

Mémoire / Full paper

Etudes par spectroscopie dans l'ultra-violet et le visible, du fullerène C₆₀ en solution dans le n-hexane ou adsorbé sur des solides diélectriques

Boris Oksengorn^{a,*}, Marie-Claude Castex^b, Khay Chhor^a

^a Laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions, CNRS, UPR 1311, Université Paris 13, 99, avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse, France

^b Laboratoire de physique des lasers, CNRS – Université Paris 13, UMR 7538, 99, avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse, France

Reçu le 22 avril 2008; accepté après révision le 25 septembre 2008

Available online 18 November 2008

Résumé

Nous présentons des expériences de spectroscopie entre l'ultra-violet lointain et l'infra-rouge proche, faites avec du C₆₀ pur, ou contenant des complexes endoédriques atome de gaz rare-C₆₀, ainsi qu'avec du C₆₀ pur, adsorbé sur des surfaces de solides.

Nous avons mis en évidence plusieurs phénomènes : 1. apparition d'un processus de transfert de charge, sous l'influence des interactions entre les molécules de C₆₀ et les surfaces de solides, qui serait à l'origine des nouvelles transitions observées dans l'ultra-violet lointain, et interprétées en tant qu'états super-excités de type Rydberg ; 1.1. observation de déplacements rouges et bleus avec le C₆₀ adsorbé, dont nous rendons compte sur la base de l'action des forces de dispersion, attractives ou rendues répulsives ; 1.1.1. un processus d'émission pour certaines transitions du C₆₀ adsorbé, dont l'interprétation reposerait sur un couplage résonant entre ces dernières et des modes du plasmon de surface induit par les excitations collectives de la molécule de C₆₀, processus qui pourrait être rapproché de l'instabilité de Faraday en acoustique. **Pour citer cet article : B. Oksengorn et al., C. R. Chimie 12 (2009).**

© 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

Ultraviolet and visible spectroscopy studies of the fullerene C₆₀ melted in n-hexane or adsorbed on dielectric solids. Experiments of spectroscopy have been carried out, between the far ultraviolet and the near infrared, with pure C₆₀ or containing endohedral complexes rare gas atom-C₆₀, melted in n-hexane, and also pure C₆₀ adsorbed on surfaces of solids.

Several phenomena have been observed: 1. a charge transfer due to the influence of interactions between the molecules of C₆₀ and surfaces of solids, yielding new transitions observed in the far ultraviolet ; and interpreted as super excited states of Rydberg type; 1.1. red and blue shifts for some transitions of adsorbed C₆₀, interpreted on the basis of attractive, or turned repulsive, dispersion forces; 1.1.1. emission processes for several transitions of adsorbed C₆₀, explained on the basis of a resonant coupling between these transitions and modes of the surface plasmon induced by the collective excitations of the C₆₀ molecule; this kind of

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : boris.oksengorn@limhp.univ-paris13.fr (B. Oksengorn), castex@galilee.univ-paris13.fr (M.-C. Castex), chhor@limhp.univ-paris13.fr (K. Chhor).

process might be drawn to the Faraday instability in acoustics. **To cite this article:** B. Oksengorn et al., C. R. Chimie 12 (2009). © 2008 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Mots-clés: Spectres électroniques ; C₆₀ ; Solutions dans n-hexane ; Adsorption

Keywords: Electronic spectra; C₆₀; Solutions in n-hexane; Adsorption

1. Introduction

On sait que les transitions électroniques du fullerène C₆₀ ont été très étudiées depuis longtemps, tant sur le plan expérimental que théorique. Citons, par exemple, deux travaux sur les spectres d'absorption du C₆₀ en solution dans le n-hexane, dans l'ultra-violet proche et le visible [1,2], une étude de spectres d'absorption transitoire entre états triplets pour le C₆₀ en solution dans le benzène [3], ainsi que le spectre d'absorption du C₆₀ gazeux dans le domaine d'énergie 3,5–11,4 eV [4]. Par ailleurs, notons que d'autres expériences ont permis de démontrer l'existence dans la molécule d'excitations collectives des électrons π , ainsi que des électrons σ et π , que ce soit dans l'état isolé, solide ou en film mince [5–12]; ces oscillations de type plasma avaient été antérieurement prédites sur le plan théorique [13–15].

