуллерена C₆₀, стабилизированного в гептановой и гексановой матрицах, можно отметить, что в обеих матрицах проявляются аналогичные линии; но более интенсивные зарегистрированы в матрице гексана (рис. 3).

Рис. 2. Спектры молекулы фуллерена C₆₀ в матрице н-гексана с концентрациями 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} mol/l.

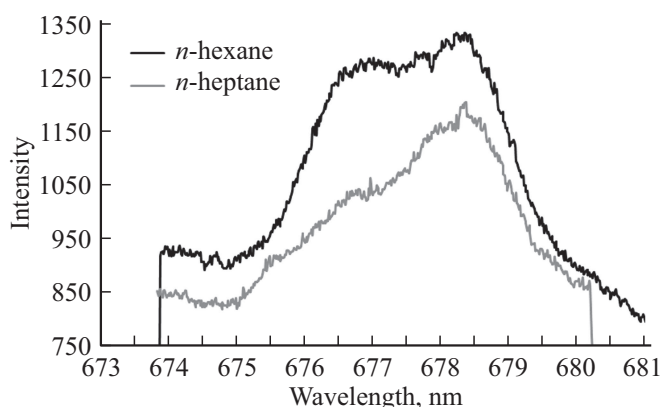


Рис. 3. Спектры молекулы фуллерена C_{60} в матрицах *n*-гептана и *n*-гексана с концентрацией 10^{-5} mol/l.

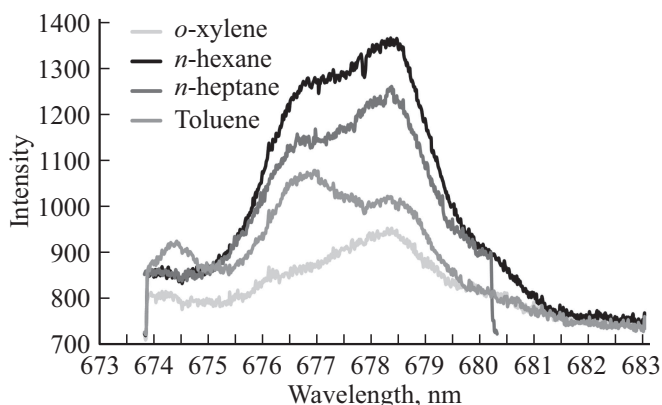


Рис. 4. Спектры молекулы фуллерена C_{60} в гексане, гептане, толуоле и ортоксилале с концентрацией 10^{-6} mol/l.

Учитывая, что атомы в молекулах алканов могут поворачиваться вокруг простых σ -связей, принимая различные формы, можно предположить, что более коротким молекулам гексана удобнее обволакивать молекулу фуллерена; следует заметить, что размер молекулы гексана (0.72 nm) сравним со внешним диаметром молекулы фуллерена C_{60} (0.70 nm).

Анализ экспериментальных данных показывает, что число разрешимых линий в спектрах флуоресценции зависит от концентрации молекул-активаторов в растворе матрицы. Наибольшей информативностью спектры фуллерена C_{60} обладают в гексановой и гептановой матрицах при концентрациях 10^{-6} – 10^{-7} mol/l, а в матрицах толуола и ортоксилала — при концентрациях 10^{-5} – 10^{-6} mol/l. Поэтому для сравнения спектров в четырех растворителях взяты растворы с концентрацией 10^{-6} mol/l. Наиболее интенсивными оказались спектры в матрицах алифатических растворителей (гексане, гептане); спектры в ароматических растворителях (толуоле, ортоксилале) демонстрируют меньшую интенсивность линий. Концентрация фуллерена во всех четырех растворителях одинакова, температурные условия и условия

возбуждения тоже одинаковы, следовательно, на количество атомов, переходящих в возбужденное состояние оказывает влияние матрица [13].

