

ПРИРОДА УСИЛЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Е. Ф. Шека^{a,}, В. С. Разбирин^{b,**}, А. Н. Старухин^b, Д. К. Нельсон^b,
М. Ю. Дегунов^b, Р. Н. Любовская^c, П. А. Трошин^c*

*^aРоссийский университет дружбы народов
117198, Москва, Россия*

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

*^cИнститут проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 15 декабря 2008 г.

Обнаруженное «голубое» свечение фуллерена C_{60} и его производных в замороженных растворах в толуоле в видимой области спектра анализируется в рамках электромагнитной теории усиления оптических эффектов. Показано, что это свечение, представляющее собой комбинацию усиленных спектров комбинационного рассеяния и однофотонной люминесценции, обусловлено кластеризацией молекул фуллерена в растворе. Фотовозбуждение экситонов с переносом заряда в кластерах обеспечивает поляризацию среды, необходимую для усиления световых полей. Установлена прямая связь наблюдаемого явления с нелинейно-оптическими свойствами среды. Предложены эмпирический и расчетный тесты, селективирующие матрицы с разными нелинейно-оптическими свойствами.

PACS: 31.15.bu, 33.20.-t, 34.70.+e, 81.05.Tr, 82.20.Wt

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанофотоника фуллеренов обычно ассоциируется с влиянием (в ряде случаев значительным) их малых добавок на рабочие характеристики нелинейно-оптических сред и, как следствие, нелинейно-оптических устройств [1]. Несомненная электромагнитная природа усиления нелинейно-оптических эффектов, прямое воздействие на это усиление электрических полей убедительно свидетельствовали о вовлечении в рассматриваемые эффекты зарядовых состояний. Наличие этих состояний было объяснено образованием в рабочих средах комплексов с переносом заряда в результате донорно-акцепторного взаимодействия фуллеренов с матрицей [1]. Дальнейшие исследования позволили получить прямое подтверждение образования таких комплексов в рабочих средах (см., например, [2–4]), в которых фулле-

рены выступали в качестве как донора, так и акцептора электрона. Последнее обстоятельство обусловлено двойственностью донорно-акцепторной активности фуллеренов вследствие одновременно низкого потенциала ионизации I и высокого сродства к электрону ϵ . Однако несмотря на несомненный донорно-акцепторный характер воздействия фуллеренов на нелинейно-оптические свойства сред, до последнего времени микроскопическая картина этого воздействия оставалась неясной. В настоящей работе показано, что ответы на эти вопросы следует искать в специфической неоднородности структуры нелинейно-оптических сред с фуллереном, обусловленной донорно-акцепторным взаимодействием, приводящим к нанокластеризации как самих фуллеренов, так и их смесей с молекулами среды. Свидетельством этой кластеризации является наличие свечения в видимой области спектра (ниже используем термин «голубое свечение») дополнительно к красной фотолюминесценции фуллеренов. Как бу-

*E-mail: sheka@icp.ac.ru

**E-mail: b.razbirin@mail.ioffe.ru

дет показано ниже, природа этого свечения в разных матрицах различна, но его интенсивность является прямым количественным показателем эффективности воздействия введенного фуллерена на нелинейно-оптические свойства среды и может служить надежным качественным индикатором, контролирующим отбор эффективных нелинейно-оптических сред.

2. СХЕМА СПЕКТРОВ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

Нелинейно-оптическая среда с фуллереном представляет собой слабоконцентрированный раствор фуллерена в жидкой, жидкокристаллической или твердой матрице. Мы исключаем прямое химическое взаимодействие между фуллереном и матрицей и ограничиваемся растворами в химически неактивных молекулярных средах. Ниже под фуллереном подразумевается как сама молекула C_{60} , так и ее производные.

Обычно спектр примесных состояний разбавленного молекулярного раствора представляется в виде спектра состояний примесной молекулы, подверженного слабому сдвигу и уширению вследствие взаимодействия как между примесными молекулами, так и между молекулами примеси и растворителя и расположенного в запрещенной зоне растворителя. Это представление является следствием эмпирически наблюдаемого молекулярного характера спектров примесей в преобладающем большинстве случаев. Однако спектры растворов фуллеренов и, в первую очередь, их спектры поглощения в таких классических молекулярных растворителях как толуол, ксилол, гексан и др. не сводятся к простой суперпозиции молекулярного спектра фуллерена и спектра растворителя. Этот факт свидетельствует о том, что спектр примесных возбужденных состояний растворов не описывается представленной выше простой картиной и оказывается намного сложнее. Чтобы разобраться в особенностях этого спектра, обратимся к общим закономерностям построения спектра возбужденных состояний на примере примесного молекулярного кристалла.

Теория твердого тела представляет спектр примесного молекулярного кристалла как совокупность диссоциированных (двухчастичных) и связанных (одночастичных) состояний электрона и дырки [5]. Одночастичные состояния отщепляются от спектра двухчастичных состояний свободных электронов и

дырок, когда энергия связи между этими частицами достигает критического значения (см. концепцию построения таких связанных состояний в книге [5]). Локализация электрона и дырки на молекулах основного вещества приводит к возникновению одночастичных экситонных состояний. Аналогичная локализация на примесных молекулах приводит к образованию локальных одночастичных примесных состояний. В обоих случаях одночастичные состояния могут иметь разную природу в зависимости от того, как осуществляется в пространстве локализация электрона и дырки. Если обе квазичастицы локализуются на одной молекуле, то соответствующие состояния отвечают созданию экситонов Френкеля в кристаллической матрице и молекулярных примесных состояний, соответствующих молекулярной модели ориентированного газа. Если электрон и дырка локализуются на разных молекулах, то в спектре кристалла возникают состояния экситонов с переносом заряда (ПЗ-экситонов), дополняемые состояниями с переносом заряда (ПЗ-состояниями) на примесных молекулах. Так в спектре кристалла возникают две ветви состояний, отвечающие соответственно неполярным и полярным возбуждениям. Фотовозбуждение последних всегда сопровождается переносом электрона с одной молекулы на другую.

Две ветви возбужденных состояний характерны для любого молекулярного кристалла. Принципиальное отличие возбужденных состояний кристаллов и растворов фуллеренов от возбужденных состояний других молекулярных сред заключается в значительном перекрытии по энергии полярной и неполярной ветвей [6]. На рис. 1 приведена схема спектров возбужденных состояний кристалла фуллерена и его раствора в кристаллической матрице. Спектр возбужденных состояний кристалла представлен спектрами экситонов Френкеля (неполярная ветвь) и ПЗ-экситонов (полярная ветвь). Для полноты картины на рисунке показаны спектры энергий нижайших синглетных и триплетных состояний. Следует при этом помнить, что энергии диссоциированных состояний электрона и дырки разной мультиплетности в общем случае различаются. Положение энергий экситонов Френкеля определяется набором возбужденных состояний молекулы фуллерена. Ширина зон экситонов Френкеля описывается резонансным взаимодействием в кристалле, которое, как известно [7], невелико. Положение различных состояний ПЗ-экситонов определяется различными способами размещения электрона и дырки на молекулах, а ширина соответствующих зон — как резонансным взаимодействием в кристалле, так и энер-

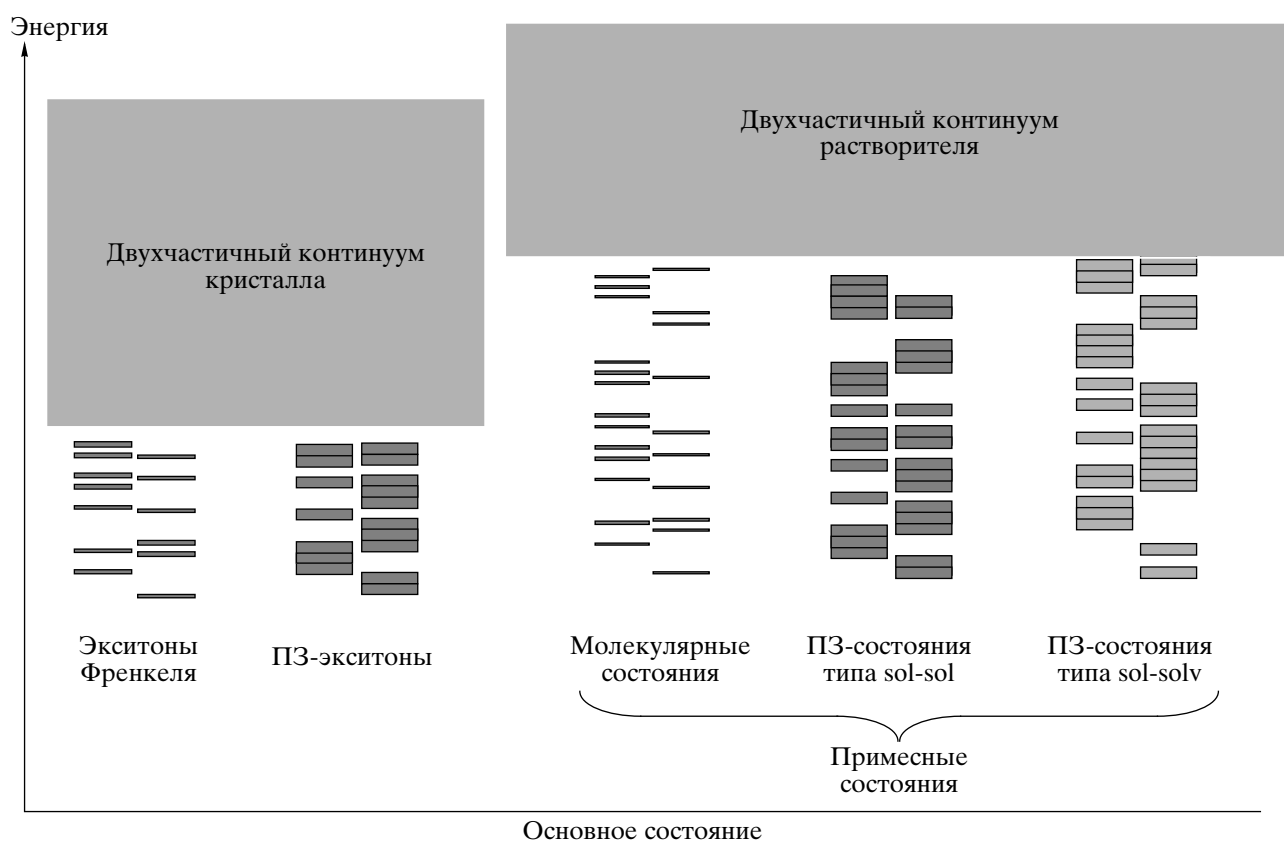


Рис. 1. Схема синглетных и триплетных возбужденных состояний фуллерена в собственном кристалле (слева) и в растворе (справа)

гией поляризации, зависящей от взаимного расположения электрона и дырки. Вследствие последнего обстоятельства спектр ПЗ-экситонов состоит из более широких зон по сравнению со спектром экситонов Френкеля [8].