Dans cet article, nous présentons d'une part une étude expérimentale dans l'ultra-violet lointain, des transitions électroniques du C₆₀ pur ou de complexes endoédriques C₆₀-atome, en solution dans le n-hexane, ainsi que le C₆₀ pur adsorbé sur des lames de silice amorphe ou sur du fluorure de magnésium cristallin; d'autre part, pour le C₆₀ adsorbé sur de la silice une étude similaire a été poursuivie dans le visible et l'ultra-violet proche. En outre, nous donnons un essai d'interprétation de nos résultats expérimentaux.

2. Expériences et résultats

1. Pour obtenir dans l'ultra-violet lointain le spectre d'absorption d'une solution saturée de C₆₀ pur ou contenant des complexes endoédriques, nous avons utilisé un spectromètre à haute résolution, placé sous vide secondaire [16], ainsi qu'une cuve à épaisseur variable, munie de fenêtres en silice amorphe.

La Fig. 1a montre une bande d'absorption intense et large, obtenue avec une épaisseur de cuve de 1 mm, et dont le maximum est à 212 nm; elle correspond à la bande G observée par Leach et al. [2], avec toutefois des structures plus nombreuses et plus nettes, dont le Tableau 1 donne les longueurs d'onde, et les attributions que nous proposons.

Avec une épaisseur de 0,4 mm, la bande d'absorption précédente se trouve profondément modifiée, comme on peut le voir sur la Fig. 1b, où apparaissent en particulier la forte augmentation de l'intensité d'absorption aux environs de 190 nm, ainsi que des variations de longueur d'onde et des nouvelles structures dans le spectre (voir Tableau 1).

Enfin, avec une épaisseur de 0,1 mm, la Fig. 1c ne montre plus que les deux bandes de forte intensité, observées précédemment.

Par ailleurs, en utilisant des échantillons de C₆₀ contenant des complexes endoédriques atomes de gaz rares-C₆₀ [17] dans une proportion d'environ 20%, en solution dans le n-hexane, et placés dans une cuve d'épaisseur 1 mm, nous avons observé une très importante modification des spectres d'absorption par rapport à ceux du C₆₀ pur. Ainsi, avec le complexe He-C₆₀ une forte absorption apparaît entre 170 et 200 nm, dont l'intensité est 4 fois plus grande que celle du C₆₀ pur, comme le montre la Fig. 2a pour une solution saturée, tandis que dans le cas d'une solution diluée, l'on voit sur la Fig. 2b que cette absorption est relativement plus faible que celle du C₆₀ pur. D'autre part, nous retrouvons le même genre de phénomène avec le complexe endoédrique Ar-C₆₀, dans le cas d'une solution saturée [Fig. 2c]; de plus, notons que le complexe endoédrique H₂-C₆₀, en concentration très faible dans le n-hexane (5 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$), présente aussi une absorption dans le même domaine spectral (Fig. 4 de [18]). Enfin, le Tableau 2 donne les longueurs d'onde de toutes les bandes d'absorption observées, ainsi que leurs attributions.

En ce qui concerne le C₆₀ pur, adsorbé sur des surfaces solides, nous avons mis en évidence, pour la première fois à notre connaissance, des bandes d'absorption ou d'émission dans un très large domaine spectral, allant de l'ultra-violet lointain à l'infra-rouge proche.

Dans le domaine de l'ultra-violet lointain, l'adsorption a été obtenue à partir de solutions saturées de C₆₀ dans le n-hexane, après évaporation du solvant. Quand le processus a été mis en œuvre dans une cuve avec deux fenêtres en silice et d'épaisseur 0,1 mm, nous avons observé deux bandes d'absorption très

