

利用三阶微商吸收光谱确定 C_{60} 分子能隙^{*}

赵明山 代作晓 李 艺 李国华

(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

步宇翔 郁章玉

(曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165)

(1997 年 3 月 5 日收到)

利用三阶微商吸收光谱观测到可见区 C_{60} 分子电子光谱中丰富的振动光谱结构. 通过对
此类电子-振动跃迁的指认分析, 给出了 C_{60} 分子部分振动模频率, 确定了 C_{60} 分子能隙.

PACC: 3350; 7125; 0765

1 引 言

能隙是表征 C_{60} 分子电子态结构的重要参数之一. 实验上准确地测定能隙的大小, 不仅可给 C_{60} 分子电子态结构的理论计算提供可靠的实验数据, 而且对于 C_{60} 分子光电及光物理特性研究也具有重要意义. 目前, C_{60} 分子的能隙参数多由吸收光谱或光电发射谱^[1]等给出. 然而, 由于 C_{60} 分子的最高充填分子轨道—最低未充填分子轨道(HOMO—LUMO)间跃迁禁戒, 吸收光谱伴有复杂的振动结构, 直接由吸收光谱的吸收边确定的能隙存在较大误差. 另外, 光电发射谱由于自身分辨率的限制, 也未能给出较高精度的结果. 本文利用三阶微商吸收光谱, 通过对可见区 C_{60} 分子电子光谱中电子-振动光谱跃迁的观测和指认分析, 准确地定出了 C_{60} 分子能隙.

2 实验结果

实验所用样品为北京大学化学系制备的高纯 C_{60} (99.9%) 的正己烷溶液, 采用饱和溶液逐倍稀释方法, 获得不同浓度的 C_{60} 正己烷溶液样品. 测量采用日本岛津 UV-3101 型分光光度计. 实验获得了 6 种不同浓度 C_{60} 正己烷溶液的常规吸收光谱和相应的三阶微商吸收光谱, 多次测量光谱结构完全一致. 图 1 给出了可见区 C_{60} 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, 常规吸收光谱与文献[2]报道的一致, 三阶微商光谱与常规吸收光谱相比, 结构局域性强且具零背景, 表现出更丰富的光谱结构及更高的光谱分辨率和灵敏度.

650—450 nm 可见区, 对应常规吸收光谱给出的弱吸收带, 三阶微商光谱显示出一系

^{*} 山东省青年科学基金资助的课题.