Спектр возбужденных состояний раствора фуллерена в кристаллической матрице отвечает спектру примесных состояний, представленных в правой части рис. 1. Зонные состояния экситонов Френкеля трансформируются в спектр молекулярных примесных состояний, отщепленных от двухчастичного электронно-дырочного континуума растворителя. Спектр ПЗ-экситонов заменяется двумя ветвями примесных ПЗ-состояний, отвечающими локализации электрона и дырки как на молекулах растворенного вещества (ветвь sol-sol), так и на совокупности молекул растворенного вещества и растворителя (ветвь sol-solv). Поскольку положения электрона и дырки распределены на большом наборе расстояний, уровни соответствующих энергий уширены. Очевидно, что основные черты спектра энергий, ха-

рактерные для кристаллической среды, сохраняются в любой конденсированной фазе.

Вследствие энергетической близости полярной и неполярной ветвей возбужденных состояний фуллеренов, оптические спектры их растворов очень сложны. При этом спектры поглощения и излучения сложны по-разному. Как следует из схемы спектра энергий (рис. 1), спектр поглощения растворов отвечает сумме переходов в состояния неполярной и полярной ветвей. Вследствие уширения состояний в последнем случае, соответствующий спектр поглощения всегда будет широкополосным, образующим фон, или пьедестал, на котором располагается структурный спектр неполярных возбуждений. Поскольку спектр молекулярных возбуждений в молекуле фуллерена C_{60} мало интенсивен [9], спектр полярных возбуждений будет доминировать, что и наблюдается экспериментально [10].

Спектр излучения растворов определяется, как известно, временами жизни возбужденных состояний по отношению к излучению света и их безыз-

лучательной релаксации. неполярные возбужденные состояния релаксируют быстро, вследствие чего излучение происходит из нижайшего синглетного и (или) триплетного состояний. Соответствующие структурные молекулярные спектры флуоресценции и фосфоресценции располагаются в красной и ближней инфракрасной областях спектра. Свечение, обусловленное переходами из полярных возбужденных состояний, до настоящего времени практически не обсуждалось. Недавно этот вопрос был поднят в работе [10] и было сделано предположение, что структурные спектры флуоресценции и фосфоресценции молекул фуллерена располагаются на колоколообразном фоне, происхождение которого связывается с излучением из нижайших полярных возбужденных состояний.

3. ЭЛЕКТРОМАГНИТНАЯ ТЕОРИЯ УСИЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

Целью исследований, выполненных в настоящей работе, явился поиск особенностей в спектрах поглощения и свечения растворов фуллеренов и установление связи этих особенностей с нелинейно-оптическими свойствами растворов. Стимулом для проведения этих исследований явились недавно обнаруженные эффекты усиления в спектрах свечения разбавленных растворов фуллеренов, а именно, усиленное комбинационное рассеяние (КР) фуллеренов (fullerene enhanced Raman scattering, FERS) и усиленная люминесценция растворителя (solvent enhanced luminescence, SEL) [11]. Связь этих эффектов с нелинейно-оптическими свойствами растворов хорошо прослеживается в рамках электромагнитной теории усиления оптических эффектов (модель усиления локального поля), которая доказала свою состоятельность при описании нелинейно-оптических эффектов в растворах металлических золей [12].

Электромагнитная теория описывает усиление падающего и выходящего света в терминах локального поля, которое воздействует на поляризуемый объект и может значительно превосходить внешнее поле. В случае металлических золей это имеет место, когда частота электромагнитного излучения находится в резонансе с частотой локальных плазмонных. Согласно теории, усиление касается как линейных, так и нелинейных оптических эффектов [12]. Эти эффекты обычно представляются и описываются в дипольном приближении как разложение индуцированного микроскопического дипольного момента p в ряд по локальному полю $E_{loc}(\omega)$:

$$p = \alpha E_{loc} + \beta E_{loc} E_{loc} + \gamma E_{loc} E_{loc} E_{loc} + \dots \quad (1)$$

Коэффициенты разложения α , β , γ соответствуют обобщенным поляризуемостям первого, второго и третьего порядков и описывают разные оптические эффекты. Так, линейная поляризуемость α ответственна за коэффициент преломления, однофотонные поглощение и люминесценцию, а также за спонтанное КР света. Последнее вызвано колебательными модуляциями α в виде $\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)Q$, где Q — нормальная колебательная координата объекта. Поляризуемость β определяет генерацию второй гармоники и излучение на суммарных частотах, а также оптическую ректификацию разного вида. В свою очередь, γ определяет генерацию третьей гармоники и сложение четырех волн, оптически индуцированное изменение линейного коэффициента преломления, двухфотонные поглощение и люминесценцию, а также вынужденное КР. Все индуцированные диполи в результате коллективного взаимодействия вызывают макроскопическую поляризацию P объекта:

$$P(\omega) = L'(\omega)\chi^{(1)}L(\omega)E(\omega) + L'(\omega)\chi^{(2)}L(\omega_1)L(\omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) + L'(\omega)\chi^{(3)} \times L(\omega_1)L(\omega_2)L(\omega_3)E(\omega_1)E(\omega_2)E(\omega_3) + \dots \quad (2)$$

Локальные факторы L' и L введены для описания усиления полей E соответственно падающей и выходящей световых волн, $\chi^{(i)}$ определяет оптическую восприимчивость i -го порядка (подробнее см. в работах [12, 13]), при этом все три восприимчивости вносят вклад в суммарную поляризацию. Макроскопические обобщенные восприимчивости $\chi^{(i)}$ являются результатом суммирования по всем микроскопическим поляризуемостям в области взаимодействия. В соответствии с электромагнитной моделью локальные факторы L' и L являются связующим звеном между линейными и нелинейными оптическими свойствами поляризуемого объекта. Таким образом, изучение усиления линейных эффектов проливает свет на микроскопическую природу нелинейных эффектов и наоборот.

Следует ожидать три вида спектрального проявления нелинейно-оптических эффектов в виде усиления: 1) однофотонных поглощения и люминесценции и спонтанного КР, определяемых $\chi^{(1)}$, 2) генерации второй гармоники как следствие действия $\chi^{(2)}$ и 3) вынужденного КР света, обусловленного $\chi^{(3)}$. В дальнейшем нас будут интересовать только эффекты первого порядка. Среди этих эффектов до последнего времени наиболее известно гигант-

ское КР молекул, адсорбированных на металлических частицах или нано- и микроструктурных особенностях металлических поверхностей, называемое SERS (surface enhanced Raman scattering) [14, 15], или на острие туннельного микроскопа, называемое TERS (tip enhanced Raman scattering) [16]. Это связано с тем, что близость энергий волн падающего и выходящего света обеспечивает условие их одновременного усиления за счет поляризационных эффектов, обусловленных возбуждением электронно-дырочного континуума металлической частицы, острия или шероховатости поверхности. Усиление интенсивностей спектров поглощения и люминесценции следует ожидать только в том случае, когда эти спектры накладываются на спектр возбуждения электронно-дырочного континуума [12, 17]. Дополнительным условием наблюдения усиленной люминесценции является наличие интенсивных разрешенных переходов в излучающей молекуле, обуславливающих люминесцентное свечение. Выявление усиленного поглощения представляет собой технически трудную задачу.

Локальные факторы L' и L зависят от величины и формы поляризуемого объекта, от ориентации и положения молекул, образующих этот объект, от соседствующих структур и от многих других структурных особенностей. Точное определение этих факторов вряд ли возможно. Однако оценки показывают, что в случае эллипсоидальной формы объекта они зависят от частоты падающего излучения резонансным образом [18]. Условие резонанса определяется соотношением

$$\operatorname{Re}[\varepsilon(\omega_{res}) Q_1(\xi_0) - \xi_0 Q_1'(\xi_0)] = 0. \quad (3)$$

Здесь ξ_0 является параметром геометрической формы объекта, Q_1 и Q_1' — соответственно полином Лежандра второго рода и его производная. В случае сферической частицы это выражение сводится к виду $\operatorname{Re} \varepsilon(\omega_{res}) + 2 = 0$, что позволяет оценить порядок величины действительной части диэлектрической проницаемости, определяющей значение резонансных частот. На резонансной частоте усиление линейных эффектов контролируется мнимой частью диэлектрической проницаемости объекта в виде $(\operatorname{Im} \varepsilon(\omega_{res}))^{-4}$ [12], из чего следует, что малость этой величины является благоприятствующим фактором для наблюдения усиления линейных эффектов, что имеет место, в частности, для частиц серебра.