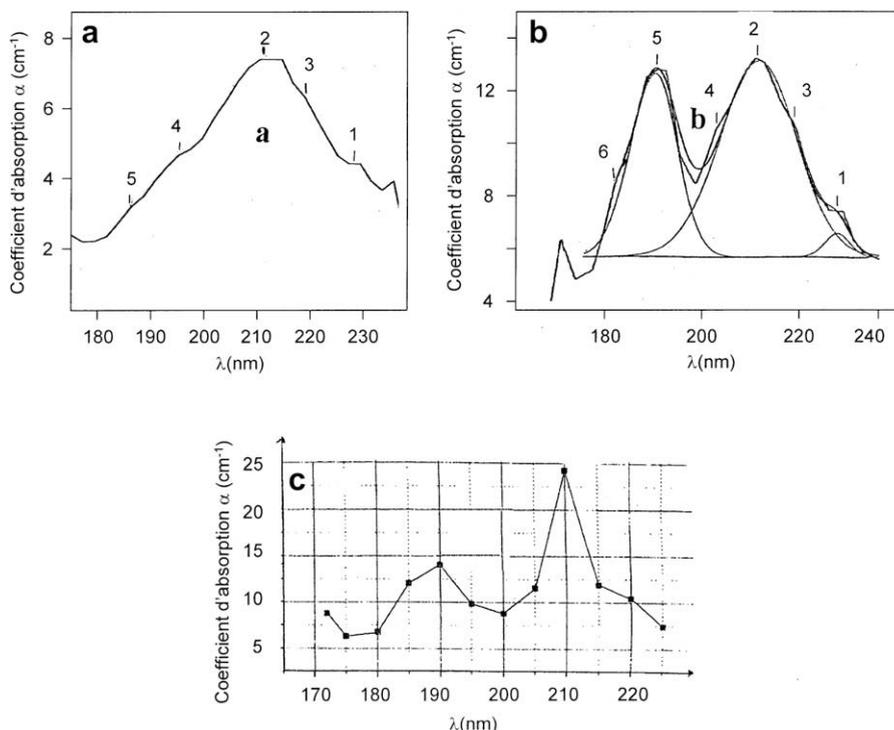


Fig. 1. Spectres d'absorption du C₆₀ pur en solution saturée dans le n-hexane, dans la région de l'ultra-violet lointain, et obtenus avec une cuve d'épaisseur variable, comportant 2 fenêtres en silice : a) épaisseur 1 mm ; b) épaisseur 0,4 mm ; c) épaisseur 0,1 mm.

larges entre 170 et 200 nm (Fig. 2d et Tableau 2), alors que le C₆₀ adsorbé sur une seule lame de MgF₂ cristallin présente trois bandes d'absorption (Fig. 2e et Tableau 2).

1.1. Dans les régions spectrales entre 200 et 800 nm, nous avons utilisé un spectrophotomètre Varian, du type Cary 17 à double faisceau, qui a permis d'étudier

le spectre d'absorption du C₆₀ adsorbé, à partir d'une solution dans le n-hexane à la concentration très faible de 5 µg/cm³, placée dans une cuve en silice d'épaisseur 0,1 mm.

Nous avons trouvé que les deux composantes A₀ (408,3 nm) et A₁ (404 nm) [2] de la première transition électronique permise 1 ¹T_{1u}-1 ¹A_g sont fortement

Tableau 1

Longueurs d'onde et attributions des bandes d'absorption du C₆₀ pur en solution dans le n-hexane, observées dans l'ultra-violet lointain.

Numéros d'ordre	Fig. 1a		Numéros d'ordre	Fig. 1b		Fig. 1c	
	Longueurs d'onde(nm)	Attributions		Longueurs d'onde(nm)	Attributions	Longueurs d'onde(nm)	Attributions
1	227,5	7 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g	1	226,5	7 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g		
2	212	8 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g + plasmon π	2	210,3	8 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g + plasmon π	210	8 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g + plasmon π
3	218	épaulement : 7 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g + 7 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g	3	218	épaulement : a _g (1) + h _g (6) a _g (1) + h _g (6)		
			4	201,6	épaulement : 8 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g + a _g (1) + h _g (6)		
4	195,8	9 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g	5	189,5	bande induite de type Rydberg	190	bande induite de type Rydberg
5	188	épaulement : bande induite de type Rydberg	6	182	épaulement : bande induite de type Rydberg + a _g (1) + h _g (6)		