На рис. 4 представлены спектры флуоресценции фуллерена C_{60} , исследованного в четырех матрицах при концентрации 10^{-6} mol/l. Особое внимание следует обратить на спектр флуоресценции фуллерена в матрице толуола. При концентрации 10^{-5} mol/l начинает появляться спектральная полоса с длиной волны 674.5 nm; при концентрации 10^{-6} mol/l эта полоса имеет наибольшую интенсивность по сравнению с аналогичной полосой в других растворителях. Спектр толуоловой матрицы отличается еще и тем, что интенсивность линии с длиной волны 676.5 nm больше, чем интенсивность линии с длиной волны 678.5 nm, чего не наблюдается в других растворителях. Исследуемый диапазон включает линии края оптического поглощения, появление пиков в видимой и УФ-области объясняется разрешенными оптическими переходами и экситонами [1]. Оптика фуллеренов зависит от внутримолекулярных и межмолекулярных электронных процессов. При концентрации раствора 10^{-6} mol/l межмолекулярными взаимодействиями можно пренебречь, к появлению экситонов могут приводить внутримолекулярные процессы. При исследовании объемных многоатомных молекул в контексте метода Шпольского важно отметить, что на электронную структуру атома влияет ориентация молекулы в кристаллической решетке матрицы. Учитывая, что данные спектральные линии проявляются при различных концентрациях и в разных растворителях, можно утверждать, что они принадлежат молекуле фуллерена, а не матрице. Сравнивая интенсивности линий, можно сделать вывод, что под внешним воздействием кристаллической матрицы толуола в молекуле C_{60} большее число электронов проявляют линию 676.5 nm, немного меньшее — линию 678.5 nm, и еще меньшее — линию 674.5 nm. При стабилизации молекулы C_{60} в матрицах гептана и гексана практически все электроны перераспределяются между 678.5 и 676.5 nm, и только небольшое количество электронов совершает переход на уровень с длиной волны 674.5 nm. В спектрах ортоксилоловой матрицы удалось получить единственную линию 678.5 nm; растворимость фуллерена C_{60} в ортоксилале составляет 6.0 mg/ml — это больше, чем в других растворителях, т.е. взаимодействие между молекулами активатора и матрицы в ортоксилале активнее. При концентрациях 10^{-2} – 10^{-4} mol/l раствор фуллерена в ортоксилале имеет сиреневый оттенок, что говорит об образовании нанокластеров, фотовозбуждение нанокластеров приводит к переносу энергии от одной молекулы к другой и появлению бесструктурного фона [14].

На спектральную картину особое влияние оказывает наличие π -электронных систем взаимодействующих молекул. Наличие π -электронов, как правило, приводит к росту химической активности, что проявляется в возникновении дополнительных спектральных линий. Каждая молекула фуллерена содержит 60 π -электронов;

своеобразное заселение ими молекулярных орбиталей приводит к чередованию связей и оказывает влияние на электронную структуру в целом, а именно, на вырождение, дисперсию, ширину валентной зоны и зоны проводимости [15]. Ароматические растворители, такие как ортоксилол и толуол, благодаря взаимодействию π -электронов, могут вызывать сдвиги в спектрах поглощения и спектрах флуоресценции фуллерена C₆₀, что следует учитывать при интерпретации спектральных данных [16]. Молекулы гексана и гептана характеризуются отсутствием двойных и тройных связей, благодаря чему у гексана и гептана нет π -электронной подсистемы. Это обстоятельство способствует снижению взаимодействия между фуллереном и матрицей и получению более чистых и разрешимых спектров, что важно для изучения сложных молекул в матричных системах [17]. Ширины линий молекулярных спектров определяются множеством степеней свободы многоатомных молекул, на каждое электронное состояние накладываются многочисленные колебательные и вращательные состояния. Для получения спектров электронных переходов, необходимо исключить или по возможности минимизировать влияние вращательных и колебательных переходов [18].