Чтобы применить модель усиления локального поля к объяснению особенностей оптического поведения растворов фуллеренов, необходимо 1) опреде-

лить, что является поляризуемым объектом в этом случае, 2) ответить на вопрос, какая субстанция раствора является ответственной за возбуждение электронно-дырочной плазмы, 3) установить пределы интервала плазменных резонансных частот и 4) определить выполнение резонансных условий для локальных факторов.

Что касается ответа на первый вопрос, то подробный анализ недавно наблюдаемых новых особенностей спектров свечения растворов фуллерена C_{60} и его производных в кристаллических растворах толуола и четыреххлористого углерода, обусловленных FERS и SEL [11], позволил связать эти явления с кластеризацией молекул фуллерена в растворах. Действительно, еще на заре исследований структуры растворов фуллеренов было обнаружено, что фуллерены C_{60} и C_{70} образуют агрегаты в растворах в толуоле, бензоле и четыреххлористом углероде [19–21]. При облучении светом лазера эти агрегаты образуют шароподобные частицы. В дальнейшем при изучении термодинамики растворов и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей было показано, что фуллерен C_{60} , введенный в толуол и ортоксидол, вызывает значительное упорядочение структуры растворителя вследствие подавления тепловых флуктуаций и образования наноразмерных ассоциатов фуллерена, состоящих из 80–90 молекул [21].

Ответы на второй и третий вопросы содержатся в схеме спектров энергий на рис. 1. Если возможно образование кластеров sol-sol и sol-solv, то в спектре их энергий имеются ПЗ-состояния, или локализованные ПЗ-экситоны, возбуждение которых подобно возбуждению локализованных плазмонов металлических частиц обеспечивает создание электронно-дырочной плазмы. Экспериментально обнаруженное нарастание резонансных характеристик по мере продвижения частот возбуждающей электромагнитной волны в глубь спектра энергий локализованных ПЗ-экситонов может рассматриваться как прямое доказательство роли локализованных ПЗ-экситонов фуллереновых кластеров в наблюдаемых эффектах усиления.

В свою очередь, дополнительным доказательством применимости теории локального усиления к усилению локальных полей локализованными ПЗ-экситонами фуллереновых кластеров на соответствующих резонансных частотах является выполнение резонансного условия (3) для локальных факторов.

Несмотря на то что уже в первом эксперименте [11] было установлено, что кластеры фуллеренов в кристаллических растворах толуола и четыреххло-

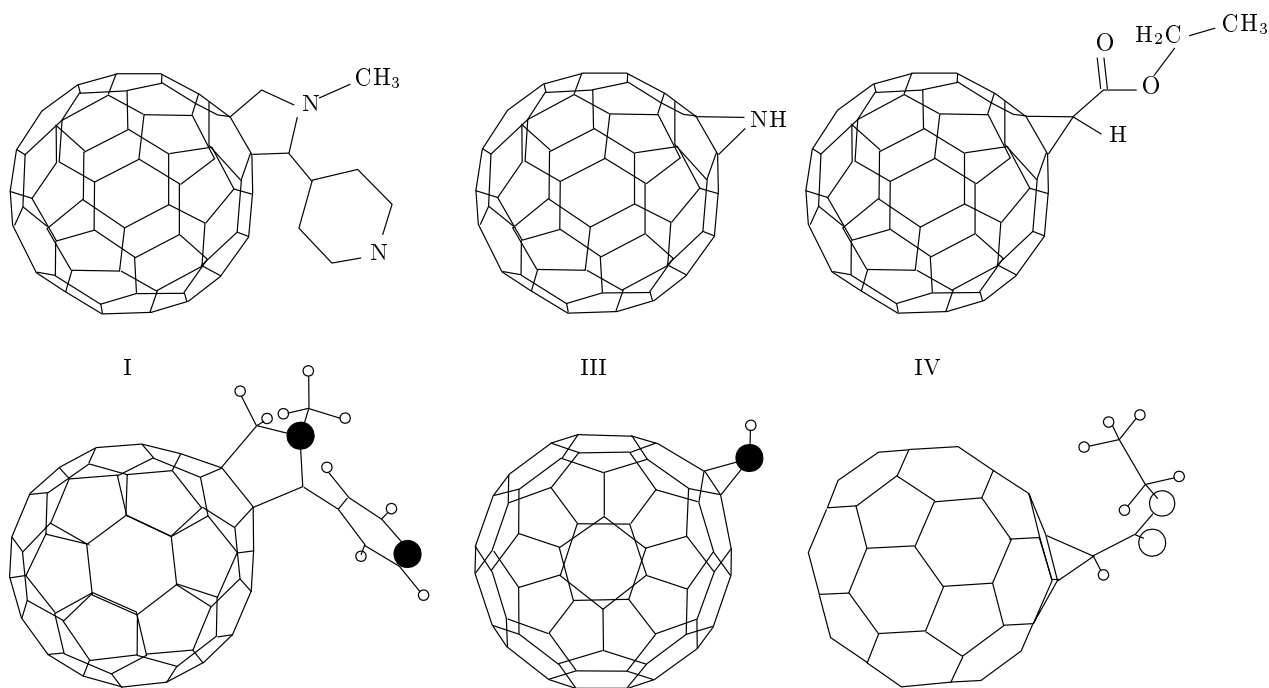


Рис. 2. Структурные формулы (вверху) и равновесные структуры (внизу) фуллеренов I, III и IV. Атомы углерода не показаны. Большие темные и светлые шары соответствуют атомам азота и кислорода; малыми шарами показаны атомы водорода

ристого углерода выполняют роль металлических коллоидных частиц, стимулируя усиление спектров свечения, без ответа оставались два главных вопроса. Первый из них — являются ли обнаруженные явления FERS и SEL единственными и универсальными спектральными проявлениями усиления линейных оптических характеристик растворов — адресован эксперименту. Очевидно, что ответ на этот вопрос позволит установить эмпирический признак, по которому можно судить и/или предсказать эффективность усиления нелинейно-оптических свойств растворов. Второй касается возможности установления на вычислительном уровне количественных признаков кластеров, образуемых молекулами фуллеренов, которые также указывали бы на усиление нелинейно-оптического отклика растворов. В поиске ответа на эти вопросы предпринятые нами исследования в настоящей работе сконцентрированы на изучении спектров свечения фуллеренов различного химического состава в разных растворителях в зависимости от длины волны λ_{ex} возбуждающего света. Экспериментальные исследования дополнены квантово-химическим анализом эффективности кластеризации исследованных фуллеренов в зависимости от структуры молекул.

4. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ВЫЧИСЛЕНИЙ

Исследовались насыщенные растворы фуллеренов (концентрация около 2 мг/моль) в кристаллических матрицах растворителей при 80 К. В качестве растворителей использовались толуол с ярковыраженными донорными свойствами и донорно-акцепторно неактивный четыреххлористый углерод. Методика получения спектров описана в работе [10]. Для возбуждения спектров свечения использовалось излучение различных лазеров с $\lambda_{ex} = 337.1, 476.5, 488.0, 496.5, 514.5, 632.8$ нм. Одновременно были проведены квантово-химические вычисления электронных свойств и равновесных структур как индивидуальных молекул фуллеренов, так и кластеров разного размера и состава. Вычисления осуществлялись в приближении нарушенной спиновой симметрии при использовании расширенного приближения Хартри–Фока (unrestricted broken spin-symmetry Hartree–Fock, UBS HF), позволяющем получить наиболее полное количественное описание свойств фуллеренов с учетом особенности взаимодействия их лишних электронов [22]. Для вычислений

была использована версия AM1 программы полуэмпирических вычислений CLUSTER-Z1. Были исследованы четыре фуллерена: 1-метил-2(4-пиридин)-3,4-[60]фуллеро-пирролидин (I), фуллерен C₆₀ (II), фуллероазиридин C₆₀NH (III) и этиловый эфир C₆₀-уксусной кислоты (IV). Оптимизированные структуры молекул I, III и IV приведены на рис. 2. Всюду ниже растворы этих фуллеренов обозначены теми же римскими цифрами. Фуллерен I был синтезирован М. Прато в соответствии с реакцией, описанной в работе [23]. Фуллерены III и IV были синтезированы в ходе реакций, описанных в работах [24, 25].

5. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВЫХ РАСТВОРОВ

Спектры поглощения исследованных растворов в толуоле при 80 К представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, в полном соответствии с приведенным выше описанием спектры имеют одинаковую для всех растворов двухкомпонентную структуру и состоят из слабоструктурного фона (полярный спектр) и структурной части (неполярный спектр). Фон на приведенных спектрах выделен достаточно произвольно. Единственное ограничение накладывалось на суммарную интенсивность неполярного спектра, принимаемую примерно равной для всех исследованных растворов. Неполярные спектры различаются в деталях и отчетливо разделяются на две

группы, объединяющие фуллерены II и III (группа 1) и I и IV (группа 2). Главные различия в спектрах фуллеренов двух групп наблюдаются в области перехода S₀ → S₁. Поглощение фуллеренов группы 1 начинается в этой области формально разрешенным по симметрии, но исключительно низким по интенсивности электронным переходом, что обуславливает герцберг-теллеровский характер спектра в этой области. В отличие от этого, спектры поглощения фуллеренов группы 2 носят ярко выраженный франк-кондоновский характер разрешенных переходов (см. подробное описание этих различий в работах [10, 26, 27]). Несмотря на эти принципиальные различия, изменения в неполярной составляющей спектров на рис. 3 не столь велики по сравнению с разностью их полярных составляющих. В ряду от базового фуллерена C₆₀ к фуллеренам I, III и IV интенсивность полярной составляющей соответственно увеличивается в среднем в два, три и пять раз. Как будет видно из дальнейшего, это обстоятельство имеет прямое отношение к особенностям спектров свечения этих растворов. Следует отметить, что если неполярные составляющие спектров поглощения каждого из растворов хорошо воспроизводятся в разных экспериментах, то полярные компоненты могут различаться значительно, свидетельствуя о зависимости этой части спектра от условий кристаллизации исследуемого раствора.

