

C₆₀三阶微商吸收光谱分析*

赵明山 代作晓 李 艺 李国华

(曲阜师范大学激光研究所, 山东 273165)

罗 莹 王若桢

(北京师范大学物理系, 北京 100875)

摘 要 利用三阶微商吸收光谱观测到了紫外-可见区 C₆₀更为丰富的吸收跃迁结构, 基于洛伦兹线型假设, 实验上拟合确定了相应的跃迁能量和寿命加宽参数, 并对跃迁结构进行了初步指认, 给出了部分振动模的频率。与常规吸收光谱比较, 表明了三阶微商光谱是分析 C₆₀等原子团簇光物理特性的有效手段。

关键词 C₆₀, 紫外-可见吸收光谱, 三阶微商光谱, 光学跃迁。

1 引 言

关于 C₆₀的常规吸收光谱研究已有大量报道^[1-3], 人们利用不同条件下的吸收光谱, 观测到了 C₆₀在紫外-可见区丰富的吸收峰结构, 获得了许多吸收跃迁信息。然而由于吸收光谱结构的严重重叠, 某些吸收峰的分辨和定位较为困难, 尤其是对一些吸收峰为微弱的“肩台”结构的吸收跃迁的中心波长(或频率)的确定更难以获得较高精度。微商光谱尤其是三阶微商光谱具有结构局域性强、分辨率高等特点, 多年来在物质组分分析和浓度测定等方面得到了广泛应用^[4, 5]。本文报道利用三阶微商吸收光谱对 C₆₀在紫外-可见区吸收跃迁的观测结果, 给出了较现有报道结果更为丰富的吸收跃迁结构, 确定了相应的跃迁能量和寿命加宽参数, 指认了可见区部分光谱结构, 并得到了 C₆₀分子的部分振动模频率。

2 实验结果

实验所用样品为由北京大学化学系制备的高纯 C₆₀(99.9%)的甲苯溶液, 采用饱和溶液逐倍稀释方法, 获得不同浓度的 C₆₀甲苯溶液样品。测量采用日本岛津 UV-3101 型分光光度计, 实验获得了十种不同浓度 C₆₀甲苯溶液的常规吸收光谱和相应的三阶微商吸收光谱, 光谱结构完全一致, 图 1 给出了典型常规吸收光谱和三阶微商吸收光谱。由图中结果可看出, 常规吸收光谱与目前文献^[1-3, 6]报道一致, 三阶微商光谱与常规吸收光谱相比, 表现出更锐利、更明显和更丰富的光谱结构, 不同浓度、多次测量结果完全一致。