列分立可辨的光谱结构,表明该吸收带包括多个吸收跃迁.采用洛伦兹线型对三阶微商光谱进行曲线拟合,则可定出上述的跃迁能量.根据光与物质相互作用理论,吸收系数与光

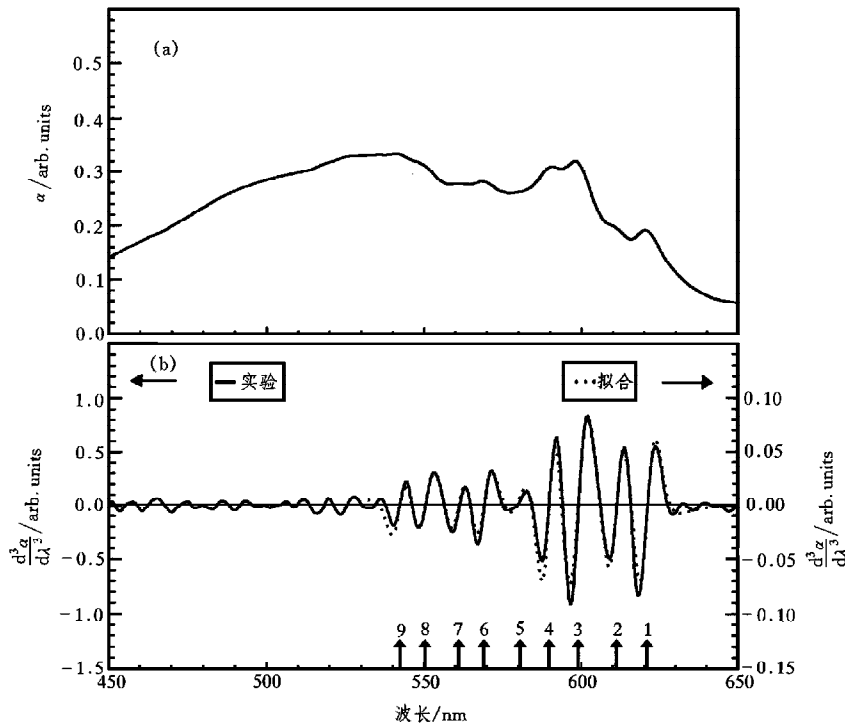


图 1 C₆₀正己烷溶液在 650—450 nm 区间的常规吸收光谱(a)和相应区域的三阶微商吸收光谱(b) 实线为实验曲线,虚线为拟合曲线.下方箭头指示了跃迁位置

子频率的洛伦兹线型关系^[3]为

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

其中 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

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

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

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

其中 λ_0 为吸收跃迁的中心波长, $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}$, $\beta = \frac{\Delta\lambda}{2} = \frac{\lambda_0^2 \Delta\omega}{2\pi c \lambda_0}$.

利用(3)式对三阶微商吸收光谱进行曲线拟合(结果如图 1 中虚线所示),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 , 在表 1 中列出. 作为比较, 表中还列出了文献报道的及本实验的常规吸收光谱结果. 由表中结果可看出, 本实验的常规吸收光谱结果与文献报道的一致; 常规吸收光谱能够准确确定的跃迁结构, 三阶微商光谱给出相同的结果; 常规吸收光谱难以分辨和确定的跃迁, 三阶微商光谱亦可给出确定的跃迁能量. 表明三阶微商光谱确定的各跃迁能量是准确可靠的.

表 1 各不同跃迁的中心波长 λ_0 和跃迁能量 E 的实验值

跃迁序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	数据来源	
三阶微商谱	E/eV	1.996	2.029	2.070	2.103	2.136	2.179	2.210	2.254	2.287	本实验
	λ_0/nm	621.0	611.2	599.0	589.7	580.5	569.0	561.0	550.5	542.2	
常规吸收光谱 (峰值波长/nm)		620.5		597.5	590		568.5			541	本实验
		621		598	591		568				文献[2]

3 跃迁分析

理论研究表明^[4,5], C_{60} 分子在费密能级附近, 电子能级结构及相应的分子轨道对称性如图 2 所示. h_u 对应于 HOMO, t_{1u} 对应于 LUMO. 对于 C_{60} 分子, HOMO 是被完全填满的, 所以 C_{60} 分子的基态为 A_g . 最低的单电子激发组态为 $(h_u)^9(t_{1u})^1$, 即 h_u 轨道 (HUMO) 上的一个电子激发到 t_{1u} 轨道 (LUMO), 此激发态由 4 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 $(h_u)^9(t_{1g})^1$, 即 h_u 轨道上的一个电子进入 t_{1g} 轨道, 此激发态由 4 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 HOMO $\rightarrow$ LUMO 的跃迁禁戒, 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 轨道 (HOMO) 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^[5].

上述对于禁戒的 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁分析未考虑分子的电子-振动耦合效应^[6]. 实际上, 在多原子分子中振动能够扭歪分子的形状, 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, C_{60} 分子存在两个 a_g 振动模, 4 个三重简并的 t_{1u} 振动模及 h_g 模^[4]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. 通过具体计算知, 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, C_{60} 分子 HOMO $\rightarrow$ LUMO 的跃迁变为允许的. 通常这种跃迁由于振动引起的波函数变化不大, 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(a)) 正是源于上述跃迁. 据此分析, 我们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 3 所示. 其中跃迁序号与表 1 的序号一致. 由跃迁图可知, 该系列跃迁明显的特征是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 2 与跃迁 1, 跃迁 4 与跃迁 3, 跃迁 7 与跃迁 6, 跃迁 9 与跃迁 8; 间隔为 $h\nu_2$ 的跃迁 5 与跃迁 2, 跃迁 6 与跃迁 3, 跃迁 7 与跃迁 4; 间隔为 $h\nu_3$ 的跃迁 7 与跃迁 2, 跃迁 8 与跃迁 3, 跃迁 9 与跃迁 4, 等等. 由表 1 的实验数据计算知, 实验观测到的各相应跃迁间隔确实与预期的一样, 呈等间隔系列, 且所有跃迁间能差均匹配, 见表 2. 理论预期与实验结果一致, 表明上述对所测光谱跃迁的指认分析是正确的. 由此可得出 C₆₀ 分子的三个振动模频率分别为 $\nu_1 = 262\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 867\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1476\text{ cm}^{-1}$. 与文献[7]报道的 20 K 低温下固体 C₆₀ 的振动模频率 240, 740, 1420 cm^{-1} 及喇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, 模频率大小的不同则反映了溶液与固体的差异.