4. Заключение

В настоящей работе, используя высокочувствительную ПЗС-линейку TCD1304DG, удалось выделить три спектральные линии молекулы фуллерена C₆₀ на интервале в 12 nm длинноволновой области видимого спектра. Спектры стабилизированного фуллерена в растворителях с линейной формой молекулы, таких как гексан и гептан, имеют две четкие интенсивные линии, по которым удобно определять количественное содержание C₆₀ в различных образцах. Использование ароматического растворителя — толуола в качестве кристаллической матрицы также удобно, поскольку в исследуемом спектральном диапазоне проявляются три линии. Эксперимент показал, что внешнее влияние матрицы способно вызывать электронные переходы, что открывает перспективы для управляемого изменения электронной структуры в многоатомных молекулах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова. Электронная структура фуллеренов и фуллеритов: учебное пособие. Наука, СПб (2001). 70с.
- [2] Г.Т. Тен. ЖТФ **94**, 3, 400 (2024).
- [3] В.С. Павлович, Э.М. Шпилевский. ЖПС **77**, 3, 362 (2010). [V.S. Pavlovich, E.M. Shpilevsky. J. Appl. Spectrosc. **77**, 3, 335 (2010).]

- [4] Э.В. Шпольский. УФН **77**, 2, 321 (1962). [E.V. Shpol'skii. Phys. — Uspekhi **5**, 3, 522 (1962).]
- [5] А.В. Наумов. УФН **183**, 6, 633 (2013). [A.V. Naumov. Phys. — Uspekhi **56**, 6, 605 (2013).]
- [6] Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, А.В. Чугреев, Д.К. Нельсон, Ю.С. Грушко, С.Н. Колесник, В.Н. Згонник, Л.В. Виноградова, Л.А. Федорова. ФТТ **38**, 3, 943 (1996). [B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, A.V. Chugreev, D.K. Nelson, Y.S. Grushko, S.N. Kolesnik, V.N. Zgonik, L.V. Vinogradova, L.A. Fedorova. Phys. Solid State **38**, 3, 943 (1996).]
- [7] Ю.Н. Никитина, А.В. Зотова, З.А. Ягафарова. Научно-методический электронный журнал „Концепт“, Приложение **2**, 6, 37 (2017).
- [8] В.С. Кирчанов. Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие. Изд-во Перм. нац. исслед. политех. ун-та, Пермь (2016). 241 с.
- [9] А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители: справочник. ИЛ, М. (1958). 519 с. [A. Weissberger, E.S. Proskauer, J.A. Riddick, E.E. Toops. Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification. Wiley, New York (1955).]
- [10] А.А. Антонов. Модуль автоматизации спектрального анализа для спектрографа ИСП-51: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017616306 (зарегистрировано 07.05.2019).
- [11] Химическая энциклопедия, т. 5 / Под ред. Н.С. Зефирова. Большая российская энциклопедия, М. (1998). 783 с. ISBN 5-85270-310-9
- [12] Ю.К. Алешин, Д.Ю. Ципенюк, А.В. Воропинов. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия **2**, 36 (2020). [Y.K. Aleshin, D.Y. Tsipeniouk, A.V. Voropinov. Moscow University Bull. Ser. 3. Phys. Astronomy **2**, 36 (2020).]
- [13] А.А. Кузнецов, О.Б. Мешкова, В.А. Слептерев. Омский научный вестник **3** (103), 242 (2011).
- [14] Б.С. Разбирин, Е.Ф. Шека, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, П.А. Трошин, Р.Н. Любовская. ФТТ **51**, 6, 1238 (2009). [B.S. Razbirin, E.F. Sheka, A.N. Starukhin, D.K. Nel'son, M.Yu. Degunov, P.A. Troshin, R.N. Lyubovskaya. Phys. Solid State **51**, 6, 1315 (2009).]
- [15] Т.Л. Макарова. ФТП **35**, 3, 257 (2001). [T.L. Makarova. Semiconductors **35**, 3, 243 (2001).]
- [16] Е.В. Родионова, О.Б. Томилин, Л.В. Фомина. Журнал органической химии **57**, 2, 157 (2021). [E.V. Rodionova, O.B. Tomilin, L.V. Fomina. Russ. J. Organic Chem. **57**, 2, 135 (2021).]
- [17] С.В. Дезорцев, М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова. Башкирский химический журнал **19**, 2, 85 (2020).
- [18] Э.В. Шпольский. УФН **68**, 5, 51 (1959). [E.V. Shpol'skii. Sov. Phys. — Usp. **2**, 3, 378 (1959).]

Редактор Е.В. Толстякова