* 山东省青年科学基金资助课题。

收稿日期: 1996-12-02; 收到修改稿日期: 1997-01-29

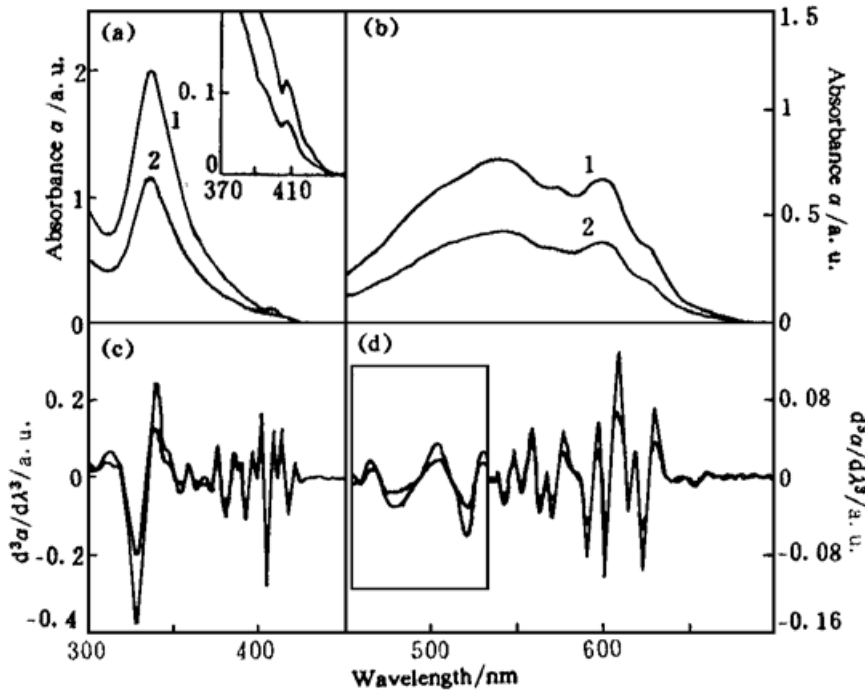


Fig. 1 (a) Absorption spectra between 300 and 450 nm of dilute C_{60} in toluene at two different concentrations (1: 1/64 and 2: 1/128 concentration of saturated solution). The insert is the spectra of the same samples between 370 and 440 nm with 10 amplification. (b) Absorption spectra between 450 and 700 nm of the same samples at $64\times$ concentration. (c), (d) Third-order derivative absorption spectra corresponding to the spectra in (a) and (b), respectively

700~ 585 nm 区, 吸收光谱出现一个宽包峰(两交叠峰)和一个“肩台”结构, 而三阶微商吸收光谱显示出 5 组清晰的光谱结构; 585~ 450 nm 区, 对应吸收光谱为一弱包峰和一较宽的吸收包峰, 三阶微商谱则显示出 9 组明显可辨的吸收跃迁结构; 450~ 300 nm 区, 吸收光谱仅可看到 2 个吸收峰和 3 个“肩台”结构, 而三阶微商谱则给出 10 个以上的吸收跃迁结构。因此, 由三阶微商吸收光谱可获得较之常规吸收光谱更丰富、更准确的吸收跃迁信息。

3 分 析

根据光与物质相互作用理论, C_{60} 吸收光谱具有洛伦兹线型, 吸收系数与光子频率的关系为^[7]:

$$\alpha = \frac{\Delta\omega/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Delta\omega/2)^2} \quad (1)$$

式中, ω_0 为吸收谱线中心频率, $\Delta\omega$ 为谱线半高宽。若变换成光波长, 则可写成:

$$\alpha = \frac{1}{2\pi^2c} \frac{\Delta\lambda/2}{(1 - \lambda_0/\lambda)^2 + (\Delta\lambda/2\lambda_0)^2} \quad (2)$$

上式对波长 λ 求三阶微商, 则得三阶微商吸收光谱线型结构为:

$$\frac{d^3\alpha}{d^3\lambda} = \frac{6}{\pi^2c} \left\{ \frac{\lambda_0\beta(2\lambda_0 - \lambda)}{\lambda[(\lambda - \lambda_0)^2 + (\lambda\beta/\lambda_0)^2]^2} + \frac{\lambda_0^2\beta(10\lambda\lambda_0 - 4\lambda^2 - 6\lambda_0^2)}{\lambda[(\lambda - \lambda_0)^2 + (\lambda\beta/\lambda_0)^2]^3} - \frac{4\lambda_0^3\beta(\lambda - \lambda_0)^3}{\lambda[(\lambda - \lambda_0)^2 + (\lambda\beta/\lambda_0)^2]^4} \right\} \quad (3)$$

λ_0 为吸收跃迁的中心波长, $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$, $\beta = \Delta\lambda/2 = (\lambda_0^2/2\pi c) (\Delta\omega/2)$ 。

(3) 式表明, 中心波长为 λ_0 的吸收跃迁的三阶微商光谱线型为包括一对近似对称的锐利

正、负峰结构, 峰半高宽约为相应常规吸收峰宽的 1/4, 两峰间零点位置对应跃迁中心波长 λ_0 , 如图 2 所示。显然, 较之常规吸收光谱, 三阶微商光谱结构局域性更强, 谱线更锐利, 由其确定吸收跃迁能量, 特别是利用计算机曲线拟合分析光谱交叠的吸收跃迁, 可获得更高的精度和更强的分辨力。为此, 利用(3) 式进行曲线拟合, 结果如图 3 和图 4 所示, 拟合曲线与实验显示出良好的一致性。拟合确定的各光谱结构所对应的吸收跃迁中心波长 λ_0 和跃迁能量 E 及相应的加宽参数 Γ [$\Gamma = (hc/\lambda_0^2) \Delta\lambda$], 由表 1 列出。作为比较, 表中还列出了目前文献报道的常规吸收光谱和本实验中的吸收谱结果。