Стрелками на рис. 3 указаны λ_{ex} лазеров накачки, а на рис. 4 приведены спектры люминесценции растворов при возбуждении λ_{ex} = 632.8 нм (15803 см⁻¹). Аналогично спектрам поглощения эти «красные» спектры также являются двухкомпонентными и состоят из структурных молекулярных спектров, расположенных поверх колоколообразного фона, показанного пунктиром. Особенно отчетливо это видно в спектрах свечения растворов при 4 К [10]. Структурные спектры зеркально симметричны по отношению к спектрам поглощения. Они представляют собой хорошо выраженные серии вибронных переходов, берущих свое начало от полос, соответствующих чисто электронным переходам, резонансно совпадающим в спектрах поглощения и люминесценции. Спектры люминесценции, как и спектры поглощения, делятся на две группы, относящиеся к фуллеренам II, III, с одной стороны, и I, IV — с другой. Внутри каждой группы спектры очень похожи и характерны для запрещенного электронного перехода в фуллеренах II и III и разрешенного электронного перехода в фуллеренах I и IV. Подробный анализ структуры спектров флуоресценции приведен в работах [10] для фуллеренов

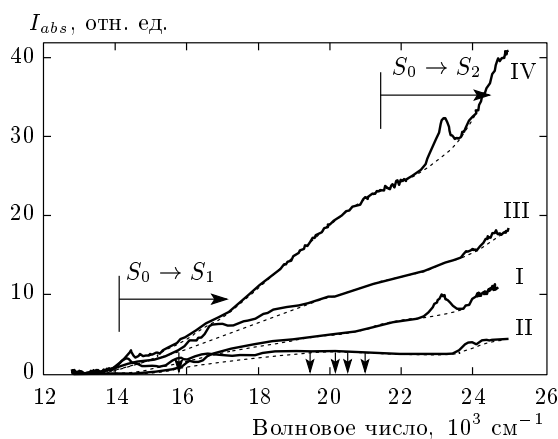


Рис. 3. Спектры поглощения растворов I, II, III и IV в кристаллическом толуоле при 80 К. Пунктирными кривыми показаны фоновые полярные спектры; стрелками обозначены положения частот излучения лазеров накачки

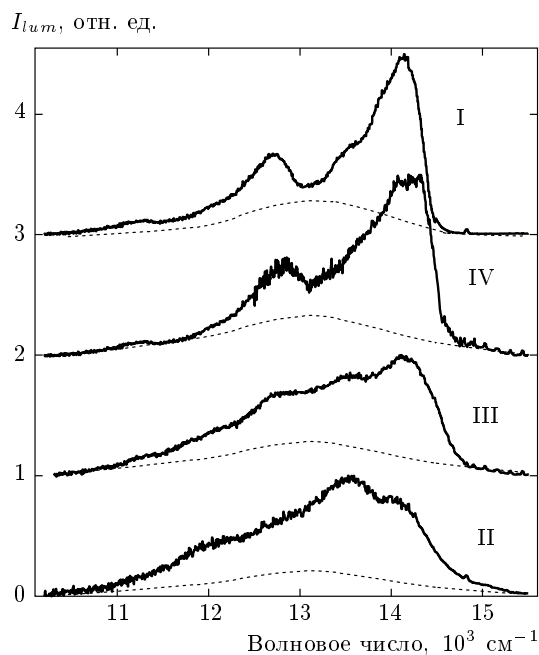


Рис. 4. Спектры люминесценции растворов I, II, III и IV в кристаллическом толуоле, отвечающие переходу $S_1 \rightarrow S_0$, при 80 К, $\lambda_{ex}=632.8$ нм. Фоновый полярный спектр показан пунктиром

I и II, [26] для фуллерена III и [27] для фуллерена IV. Колоколообразный фон под спектрами флуоресценции ($11500\text{--}15000\text{ см}^{-1}$) и фосфоресценции ($10000\text{--}11500\text{ см}^{-1}$) отвечает переходам из нижайших полярных состояний. Всюду ниже составные красные спектры используются в качестве внутреннего стандарта при анализе спектров свечения растворов.

При возбуждении с λ_{ex} в области $514.5\text{--}476.5$ нм ($19436\text{--}20986\text{ см}^{-1}$) в спектрах всех исследованных растворов дополнительно к описанным выше красным спектрам наблюдалось свечение в видимой области спектра (голубое свечение), различающееся по интенсивности и структуре. На рис. 5 приведена совокупность спектров исследованных растворов при $\lambda_{ex} = 476.5$ нм. Для сопоставления спектров различных растворов интенсивности красных спектров растворов уравнианы. Первые результаты по наблюдению голубого свечения растворов фуллеренов приведены в работе [11].

Интенсивность голубого спектра раствора I составляет лишь 5% интенсивности красного спектра и не зависит от λ_{ex} при переходе от 476.5 до 514.5 нм. Сам спектр при этом смещается синхронно с λ_{ex} , демонстрируя характер спонтанного КР [11]. Анализ колебательной структуры спектра позволяет уверен-

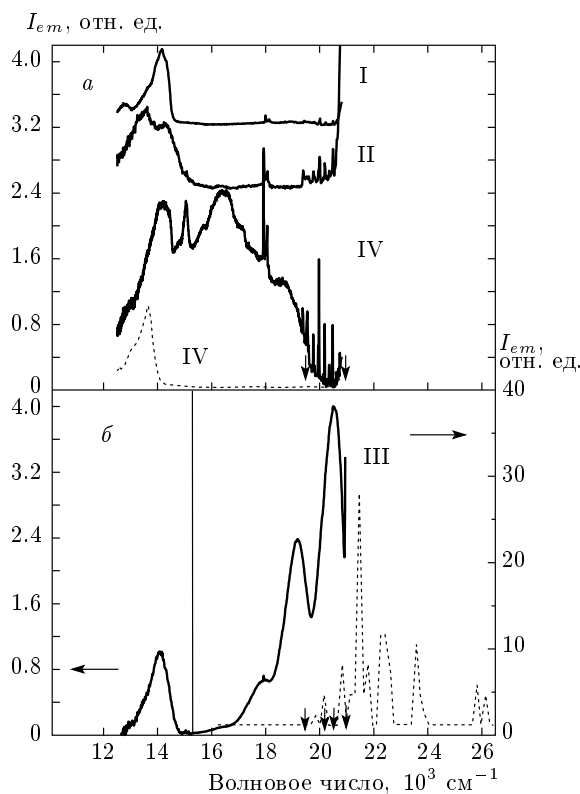


Рис. 5. Спектры свечения растворов I, II, IV (а) и III (б) в кристаллическом толуоле при 80 К; $\lambda_{ex}=476.5$ нм. Пунктирные спектры соответствуют свечению фуллерена IV в четыреххлористом углеороде (а) и плотности состояний ПЗ-экситонов кристалла C_{60} [30] (б)

но отождествить его со спектром КР толуола. Голубое свечение раствора II также представляет собой спектр КР толуола. Однако в отличие от раствора I интенсивность спектра увеличена более чем в три раза. При увеличении λ_{ex} интенсивность падает. Спектр интенсивного голубого свечения раствора IV состоит из двух спектров, один из которых представляет собой усиленный по сравнению с раствором II спектр КР толуола, а второй не меняется по положению, но уменьшается по интенсивности в три раза при изменении λ_{ex} от 476.5 до 514.5 нм (рис. 6). По характеру поведения следует отнести этот спектр к фотолюминесценции, происхождение которой будет обсуждено ниже. Наличие неидентифицированной примеси, сопутствующей фуллерену IV при синтезе, исключается как тщательным химическим анализом, так и полным отсутствием голубого спектра в спектре свечения этого фуллерена в растворе четыреххлористого углерода (см. пунктирную кривую на рис. 5а). Спектр голубого свечения рас-

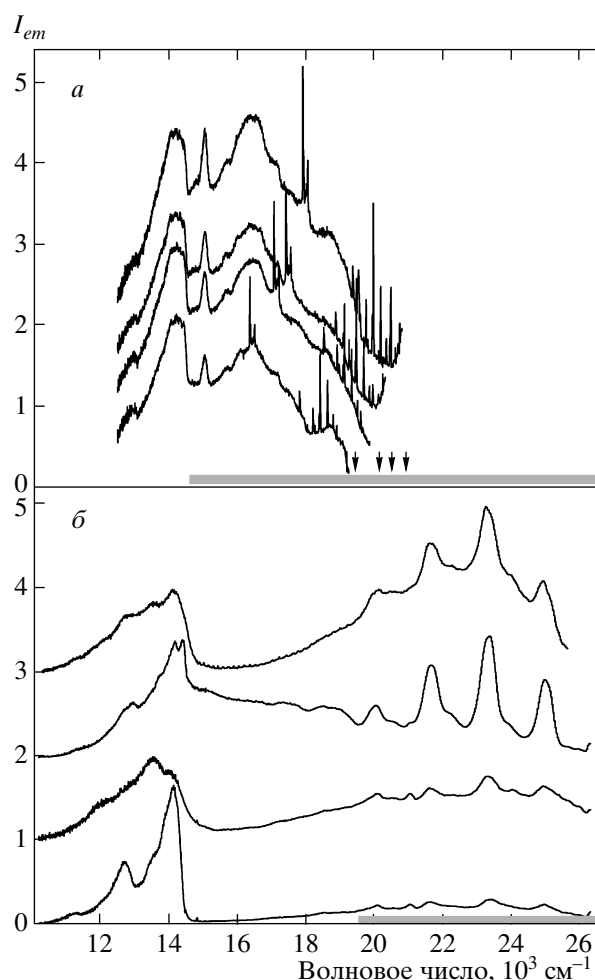


Рис. 6. *а)* Спектры свечения раствора IV в кристаллическом толуоле при 80 К при $\lambda_{ex} = 514.5, 496.5, 488.0, 476.5$ нм (кривые снизу вверх); λ_{ex} показаны стрелками. *б)* Спектры свечения растворов I, II, IV и III (снизу вверх) в кристаллическом толуоле при 80 К и $\lambda_{ex} = 337.1$ нм

твора III является самым интенсивным (см. разные шкалы на рис. 5б). Он имеет характер спектра усиленного КР, и его интенсивность постепенно уменьшается при увеличении λ_{ex} . Детальный анализ этого спектра [11] позволил отнести его к спектру КР фуллереновых кластеров (FERS).