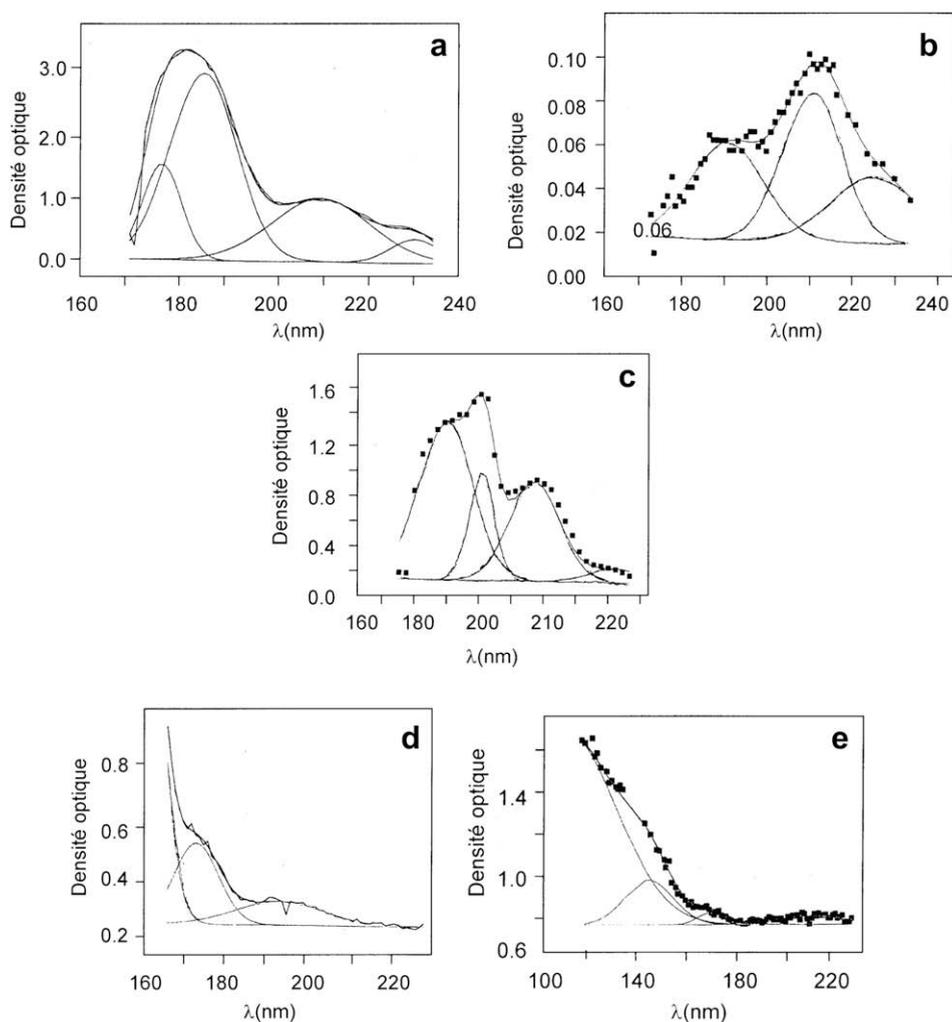


Fig. 2. Spectres d'absorption dans la région de l'ultra-violet lointain, de complexes endoédriques C_{60} -atome en solution dans le n-hexane, d'une part, et du C_{60} pur adsorbé sur des lames de solides diélectriques, d'autre part. Pour le premier cas on a utilisé une cuve avec fenêtres en silice et d'épaisseur 1 mm : a) complexe endoédrique C_{60} -He en solution saturée ; b) complexe C_{60} -He en solution diluée ; c) complexe endoédrique C_{60} -Ar en solution saturée. Pour le deuxième cas, on a utilisé : d) la cuve précédente, après avoir fait évaporer le liquide contenant du C_{60} pur, afin d'obtenir du C_{60} adsorbé ; e) le même genre d'opération a été faite avec une seule lame de fluorure de magnésium comme substrat.

déplacées vers le bleu, ainsi que le montre la Fig. 3a ; d'autre part, les deux bandes sont profondément modifiées, avec une largeur spectrale beaucoup plus faible qu'en solution, et présentent un profil dispersif.

En outre, dans le cas où nous avons utilisé une seule lame de silice, dont les deux faces portent du C_{60} adsorbé, l'on peut voir sur la Fig. 3b que le profil de ces deux bandes est renversé par rapport à celui décrit dans la Fig. 3a, ce qui semble indiquer la présence d'un processus d'émission. Par ailleurs, la Fig. 3a' montre qu'il existe dans la région de l'ultra-violet proche deux très fines bandes d'absorption, l'une vers 200 nm ayant une intensité beaucoup plus grande que l'autre située

vers 280 nm ; de plus, l'encart de la Fig. 3 montre que cette dernière bande a une composante vibronique, associée à la vibration $h_g(8)$ de l'état électronique excité.