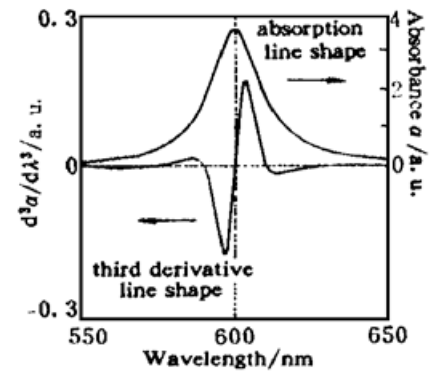


Fig. 2 Comparison of absorption spectrum and third-order derivative absorption spectrum of a transition at 600 nm with Lorentzian line shape

Table 1. Experimental results of λ_0 , E and Γ

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
3rd derivative abs. spectro.	λ_0 /nm	657.5	626.0	615.5	604.0	593.6	578.8	572.9	565.4	554.5	546.0	538.0	528.5	495.0	462.5		
	E /eV	1.866	1.981	2.015	2.053	2.089	2.142	2.164	2.193	2.236	2.271	2.305	2.346	2.505	2.681		
	Γ /meV	51	66	56	76	62	37	66	58	76	70	47	177	379	179		
peak wavelen. values of abs. spectro. /nm			625.0		601.0	594.0		571.0				~ 541.0	~ 528.5	~ 495.0			
			625		600			570				540		500			
			621		598	591		568						492			
							596					535		538			
(continued)																	
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	source					
419.4	412.4	407.6	400.2	395.0	389.3	383.1	374.0	368.0	356.2	345.5	334.8	our experiments					
2.957	3.007	3.042	3.098	3.139	3.185	3.237	3.316	3.369	3.481	3.589	3.704						
80	86	87	93	106	110	165	102	188	161	234	332	our experiments					
419.5		407		395.0		380.0					335.0						
		404									329					ref[1] (700~ 400 nm solvent toluene	
											328					400~ 200 nm solvent n-hexane)	
	408	404		396	391		377	365			328					ref[2] (solvent n-hexane)	
											334	ref[3] (solvent toluene)					
		407									335.5	ref[6] (solvent toluene)					

上述结果表明, 在紫外- 可见区, 常规吸收光谱能够观测到的吸收跃迁峰与三阶微商吸收光谱观测结果基本一致, 但三阶微商光谱确定出了更准确、更精细的吸收跃迁, 同时还可给出相应跃迁的加宽参数 Γ 。在 635~ 610 nm 区, 吸收谱给出的 625 nm 附近的“肩台”结构, 三阶微商谱显示实际存在 626.0 nm 和 615.5 nm 处两个吸收跃迁; 在 610~ 580 nm 区, 吸收谱给出的 601 nm、594 nm 交叠包峰, 三阶谱显示两组明显分离的位于 604.0 nm 和 593.6 nm 的吸收跃迁结构; 580~ 560 nm 区的 571 nm 弱吸收包峰, 三阶微商谱表明包括极弱的 578.8 nm 处的跃迁和 572.9 nm、565.4 nm 吸收跃迁; 而 560~ 450 nm 光谱区, 吸收谱显示