Голубое свечение всех растворов исчезает при $\lambda_{ex} = 337.1$ нм. Однако в растворах в толуоле дополнительно к красному спектру фуллеренов наблюдается фотолюминесценция растворителя, спектр которой, относящийся к свечению примеси бензальдегида [28], представлен на рис. 6б. Во всех растворах форма спектра фотолюминесценции одинакова, в то время как его относительная интенсивность в срав-

нении с красным спектром свечения фуллеренов существенно различается и возрастает в ряду растворов I \rightarrow II \rightarrow IV \rightarrow III. Поведение спектра характерно для усиленной фотолюминесценции, в связи с чем он был отнесен [11] к SEL.

Таким образом, в спектре свечения растворов исследованных фуллеренов в толуоле наблюдаются следующие особенности, зависящие от длины волны λ_{ex} излучения лазера-накачки и химического состава растворов.

1. При $\lambda_{ex} = 632.8$ нм свечение всех растворов представлено красными спектрами, объединяющими двухкомпонентные спектры флуоресценции и фосфоресценции растворенных фуллеренов.

2. При λ_{ex} в области 514.5–476.5 нм наряду с красными спектрами свечения растворенного вещества наблюдаются спектры в видимой области спектра — голубое свечение, спектральный образ которого в разных растворах различен.

3. Голубое свечение представлено нормальным КР толуола в растворе I, усиленным КР толуола в растворах II и IV (в последнем случае дополненным спектром усиленной люминесценции раствора) и усиленным спектром КР раствора III. Относительная интенсивность голубого свечения всех растворов, за исключением раствора I, растет при изменении λ_{ex} от 514.5 до 476.5 нм.

4. При $\lambda_{ex} = 337.1$ нм дополнительно к красному спектру наблюдается спектр люминесценции толуола, относительная интенсивность которого зависит от растворенного вещества и растет в ряду I \rightarrow II \rightarrow IV \rightarrow III.

Чтобы лучше понять причины зависимости спектров свечения от λ_{ex} , вернемся к спектрам поглощения растворов на рис. 3. Как видно из рисунка, $\lambda_{ex} = 632.8$ нм лежит на длинноволновом крае поглощения растворов, где вклады полярной и неполярной компонент спектра сопоставимы по величине. Неполярная компонента отвечает молекулярным возбуждениям фуллеренов переходов $S_0 \rightarrow S_1$, а полярная компонента, по нашему мнению, соответствует примесным триплетным ПЗ-состояниям. Соответственно, в спектре свечения преобладает молекулярный спектр перехода $S_1 \rightarrow S_0$, дополненный спектром молекулярной фосфоресценции в области от 12000 см^{-1} и ниже. Оба спектра располагаются на широкополосном фоне, появление которого следует, по-видимому, связать с переходами из нижайших триплетных ПЗ-состояний.

Интервал длин волн возбуждения 514.5–476.5 нм совпадает с областью частот, при которых вклад полярной составляющей в спектры поглощения всех

растворов явно доминирует. Это доминирование усиливается при переходе от растворов I и II к растворам III и IV. Но именно в спектрах последних двух растворов особенности спектра свечения наиболее выражены. Эти качественные наблюдения позволяют заключить, что именно возбуждение примесных ПЗ-состояний в исследованных растворах приводит к наблюдаемым особенностям спектров голубого свечения. Действительно, возбуждение неполярной ветви возбужденных состояний не может объяснить ни появления голубой люминесценции раствора IV, ни зависимость интенсивности спектров комбинационного рассеяния света в растворах II, III и IV от λ_{ex} . Первое невозможно из-за быстрой релаксации возбуждения по молекулярным состояниям, приводящей к появлению лишь красного спектра свечения. Второе должно следовать частотной зависимости ω^4 , дающей лишь незначительный эффект из-за узости энергетического интервала спектра возбуждения. Таким образом, наблюдаемую зависимость интенсивности голубого свечения от длины волны возбуждающего света следует связывать с возбуждением полярной ветви примесных ПЗ-состояний растворов, удовлетворяющих резонансным условиям.

Как следует из спектра возбужденных состояний раствора на рис. 1, в растворе существуют два типа примесных ПЗ-состояний, а именно, состояния sol-sol и sol-solv, спектры энергий которых могут существенно перекрываться. Естественным поэтому кажется предположение о том, что именно меняющейся степенью перекрытия и возбуждения этих состояний в растворах различного химического состава можно объяснить наблюдаемую изменчивость характера спектра голубого свечения при изменении химической структуры фуллерена. Подтверждением этой гипотезы может явиться выяснение природы и структуры носителей этих ПЗ-состояний.

6. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ФУЛЛЕРЕНОВ

Не вызывает сомнения предположение о том, что именно большой вклад донорно-акцепторного взаимодействия типа sol-sol в суммарное межмолекулярное взаимодействие является причиной наблюдаемой ассоциации и/или кластеризации молекул растворенного вещества. Прямые наблюдения влияния донорно-акцепторного взаимодействия типа sol-solv на кластеризацию растворенного веще-

ства и структуризацию раствора отсутствуют. Однако, по-видимому, только этим типом межмолекулярного взаимодействия можно объяснить тот факт, что при кристаллизации многочисленных производных фуллерена C_{60} из раствора в толуоле молекулы растворителя внедряются в образующиеся кристаллические структуры и удалить их оттуда практически невозможно [29]. Предполагая, что носителями реального спектра примесных ПЗ-состояний в исследованных растворах являются различные кластеры (ассоциаты) sol-sol и sol-solv, мы предприняли попытку рассмотреть этот вопрос с помощью численных расчетов.

Для детального анализа влияния ПЗ-состояний на спектры излучения необходимо определить область энергий, соответствующих этим состояниям, и энергию межмолекулярного взаимодействия в системах кластеров sol-sol и sol-solv. Построение спектра ПЗ-состояний раствора является практически неразрешимой задачей, и поэтому в дальнейшем мы ограничимся лишь качественными соображениями ожидаемых изменений в спектре ПЗ-состояний различных растворов по отношению к спектру ПЗ-экситонов кристалла фуллерена C_{60} . Рассчитанная плотность синглетных состояний этого спектра [6, 8, 30] представлена пунктирной кривой на рис. 5а. Расчет спектра ПЗ-экситонов является собой, по сути, одну из попыток решения набора уравнений под общей формулой

$$\hbar\omega \approx I - \varepsilon + P, \quad (4)$$

где $I - \varepsilon$ — ширина энергетической щели, разделяющей электронный и дырочный континуумы, а P описывает энергию поляризации, зависящую от взаимного расположения электрона и дырки. Точный расчет энергии поляризации представляет собой главную трудность, и поэтому ниже мы ограничимся лишь анализом сдвига спектра энергий $\hbar\omega$ в зависимости от изменения щели $I - \varepsilon$, предполагая энергию поляризации примерно постоянной. Такой подход с приемлемой точностью применим для сравнения ПЗ-состояний кристаллов исследованных фуллеренов из-за очевидного подобия в расположении молекул в области ближнего порядка, поскольку именно эта область вносит основной вклад в формирование спектра ПЗ-состояний. По этой же причине приближение постоянства энергии поляризации можно распространить и на кластеры фуллеренов, структура и спектр ПЗ-состояний которых также определяются областью ближнего порядка. В случае сильно разбавленных растворов с однородным распределением

Таблица. Потенциалы ионизации I , энергии сродства к электрону ε и энергии связи E_{cpl} фуллереновых молекул и кластеров типа sol-sol и sol-solv

Молекулы и кластеры	E_{cpl} , ккал/моль	I , эВ	ε , эВ	$I - \varepsilon$, эВ
I	—	9.68	2.48	7.20
(I) ₂	> 0	9.68	2.50	7.18
II	—	9.87	2.66	7.21
(II) ₂	-0.52	9.87	2.66	7.21
(II) ₆	-2.74	9.87	2.66	7.21
III	—	9.79	2.57	7.22
(III) ₂	-1.26	9.80	2.60	7.20
(III) ₃	-2.73	9.80	2.60	7.20
(III) ₄	-4.32	9.77	2.65	7.12
(III) ₅	-7.94	9.75	2.72	7.03
(III) ₆	-8.42	—	—	7.12
IV	—	9.84	2.59	7.25
(IV) ₂	-3.66	9.66	2.69	6.97
(IV) ₃	-8.01	9.66	2.79	6.87
(IV) ₄	-3.21	9.49	2.81	6.67
T (толуол)	—	9.34	-0.56	—
(I) ₁ (T) ₁	> 0	9.44	2.45	6.99
(II) ₁ (T) ₁	> 0	9.35	2.66	6.69
(III) ₁ (T) ₁	-2.75	9.64	2.53	7.11
(III) ₂ (T) ₁	-4.16	9.58	2.58	7.00
(III) ₃ (T) ₂	> 0	9.33	2.66	6.67
(IV) ₁ (T) ₁	-0.64	9.08	2.61	6.47
(IV) ₂ (T) ₁	-4.23	9.32	2.68	6.64
(IV) ₂ (T) ₂	-6.02	9.29	2.69	6.60
(IV) ₃ (T) ₂	-9.25	9.47	2.75	6.72
(IV) ₄ (T) ₄	-5.81	9.03	2.80	6.23

растворенных молекул энергия поляризации становится незначительной.