表 2 不同跃迁能量间隔的理论预期与实验结果比较

相关跃迁	跃迁能量差 $\Delta E_{\text{理论}}/\text{meV}$	跃迁能量差 $\Delta E_{\text{实验}}/\text{meV}$	平均值 $\overline{\Delta E_{\text{实验}}}/\text{meV}$
跃迁 2—跃迁 1 跃迁 4—跃迁 3 跃迁 7—跃迁 6 跃迁 9—跃迁 8	$h\nu_1$	33 33 31 33	32.5
跃迁 5—跃迁 2 跃迁 6—跃迁 3 跃迁 7—跃迁 4	$h\nu_2$	107 109 107	107.6
跃迁 7—跃迁 2 跃迁 8—跃迁 3 跃迁 9—跃迁 4	$h\nu_3$	181 184 184	183
跃迁 3—跃迁 1 跃迁 4—跃迁 2 跃迁 7—跃迁 5 跃迁 8—跃迁 6 跃迁 9—跃迁 7	$h\nu_3 - h\nu_2$	74 74 74 75 77	74.8
跃迁 3—跃迁 2 跃迁 6—跃迁 5 跃迁 8—跃迁 7	$h\nu_3 - h\nu_2 - h\nu_1$	41 43 44	42.6

本实验中未观察到跃迁图中的跃迁 0, 这是由于 C₆₀ 正己烷溶液在可见区吸收较弱, 加之该跃迁本身强度较小所致. 而在吸收较强的 C₆₀ 甲苯溶液的三阶微商吸收光谱中, 我们则清楚地观测到了该跃迁结构. 由无振动的电子基态向无振动的电子激发态的跃迁 E₀₀ 未出现, 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^[6] 的限制, 使得两态间的跃迁观察不到或很弱. 这种现象在其他多原子分子光谱中也经常出现.

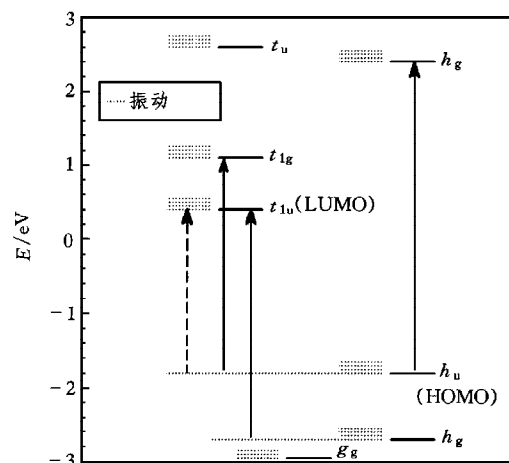
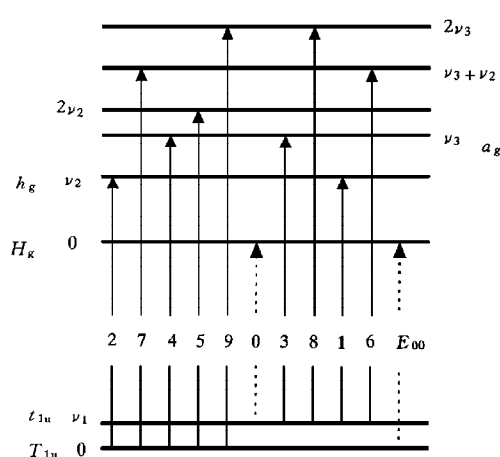
图2 C₆₀分子在费密能级附近的能级结构简图