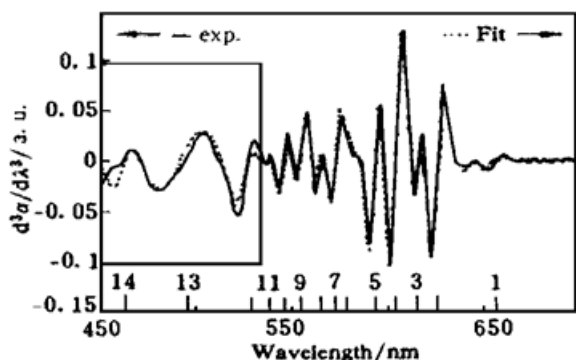


Fig. 3 Fit of experimental data with Lorentzian line shapes between 450 and 700 nm. Experiment, solid; fit, dots. The short lines indicate positions of the transitions

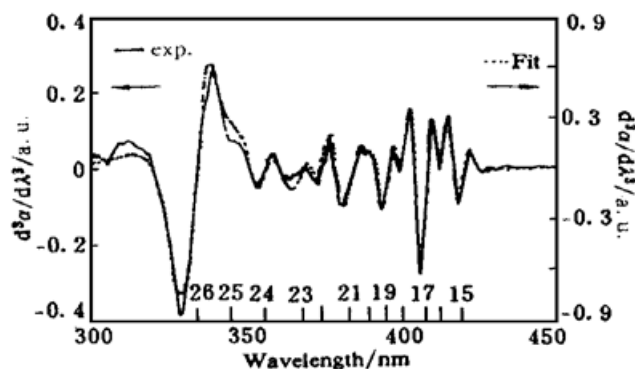


Fig. 4 Fit of experimental data with Lorentzian line shapes between 300 and 450 nm. Experiment, solid; fit, dot. The short lines indicate positions of the transitions

的宽吸收带, 三阶微商谱显示 554.5、546.0、538.0、528.5、495.0 nm 等多个吸收跃迁。常规吸收谱中所观测到的 407 nm 小尖峰对应三阶谱中 407.6 nm 跃迁结构, 并伴有 419.4 nm、412.4 nm 两组吸收跃迁; 三阶谱中对应吸收谱第一主极大吸收峰 335.0 nm 为 334.8 nm 的微商谱结构, 同时微商谱给出 400.2 nm、395.0 nm、389.3 nm、383.1 nm、374.0 nm、368.0 nm、356.2 nm、345.5 nm 吸收跃迁, 而这些吸收跃迁在吸收谱中仅可观察到部分非常微弱的“肩台”结构(395 nm、380 nm)。另外, 三阶微商谱在 657.5 nm 处还观测到一明显的吸收跃迁, 此结构应对应起始吸收边, 而通常报道的吸收边始于 635 nm。总之, 上述实验结果显示, C₆₀的紫外-可见区吸收跃迁具有比目前报道所给出的结果更为丰富的精细结构。

需要指出的是, 由于溶剂对 C₆₀的吸收具有一定影响, 本文结果与文献报道的相应吸收跃迁结果存在微小差别, 但吸收跃迁的基本特征是相同的。

理论研究表明^[8, 9], C₆₀分子在费米能级附近, 电子能级结构及相应的分子轨道对称性如图 5 所示。 h_u 对应于最高被填充分子轨道(HOMO), t_{1u} 对应于最低未被填充分子轨道(LUMO), 能级间隔约为 2.2 eV^[9](文献[8]则给出约 2.04 eV)。对于 C₆₀分子, 最高被填充分子轨道是被完全填满的, 所以 C₆₀分子的基态为 A_g 。最低的单电子激发组态为 $(h_u)^0(t_{1u})^1$, 即 h_u (最高被填充分子轨道) 轨道上的一个电子激发到 t_{1u} (最低未被填充分子轨道) 轨道, 此激发态由四个简并的电子态 T_{1g} 、 T_{2g} 、 G_g 、 H_g 组成。第二单电子激发组态为 $(h_u)^0(t_{1g})^1$, 即 h_u 轨道上的一个电子进入 t_{1g} 轨道, 此激发态由四个简并的电子态 T_{1u} 、 T_{2u} 、 G_u 、 H_u 组成。因此, 由电子基态 A_g 到第一激发态的跃迁是电偶极禁戒的, 即电子由最高被填充分子轨道向最低未被填充分子轨道的跃迁被禁戒, 而基态 A_g 到第二激发态的跃迁则是允许的, 即电子从 h_u (最高被填充分子轨道) 轨道可以吸收一个光子跃迁到 t_{1g} 轨道。另外, 电子由轨道 $h_g \rightarrow t_{1u}$ 跃迁和轨道 $h_u \rightarrow h_g$ 跃迁也是电偶极允许跃迁^[9]。