В таблице приведены расчеты потенциалов ионизации I , энергий сродства к электрону ε и соответствующих щелей $I - \varepsilon$ как самих фуллеренов, так и различных кластеров на их основе. Конфигурации $(X)_n$, где $X = I, II, III, IV$, в таблице обозначают модельные кластеры sol-sol, состоящие из n молекул фуллеренов. Конфигурации $(X)_n(T)_m$ относятся к модельным кластерам sol-solv, которые состоят из n молекул соответствующих фуллеренов и m молекул толуола. Для полуэмпирических расчетов обычно характерно завышение потенциалов ионизации, в то время как рассчитываемые энергии сродства к электрону оказываются достаточно близкими к экспериментальным данным. Поскольку нас в дальнейшем будет интересовать изменение щели при переходе от одного раствора и/или кластера к другому в рамках одного и того же подхода, погрешность в определении абсолютного значения потенциалов ионизации при этом практически устраняется.

На основании данных, представленных в таблице, следует ожидать, что спектры энергий ПЗ-состояния типа sol-sol фуллеренов I и II практически совпадают, а для фуллеренов III и IV могут соответственно сместиться в сторону меньших энергий примерно на 0.1 и 0.2 эВ. Если взять за основу спектр ПЗ-экситонов кристалла фуллерена C_{60} , то спектр энергий синглетных ПЗ-состояний кластеров sol-sol в исследованных растворах можно полагать начинающимся около 19500 см^{-1} и простирающимся далее в высокочастотную область (см. светло-серую полоску на рис. 6б). Как видно из рис. 6, интервал использованных $\lambda_{ex} = 514.5\text{--}476.5 \text{ нм}$ практически совпадает с этим спектром энергий на низкочастотном крае, так что изменение λ_{ex} от 514.5 до 476.5 нм означает продвижение в глубь спектра ПЗ-состояний, что и обуславливает резонансный характер изменения интенсивности голубого свечения при уменьшении λ_{ex} .

Что касается спектра ПЗ-состояний кластеров sol-solv, то следует отметить, что такие кластеры могут быть образованы только в растворе толуола. Межмолекулярное взаимодействие фуллеренов с четыреххлористым углеродом имеет характер отталкивания с положительными энергиями связи. Введение же в состав кластеров молекул толуола с потенциалом ионизации, меньшим чем у фуллеренов, существенно сдвигает энергетический спектр ПЗ-состояний в сторону меньших энергий, в среднем на 0.2 и 0.5 эВ соответственно для фуллеренов III и IV. Этот спектр для раствора IV условно представлен светло-серой полоской на рис. 6а. Сдвиг спектра энергий достаточно существен и имеет большое значение. Если представить себе, что

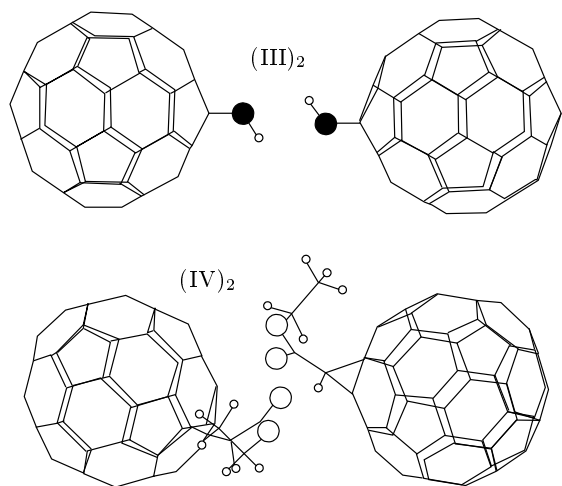


Рис. 7. Равновесные структуры кластеров $(III)_2$ и $(IV)_2$. Пояснения см. в подписи к рис. 2

кластеры sol-sol и sol-solv в растворе сосуществуют, то возникает благоприятное условие для усиления люминесценции кластеров sol-sol, налагающейся на спектр энергий ПЗ-состояний типа sol-solv, подобно тому, как наблюдаемый спектр люминесценции толуола усиливается вследствие его наложения на спектр ПЗ-состояний типа sol-sol (см. рис. 6б).

Одновременно с расчетом электронных характеристик были проведены расчеты энергий связи $E_{cpl}\{(X)_n\}$ и $E_{cpl}\{(X)_n(T)_m\}$, соответствующих образованию кластеров sol-sol и sol-solv. Расчеты выполнены для стартовых расстояний между молекулами фуллеренов более 2.5 \AA , что исключало образование сильносвязанных димеров, тримеров и т. д. [31, 32]. Результаты, приведенные в таблице, относятся к кластерам, каждый из которых является сложным комплексом с переносом заряда. Фотовозбуждение кластеров всегда сопровождается переносом электрона с одной молекулы на другую.

Как видно из таблицы, величина суммарного межмолекулярного взаимодействия между молекулами фуллерена I недостаточна для образования устойчивых кластеров sol-sol при любом взаимном расположении молекул. Энергия связи оказывается положительной, что свидетельствует о преобладающем отталкивающем взаимодействии между молекулами. В отличие от этого энергия связи пары молекул C_{60} (фуллерен II) отрицательна, что способствует образованию кластера. Увеличение размеров кластера сопровождается практическим умножением энергии пары молекул на число пар, входящих в кластер. Как уже отмечалось, образование класте-

ров C_{60} в матрице толуола было подтверждено экспериментально [21]. Взаимодействие между молекулами фуллеренов III и IV оказывается намного сильнее взаимодействия между молекулами C_{60} . Для пары молекул оно зависит от взаимного расположения присоединенных к ядру C_{60} молекулярных групп и наиболее значительно для конфигураций, равновесная структура которых показана на рис. 7. Увеличение кластеров не всегда сопровождается увеличением суммарной энергии связи, так как эта величина чувствительна к расположению молекул относительно друг друга. Вследствие стерических препятствий, обусловленных сложной структурой «носиков», молекулы фуллеренов III и IV не всегда могут располагаться на кратчайших расстояниях и образуют, таким образом, разные энергетически устойчивые конфигурации. Вследствие этого возможны наборы «изомеров» кластеров одного и того же состава, но с разными энергиями связи, чем, в частности, можно объяснить изменчивость полярной составляющей спектров поглощения растворов в повторных экспериментах. Изученные конфигурации, возможно, являются не самыми оптимальными по композиции, однако полученные результаты убедительно показывают, что энергия связи в них значительна; это свидетельствует об образовании устойчивых конфигураций. Равновесные структуры части кластеров sol-sol, исследованных в настоящей работе, представлены на рис. 8.

Как показали проведенные расчеты, конфигурации типа sol-solv, отвечающие образованию смешанных кластеров, включающих молекулы растворенного вещества и растворителя, оказываются устойчивыми только для растворов III и IV в толуоле. В таблице приведены расчетные величины энергий связи соответствующих кластеров, а на рис. 9 — равновесные конфигурации ряда исследованных структур. Включение молекул толуола в фуллереновый кластер увеличивает суммарную энергию связи. При большом сходстве в поведении фуллеренов III и IV по отношению к связыванию с толуолом между ними есть существенная разница. Первое различие заключается в том, что устойчивые кластеры $(III)_n(T)_m$ образуются не всегда. Как показывают расчеты, молекулы толуола для образования устойчивых кластеров должны находиться вне области активного взаимодействия «носиков» фуллерена III. Помещение молекулы толуола в эту область разрушает кластер, уменьшая энергию связи вплоть до изменения ее знака (см. кластер $(III)_3(T)_2$ в таблице и на рис. 9). В отличие от этого кластеры $(IV)_n(T)_m$ устойчивы при любом расположении молекул фул-

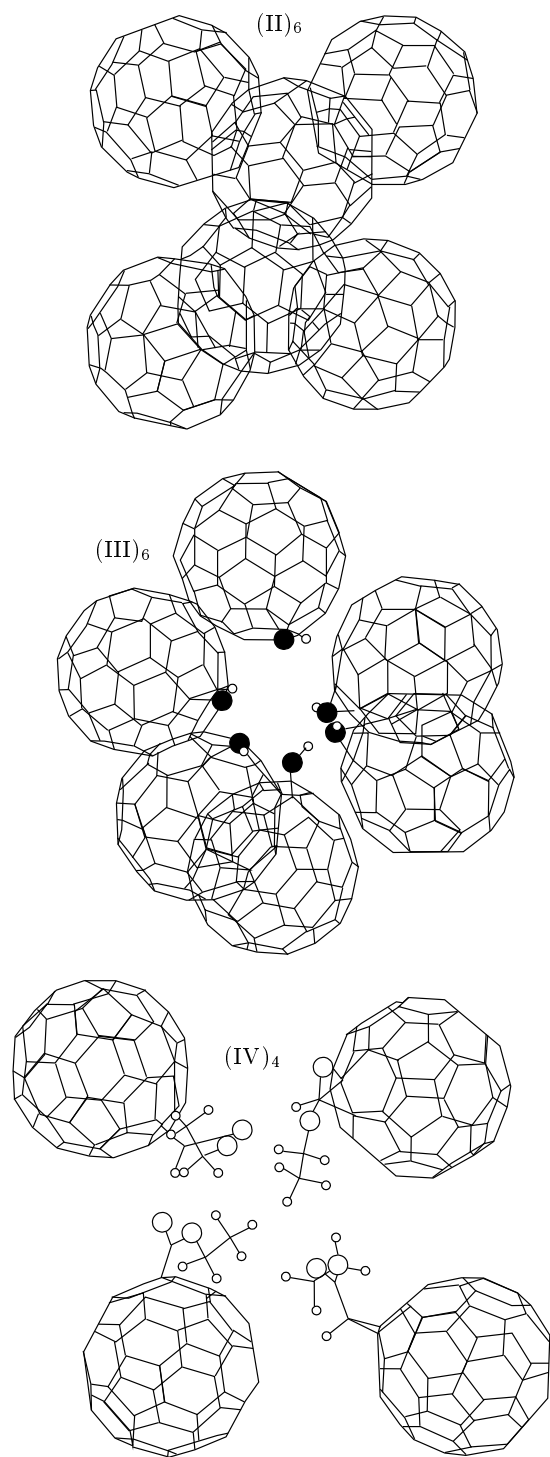


Рис. 8. Равновесные структуры кластеров $(II)_6$, $(III)_6$ и $(IV)_4$. Пояснения см. в подписи к рис. 2

лерена и толуола. Второе различие связано с изменением ширины щели $I - \epsilon$ по отношению к соответствующим кластерам фуллеренов без толуола. В случае фуллерена III это различие не превышает 0.1 эВ, в то время как для фуллерена IV оно составляет примерно 0.5 эВ.