图3 可见区部分光谱结构的跃迁图

4 能隙 E_g 的确定

确定了各光谱结构的跃迁机制,根据实验给出的相应跃迁能量,利用实验观测到的可见区任一吸收跃迁就可确定 C₆₀分子 HOMO 与 LUMO 之间隙,即能隙 E_g 。

如跃迁 1,由图 3 和表 1 知,其跃迁能量 $E_1 = E_{00} + h\nu_2 - h\nu_1 = 1.996 \text{ eV}$,能隙 E_g 大小等于 E_{00} ,所以 $E_g = E_{00} = E_1 - h\nu_2 + h\nu_1 = 1.996 - 0.107 + 0.032 = 1.921 \text{ eV}$ 。再如跃迁 2,其跃迁能量 $E_2 = E_{00} + h\nu_2 = 2.029 \text{ eV}$,由此可得 $E_g = E_{00} = 2.029 - 0.107 = 1.922 \text{ eV}$ 。表 3 列出了由各不同光谱结构定出的能隙大小。

表 3 由各不同光谱跃迁确定的能隙

跃迁序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均值/eV
由各跃迁确定的能隙 E_g/eV	1.921	1.922	1.920	1.920	1.921	1.921	1.919	1.920	1.921	1.921

由表 3 的数据可看出,利用不同的光谱跃迁确定的能隙具有非常好的一致性,再次表明了上述分析的正确性。由此确定的 $E_g = 1.921 \text{ eV}$,与文献报道的光电发射谱测量结果^[1]1.9 eV 相符。

E_g 的误差主要决定于各光谱结构的跃迁能量的测定误差。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,结合计算机曲线拟合,所确定的跃迁能量误差通常不大于 $\pm 2 \text{ meV}$,由此可估算 E_g 的均方根误差约为 $\pm 4 \text{ meV}$ 。

5 结 论

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,我们在

实验上用其观测到了 C₆₀ 较之常规吸收光谱更为丰富和清晰的吸收跃迁结构. 基于洛伦兹线型假设, 准确地给出了相应跃迁的跃迁能量. 根据分子光谱学理论, 对可见区光谱结构进行了分析指认, 得到了频率分别为 262, 867 和 1476 cm⁻¹ 的 C₆₀ 分子的振动模, 进而确定了正己烷溶液中 C₆₀ 分子的能隙 $E_g = 1.921 \text{ eV}$.

本工作得到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, 在此表示衷心感谢.

- [1] J. H. Weaver, J. L. Martins *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1741.
- [2] Henry Ajie, Marcos M. Alvarez *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **94**(1990), 8630.
- [3] R. Loudon, 光的量子理论, 于 良等译(高等教育出版社, 北京, 1992), 第 69 页.
- [4] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.*, **125**(1986), 459.
- [5] G. F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tomanek *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 2690.
- [6] J. I. 斯坦菲尔德, 分子和辐射(近代分子光谱学导论), 李铁津等译(科学出版社, 北京, 1983), 第 138—140 页.
- [7] Christian Reber, Lawrence Yee *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 2127.

DETERMINATION OF THE ENERGY GAP OF C₆₀ MOLECULE USING THIRD-ORDER DERIVATIVE ABSORPTION SPECTROSCOPY

ZHAO MING-SHAN DAI ZUO-XIAO LI YI LI GUO-HUA

(College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165)

BU YU-XIANG YU ZHANG-YU

(Department of Chemistry, Qufu Normal University, Qufu 273165)

(Received 5 March 1997)

ABSTRACT

More detailed absorption transitions of C₆₀ in the visible region are observed from the third-order derivative absorption spectra. The spectra are fitted with Lorentzian line shapes, and the transition energies are determined. The assignment of the transitions in visible region is discussed, some vibronic modes are given, and finally the energy gap of C₆₀ molecule is determined.

PACC: 3350; 7125; 0765