上述对于禁戒的最高被填充分子轨道向最低未被填充分子轨道跃迁分析未考虑分子的电子-振动耦合效应^[10]。实际上, 在多原子分子中振动能够扭曲分子的形状, 从而改变分子的电子波函数的对称性类型, 因此考虑了电子-振动耦合后, 上述禁戒跃迁则可能变为允许的。理论分析表明, C₆₀分子存在两个 a_g 振动模, 四个三重简并的 t_{1u} 振动模及 h_g 模^[8]等。 a_g 振动具有全对称性, 不改变电子波函数的对称类型, 即对电子-振动对称性不起作用, 在讨论电子跃迁选择定则变化时, 无需考虑。 t_{1u} 和 h_g 振动为非全对称振动, 可导致电子波函数对称性的变

化。具体计算知, t_{1u} 振动与基态耦合的电子-振动波函数具有 T_{1u} 对称性, a_g 和 h_g 振动与第一激发态的耦合所得的电子-振动波函数的对称性类型包括 H_g 等, 而 $T_{1u} \rightarrow H_g$ 跃迁是允许的, 因此考虑到电子-振动耦合效应后, C₆₀ 分子最高被填充分子轨道向最低未被填充分子轨道的跃迁确如预计变为允许的。通常这种跃迁由于振动引起的波函数的变化不大, 其强度一般较弱。实验观测到的位于可见区的弱吸收带[图 1(b)]正是源于上述跃迁。据此分析可认为该吸收带的一系列光谱结构分别对应于无振动的基态和具有一个 t_{1u} 振动量子 ν_1 的分子电子基态向第一激发态的 $h_g(\nu_2)$ 和 $a_g(\nu_3)$ 振动各能级的跃迁, 具体跃迁图如图 6 所示。其中跃迁序号与表 1 的序号一致。由跃迁图可知, 该类跃迁中应存在若干个等间隔的光谱跃迁系列: 间隔为 $h\nu_1$ 的跃迁 3 与跃迁 2、跃迁 5 与 4、跃迁 8 与 7、跃迁 10 与 9; 间隔为 $h\nu_2$ 的跃迁 2 与跃迁 1、跃迁 6 与 3、跃迁 7 与 4; 间隔为 $h\nu_3$ 的跃迁 4 与 1、跃迁 9 与 4、跃迁 10 与 5、等等。而由表 1 知, 实验上观测得的各相应跃迁间隔确呈等间隔系列, 见表 2。理论预计与实验结果一致。表明

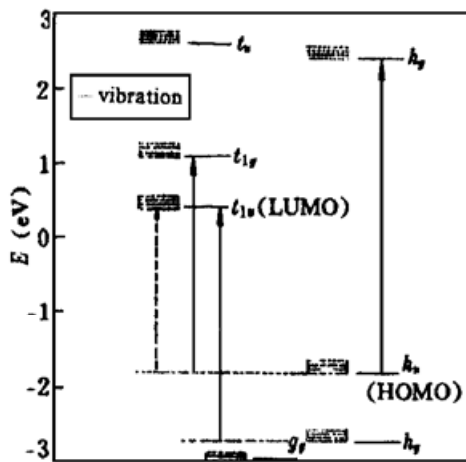


Fig. 5 Energy-level spectrum near the Fermi level of a C₆₀ cluster. Allowed transitions between states are shown by arrows