Таким образом, анализ расчетных данных показывает, что раствор фуллерена I в толуоле представляет собой совокупность равномерно распределенных в матрице растворителя молекул фуллерена, расположенных на большом расстоянии друг от друга. Спектр примесных ПЗ-состояний этого раствора сдвинут в область больших энергий по сравнению со спектром кристалла C_{60} вследствие значительно уменьшения энергии поляризации.

В растворе II образуются достаточно устойчивые кластеры sol-sol, которые структурируют толуольную матрицу (в терминах работы [21]). В рамках сделанных выше предположений о структуре ближнего порядка можно полагать, что спектр примесных ПЗ-состояний достаточно близок к спектру ПЗ-экситонов кристалла C_{60} .

В растворах III и IV кластеры sol-sol и sol-solv сосуществуют. Несомненно, что с этим обстоятельством связана столь высокая интенсивность полярной составляющей спектра поглощения этих растворов (рис. 3). Что касается спектра примесных ПЗ-состояний, то в растворе III спектры кластеров sol-sol и sol-solv практически совпадают лишь с небольшим красным сдвигом для sol-solv ПЗ-состояний. А вот в растворе IV эти состояния разделены значительной щелью (примерно 0.5 эВ), так что спектр энергий на рис. 6a следует отнести именно к этому раствору.

7. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обобщая данные экспериментальных исследований, представленные в разд. 4, и результаты квантово-химических вычислений, можно сформулировать общие и отличительные черты спектров свечения исследованных растворов следующим образом.

Первой общей особенностью спектров излучения растворов фуллеренов в толуоле является присутствие в их спектрах голубого свечения в видимой области спектра, компонентный состав которого зависит от структуры растворенной молекулы. Наличие этого спектра характерно только для раствора, поскольку сами растворенные молекулы излучают свет в красной и близкой инфракрасной областях,

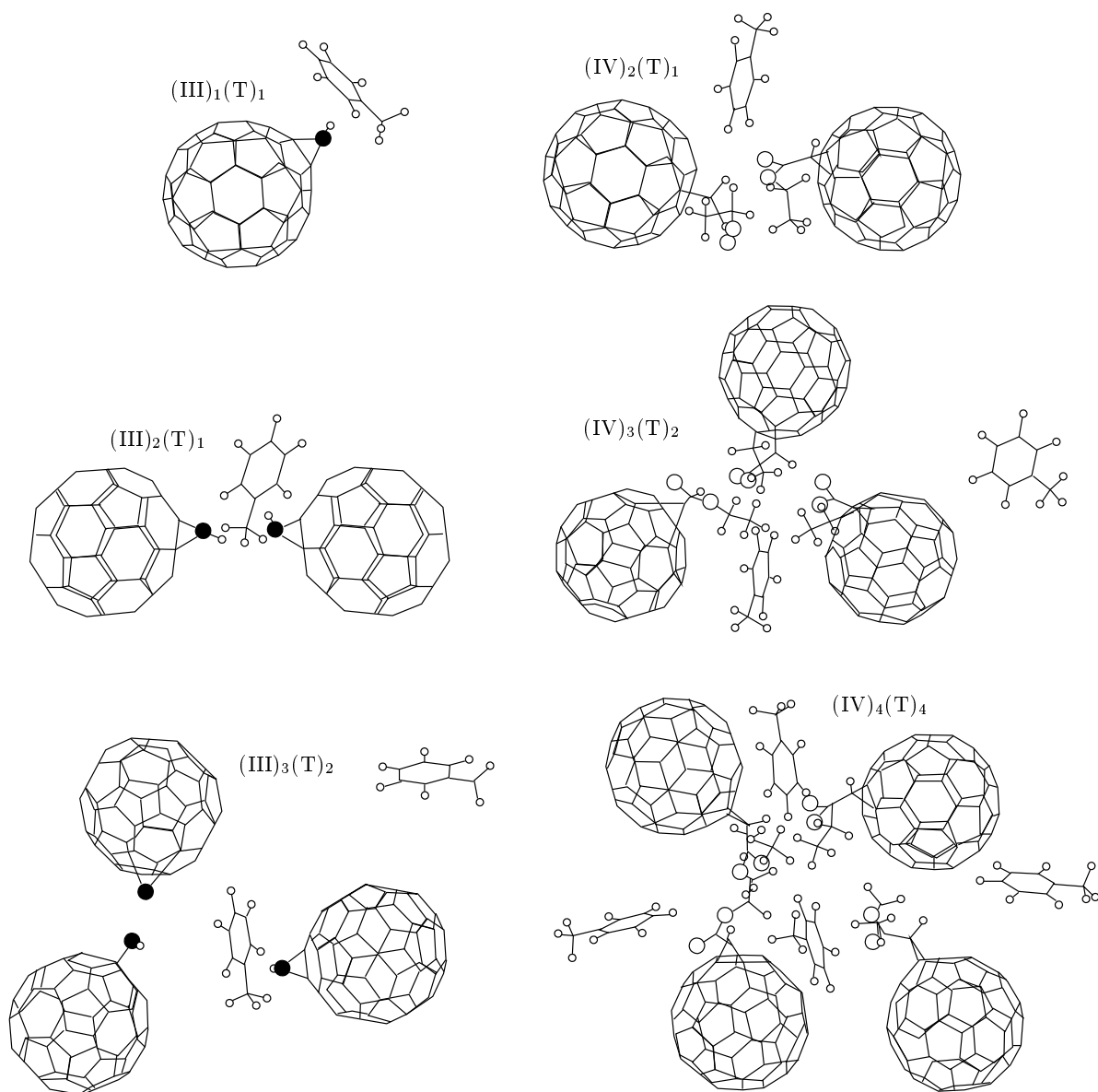


Рис. 9. Равновесные структуры кластеров $(III)_1(T)_1$, $(III)_2(T)_1$, $(III)_3(T)_2$, $(IV)_2(T)_1$, $(IV)_3(T)_2$ и $(IV)_4(T)_4$. Пояснения см. в подписи к рис. 2

а молекулы растворителя — в ультрафиолетовой области спектра.

Второй общей особенностью является зависимость интенсивности голубого спектра от эффективности кластеризации фуллеренов. Эффективность кластеризации будем характеризовать величинами энергий парного взаимодействия $E_{cpl}\{(X)_2\}$ и $E_{cpl}\{(X)_1(T)_1\}$ (см. таблицу). В отсутствие кластеризации (раствор I, энергии $E_{cpl}\{(X)_2\}$ и $E_{cpl}\{(X)_1(T)_1\}$ положительны) голубой спектр очень слаб и представляет собой

нормальное спонтанное КР толуола. В случае, когда энергия $E_{cpl}\{(X)_2\}$ отрицательна, но невелика (-0.52 ккал/моль), а $E_{cpl}\{(X)_1(T)_1\}$ положительна (раствор II), происходит кластеризация растворенных молекул типа sol-sol. Голубой спектр при этом по-прежнему представляет собой КР толуола, но с явными признаками усиления аналогично SERS. Для его обозначения используем аббревиатуру SOERS (solvent enhanced Raman scattering). Рост энергии $E_{cpl}\{(X)_2\}$ по абсолютной величине, как и изменение знака и большая абсолютная вели-

чина энергии $E_{cpl}\{(X)_1(T)_1\}$ свидетельствуют об эффективной кластеризации типа sol-sol и sol-solv (растворы III и IV). Голубой спектр становится интенсивным и двухкомпонентным. Его главными компонентами являются FERS кластеров в растворе III [11] и усиленная люминесценция кластеров sol-sol (fullerene enhanced luminescence, FEL) в растворе IV. Вторым компонентом в обоих случаях является SOERS толуола.

Третья особенность касается зависимости интенсивности голубого спектра от длины волны возбуждающего света и его усиление при изменении λ_{ex} от 514.5 до 476.5 нм. Как было показано, этот интервал λ_{ex} примыкает к красному краю спектра энергий примесных ПЗ-состояний кластеров sol-sol, возбуждение которых способствует резонансному усилению эффекта накачки.

Четвертой особенностью свечения растворов является SEL [11], зависимость интенсивности которой от эффективности кластеризации повторяет аналогичную зависимость для голубого спектра. Поскольку SEL обусловлена наложением спектра свечения толуола на спектр примесных ПЗ-состояний кластеров sol-sol, обнаруженная аналогия свидетельствует о значительном подобии соответствующих спектров энергий ПЗ-состояний во всех исследованных растворах.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возвращаясь к вопросам, связанным с применимостью теории локального усиления для объяснения перечисленных выше спектральных особенностей растворов фуллерена (см. разд. 2), представим заключительную часть настоящей статьи в виде ответов на эти вопросы.