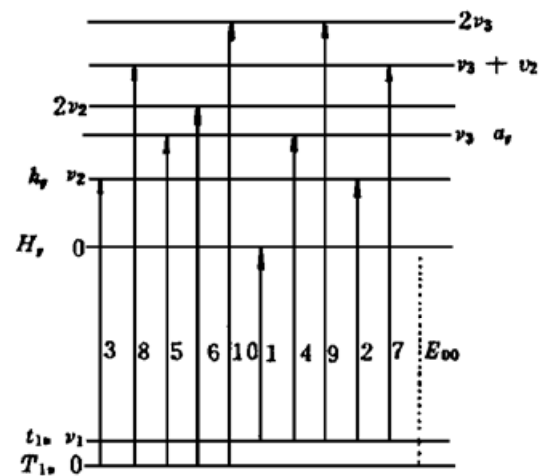


Fig. 6 Assignment of the transitions in visible region

Table 2. Comparison between theory and experiment for the energy spacings of different transitions

pair of transitions	energy spacing $\Delta E_{\text{theo}}/\text{meV}$	energy spacing $\Delta E_{\text{exp}}/\text{meV}$	average of $\Delta E_{\text{exp}}/\text{meV}$
3- 2	$h\nu_1$	34	34
5- 4		36	
8- 7		29	
10- 9		35	
2- 1	$h\nu_2$	115	117
6- 3		127	
7- 4		111	
10- 5	$h\nu_3$	187	184
4- 1		183	
9- 4		182	
4- 2	$h\nu_3 - h\nu_2$	72	74
5- 3		74	
9- 7		72	
10- 8		78	

上述对所测光谱跃迁的指认分析是正确的。由此可得出 C_{60} 分子的三个振动模频分别为 $\nu_1 = 270 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_2 = 943 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_3 = 1483 \text{ cm}^{-1}$ 。与文献[11]报道的 20 K 低温下固体 C_{60} 的振动模频率 240 cm^{-1} 、 740 cm^{-1} 、 1420 cm^{-1} 及拉曼光谱观测到的具有 g 宇称的非完全对称性振动 773 cm^{-1} 和完全对称性振动 (a_g) 1469 cm^{-1} 结果相符。这里给出的 ν_2 的偏差相对较大, 是由于实验上跃迁 6 较弱, 该结构曲线拟合不理想, 给出的跃迁能量误差较大, 表 2 中跃迁 6 与 3 的间隔偏大所致。

实验中未观察到由无振动的电子基态向无振动的电子激发态的跃迁 E_{00} , 这可能是由于上、下态的势能曲线的极小值存在偏离, 两态波函数重叠较小, 从而由于弗兰克-康登 (Frank-Condon) 原理^[10]的限制, 使得两态间的跃迁观察不到或很弱。这种现象在其它多原子分子光谱中也经常出现。

上面仅分析指认了可见区的部分光谱结构, 540 nm~ 430 nm 区的光谱由于其它高频模或高阶泛频的参与, 使得振动能级较密, 光谱重叠严重, 难以分辨, (拟合也仅给出几个宽带, 误差较大), 故不作讨论。

需要指出的是, 上述振动的分析中仅考虑了 a_g 、 h_g 振动与第一激发态和 t_{1u} 振动与基态耦合的情况。实际上, 还存在 a_g 、 h_g 等振动与基态的耦合及 t_{1u} 等振动与激发态耦合的可能, 这些耦合方式也可能使最高被填充分子轨道 t_m 最低未被填充分子轨道跃迁成为允许跃迁, 限于篇幅, 更详细的分析从略。

300~ 450 nm 间的第一主极大吸收(334.8 nm)和 407 nm 处的吸收带由 C_{60} 能级结构可知, 分别对应于 $h_g \rightarrow t_{1u}$ 和 $h_u \rightarrow t_{1g}$ 跃迁^[9, 12], 其附近的精细结构亦是相应的振动结构, 按与上述类似的方法, 可对其进行详细的指认分析。