1. Поляризуемым объектом в растворах фуллеренов являются кластеры растворенного вещества типа sol-sol и/или sol-solv. Эффективность образования кластеров зависит от энергии парного взаимодействия $E_{cpl}\{(X)_2\}$ и/или $E_{cpl}\{(X)_1(T)_1\}$. Эта величина является управляющим параметром формирования кластера, в связи с чем структура кластеров зависит от химической структуры молекулы фуллерена.

2. Спектр возбужденных состояний кластеров представляет собой сумму спектров локализованных экситонов Френкеля и локализованных ПЗ-экситонов (примесных ПЗ-состояний). Возбуждение последних ответственно за создание электронно-дырочной плазмы, поляризация которой обеспечива-

ет усиление падающей и выходящей электромагнитных волн.

3. Спектр плазменных частот, обеспечивающих резонансные условия усиления падающего и выходящего света, совпадает со спектром локализованных ПЗ-экситонов. Расположение спектра локализованных ПЗ-экситонов в видимой области спектра обуславливает появление усиленного свечения (выходящего света) именно в этой области. Обнаруженный в наших исследованиях соответствующий голубой спектр является в каждом конкретном случае различной комбинацией усиленного КП (FERS и SOERS) и усиленной люминесценции (FEL и SEL) фуллереновых кластеров и растворителя. При этом роль растворителя является определяющей для наблюдения не только SOERS и SEL, что естественно, но и FERS и FEL. В последнем случае зависимость от растворителя обусловлена наличием двух спектров локализованных ПЗ-экситонов, отвечающих кластерам sol-sol и sol-solv. Малая щель между энергиями этих состояний будет благоприятствовать проявлению FERS, в то время как большая величина энергетической щели благоприятна для FEL.

4. Перечисленные в пп. 1–3 аргументы в пользу электромагнитной природы усиления полей световых волн относятся к условиям, необходимым для наблюдения спектральных усиленных эффектов. Но без одновременного выполнения резонансных условий для локальных факторов теории, следующих из соотношения (3), они недостаточны. Как следует из упрощенной версии этого соотношения, диэлектрическая функция, подчиняющаяся условию $\text{Re}\varepsilon(\omega) \approx -2$, обеспечивает для локальных факторов L и L' условия, близкие к резонансным. Для большинства молекулярных веществ величина $\text{Re}\varepsilon(\omega)$ всегда положительна и велика. В противоположность этому, в кристалле C_{60} в интересующем нас интервале λ_{ex} в области 19436–20986 cm^{-1} величина $\text{Re}\varepsilon(\omega)$ изменяется от +3 до -5 [33]. Этот исключительный для молекулярных соединений факт дает основание надеяться на выполнение условий, по крайней мере близких к резонансным, не только для кристалла C_{60} , но и для растворов C_{60} и его производных. В действительности, причин для расстройки строгих резонансных условий много. Наиболее важными среди них представляются применение упрощенного выражения для резонанса и распространение на растворы фуллерена C_{60} и его производных данных для кристалла C_{60} . Однако тот факт, что усиление спектров растворов, достигающее максимальных значений в несколько еди-

ниц, было наблюдеено, свидетельствует о том, что резонансные условия близки к использованным при оценке. В свою очередь, выполнение резонансного условия для локальных факторов даже при условии квазирезонанса говорит о том, что наблюдаемые эффекты усиления линейных оптических эффектов свидетельствуют о предрасположении исследованных растворов к нелинейно-оптическим преобразованиям.

Настоящее исследование показало, что расположение как спектра энергий ПЗ-экситонов, локализованных на кластерах фуллеренов, так и энергетического интервала резонансных условий для локальных факторов в видимой области спектра делает матрицы с добавками фуллерена прекрасными объектами, обеспечивающими усиление нелинейно-оптических свойств в этой области спектра. Обнаружение голубого свечения может служить убедительным свидетельством применимости рассматриваемой среды к нуждам нелинейной оптики. При этом интенсивность спектра несомненно указывает на эффективность ожидаемых нелинейно-оптических применений. Вследствие этого голубой спектр может служить эмпирическим тестом, применяемым для отбора нелинейно-оптической среды с нужными свойствами. Вспомогательным тестом может быть плохая растворимость фуллерена в соответствующей матрице, что, в общем случае, благоприятствует кластеризации растворенного вещества. Помимо этих двух эмпирических тестов, можно предложить расчетный тест, основанный на определении энергии E_{cpl} парного взаимодействия типа sol-sol и sol-solv. Величина этой энергии, превышающая по абсолютной величине 0.5 ккал/моль, позволяет говорить о возможном использовании раствора в качестве эффективной нелинейно-оптической среды. Действенность применения этих критериев для определения активной нелинейно-оптической среды была проверена недавно на примере раствора фуллерена C_{70} в цианобифениле [34], представляющем собой нелинейно-оптическую среду, широко используемую для эффективных ограничителей интенсивности падающего света, дисплеев и реверсивных дифракционных элементов [35].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 07-03-00755, 07-04-01742) и Министерства образования и науки РФ (грант № 02.513.11.3382).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fullerenes and Photonics* IV, Proc. SPIE, Vol. 3142, ed. by Z. H. Kafafi, San Diego, CA, USA (1997).
2. Н. В. Каманина, Е. Ф. Шека, *Опт. и спектр.* **96**, 659 (2004).
3. N. V. Kamanina, in *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Organic Nanophotonics*, Vol. II/100 (2003), p. 177.
4. K. Hosoda, R. Tada, M. Ishikawa, and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, pt. 2, **36**, L372 (1997).
5. V. L. Broude, E. I. Rashba, and E. F. Sheka, *Spectroscopy of Molecular Excitons*, Springer, Berlin (1985).
6. S. Kazaoui, N. Minami, Y. Tanabe, H. J. Byrne, A. Eilmes, and P. Petelenz, *Phys. Rev. B* **58**, 7689 (1998).
7. B. Pac, P. Petelenz, A. Eilmes, and R. W. Munn, *J. Chem. Phys.* **109**, 7923 (1998).
8. B. Pac, P. Petelenz, P. M. Slawik, and R. W. Munn, *J. Chem. Phys.* **109**, 7932 (1998).
9. G. Orlandi and F. Negri, *Photochem. Photobiol. Sci.* **1**, 289 (2002).
10. B. S. Razbirin, A. N. Starukhin, D. K. Nelson, E. F. Sheka, and M. Prato, *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 2787 (2007).
11. B. S. Razbirin, E. F. Sheka, A. N. Starukhin, D. K. Nelson, P. A. Troshin, and R. N. Lyubovskaya, *Письма в ЖЭТФ* **87**, 159 (2008).
12. J. P. Heritage and A. M. Glass, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, ed. by R. K. Chang and F. E. Furtak, Plenum Press, New York and London (1982), p. 391.
13. H. Metiu, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, ed. by R. K. Chang and F. E. Furtak, Plenum Press, New York and London (1982), p. 1.
14. *Surface Enhanced Raman Scattering*, ed. by R. K. Chang and F. E. Furtak, Plenum Press, New York and London (1982).
15. S. Lal, N. K. Grady, J. Kundu, C. S. Levin, J. B. Lassiter, and N. J. Halas, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 898 (2008).
16. B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, and G. Ertl, *Single Mol.* **5**, 285 (2002).
17. G. Ritchie and C. Y. Chen, in *Surface Enhanced Raman Scattering*, ed. by R. K. Chang and F. E. Furtak, Plenum Press, New York and London (1982), p. 361.

18. J. I. Gersten and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **73**, 3023 (1980).
19. J. S. Ahn, K. Suzuki, Y. Iwasa, N. Otsuka, and T. Mitani, *Proc. SPIE* **3142**, 196 (1997).
20. K. Suzuki, J. S. Ahn, T. Ozaki, K. Morii, Y. Iwasa, N. Otsuka, and T. Mitani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **314**, 221 (1998).
21. B. M. Ginzburg and S. Tuichiev, *J. Macromol. Sci. B* **44**, 1 (2005).
22. L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **74**, 5737 (1981).
23. M. Prato and M. Magini, *Ac. Chem. Res.* **31**, 519 (1998).
24. J. Averdung, H. Luftmann, H. Mattay, K.-U. Claus, and W. Abraham, *Tetrahedron Lett.* **36**, 2957 (1995).
25. Y. Wang, J. Cao, D. Schuster, and S. R. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **36**, 6843 (1995).
26. B. S. Razbirin, E. F. Sheka, E. A. Nikitina, A. N. Starukhin, D. K. Nelson, P. A. Troshin, and R. N. Lyubovskaya, in *8th Biennial Int. Workshop «Fullerene and Atomic Clusters» — IWFAС2007*, St. Petersburg (2007), p. 121.
27. Б. С. Разбирин, Е. Ф. Шека, А. Н. Старухин, Д. К. Нельсон, М. Ю. Дегунов, П. А. Трошин, Р. Н. Любовская, *ФТТ* **51**, 1238 (2009).
28. Y. Kanda and H. Sponer, *J. Chem. Phys.* **28**, 798 (1958).
29. Д. В. Конарев, Р. Н. Любовская, *Успехи химии* **68**, 23 (1999).
30. А. Eilmes and В. Ракк, частное сообщение (2007).
31. E. F. Sheka, *Int. J. Quant. Chem.* **100**, 388 (2004).
32. E. F. Sheka, *Chem. Phys. Lett.* **438**, 119 (2007).
33. W. Y. Ching, M.-Zh. Huang, Y.-N. Xu, W. G. Harter, and F. T. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2045 (1991).
34. E. F. Sheka, B. S. Razbirin, A. N. Starukhin, D. K. Nelson, R. N. Lyubovskaya, P. A. Troshin, and N. V. Kamaniina, arXiv:0901.3728v1.
35. Н. В. Каманина, *УФН* **175**, 445 (2005).