结 论 由于三阶微商吸收光谱强烈地抑制了光谱背景, 其光谱结构局域性强, 分辨率高, 在实验上用其观测到了 C_{60} 在紫外-可见区较之现有报道更为丰富的吸收跃迁, 基于洛伦兹线型假设, 准确地给出了相应跃迁的中心波长(或能量)和加宽参数, 结果表明 C_{60} 分子在 300~ 700 nm 间吸收跃迁存在极为丰富的可分辨精细结构。根据分子光谱学理论, 对部分光谱结构进行了分析指认, 得到了频率分别为 270 cm^{-1} (t_{1u})、 943 cm^{-1} (h_g) 和 1483 cm^{-1} (a_g) 的 C_{60} 分子的振动模。上述结果表明三阶微商吸收光谱是研究原子团簇光学跃迁的有效手段。

本工作得到了北京大学物理系龚旗煌博士、北京大学化学系周锡煌老师的大力支持和帮助, 同时也得到了曲阜师范大学化学系步宇翔教授、郁章玉教授、张洪林教授的帮助, 作者在此一并表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, Preparation and UV/visible spectra of fullerenes C_{60} and C_{70} . *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **177**(4, 5): 394~ 398
- [2] Henry Ajie, Marcos M. Alvarez, J. A. Samir *et al.*, Characterization of the soluble all-carbon molecules C_{60} and C_{70} . *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**(24): 8630~ 8633
- [3] D. Neher, G. I. Slegeman, F. A. Tinker *et al.*, Nonlinear optical response of C_{60} and C_{70} . *Opt. Lett.*, 1992, **17**(21): 1491~ 1493

- [4] Jinghe Yang, Naixing Wang, Yingjie Wang *et al.*, Study of the absorption spectra of 4f electron transitions of the neodymium and erbium complexes with diphacinone and Triton X-100 and its analytical application. *Spectrochimica Acta*, Part A (Molecular Spectroscopy), 1995, **51A**(2) : 177~ 183
- [5] Jeffrey W. Hall, Brian McNeil, Malcolm J. Rollins *et al.*, Near-infrared spectroscopic determination of acetate, ammonium, biomass, and glycerol in an industrial escherichia coli fermentation. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(1) : 102~ 108
- [6] 骆初平, 甘良兵, 周永芬等, 利用紫外-可见吸收光谱同时定量分析 C₆₀和 C₇₀. 北京大学学报(自然科学版), 1995, **31**(4) : 432~ 438
- [7] R. Loudon 著, 于良等译, 光的量子理论, 第一版, 北京, 高等教育出版社, 1992 : 69
- [8] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, Electronic Structure and Bonding in Icosahedral C₆₀. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **125**(5, 6) : 459~ 464
- [9] G. F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tomanek *et al.*, Collective plasmon excitations in C₆₀ clusters. *Phy. Rev. Lett.*, 1991, **67**(19) : 2690~ 2693
- [10] J. I. 斯坦菲尔德著, 李铁津等译, 分子和辐射(近代分子光谱学导论). 北京, 科学出版社, 1983 : 138~ 140
- [11] Christian Reber, Lawrence Yee, John McKiernan *et al.*, Luminescence and absorption spectra of C₆₀ films. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**(6) : 2127~ 2129
- [12] M. K. Kelly, P. Etchegoin, D. Fuchs *et al.*, Optical transitions of C₆₀ films in the visible and ultraviolet from spectroscopic ellipsometry. *Phy. Rev. (B)*, 1992, **46**(8) : 4963~ 4968

Third-Order Derivative Absorption Spectra of C₆₀

Zhao Mingshan Dai Zuoxiao Li Yi Li Guohua
(Laser Research Institute, Qufu Normal University, Shandong 273165)
Luo Ying Wang Ruozhen
(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)
(Received 2 December 1996; revised 29 January 1997)

Abstract More detailed absorption transitions of C₆₀ in the UV/visible region are observed from the third-order derivative absorption spectra. The spectra are fitted with Lorentzian line shapes, and the transition energies and broadening parameters are determined. The assignment of the transitions in visible region is discussed, and some vibronic modes are given. In comparison with normal absorption spectrum technique, the third-order derivative absorption technique has been shown an effective method for the study of optical and physical characteristics of atom-clusters such as C₆₀.

Key words C₆₀, UV/visible absorption spectrum, third-order derivative absorption spectrum, optical transition.