En ce qui concerne le processus d'émission envisagé plus haut, il a été confirmé par des expériences faites avec un spectromètre Sopra, à un seul faisceau et à haute résolution, comme on peut le voir sur les Fig. 4a et 4b : dans le premier cas la cuve utilisée avait une épaisseur de 1 mm, tandis que dans le deuxième cas, l'épaisseur était ramenée à 0,1 mm.

D'autre part, avec une résolution 5 fois plus grande que celle utilisée précédemment, les Fig. 5a et 5a'

Tableau 2

Longueurs d'onde et attributions des bandes d'absorption (composantes gaussiennes) dans l'ultra-violet lointain, de complexes endoédriques en solution dans le n-hexane, et du C₆₀ pur adsorbé sur des lames de silice ou de fluorure de magnésium.

Fig. 2a		Fig. 2b		Fig. 2c		Fig. 4 de [18]	
Longueurs d'onde(nm)	Attributions	Longueurs d'onde(nm)	Attributions	Longueurs d'onde(nm)	Attributions	Longueurs d'onde(nm)	Attributions
230	7 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g	225	7 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g	230	7 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g		
210	8 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g	209,4	8 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g	207,4	8 ¹ T _{1u} -1 ¹ A _g		
	+ plasmon π		+ plasmon π		+ plasmon π		
185	bande induite de type Rydberg	188,5	bande induite de type Rydberg	192,8	bande induite de type Rydberg	185	bande induite de type Rydberg
176,5	bande induite de type Rydberg + a _g (1) + h _g (4)			182,6	bande induite de type Rydberg + a _g (1) + h _g (2)	177	bande induite de type Rydberg + a _g (1) + h _g (4)

Fig. 2d		Fig. 2e	
Longueurs d'onde(nm)	Attributions	Longueurs d'onde(nm)	Attributions
194,1	bande induite de type Rydberg	213,3	bande induite de type Rydberg
174,2	bande induite de type Rydberg	170,3	bande induite de type Rydberg
		144,8	bande induite de type Rydberg

montrent que les deux bandes d'émission, observées avec une cuve d'épaisseur 1 mm, ont une structure qui a pu être décomposée en trois gaussiennes. En revanche, avec une cuve d'épaisseur 0,1 mm, cette structure a pratiquement disparu, remplacée seulement par une légère asymétrie de la bande d'émission (Fig. 5b).

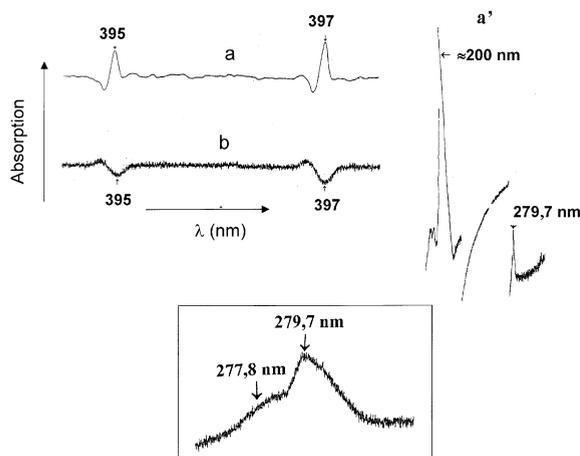


Fig. 3. Spectres d'absorption dans le visible et l'ultra-violet proche du C₆₀ pur adsorbé sur des lames de silice, à partir d'une solution dans le n-hexane à la concentration de 5 μg/cm³ : a) on a utilisé une cuve d'épaisseur 0,1 mm, dans la région 390–400 nm ; a' et encart) même opération que la précédente, dans la région 200–300 nm ; b) on a utilisé une seule lame de silice, dont les deux faces ont été recouvertes de C₆₀ adsorbé.

1.1.1. Avec un spectrophotomètre Varian, du type Cary 300 à un seul faisceau, nous avons étudié les spectres d'absorption ou d'émission du C₆₀ adsorbé sur les deux fenêtres en silice d'une cuve d'épaisseur 0,01 mm, à partir de solutions de C₆₀ dans l'hexane avec les deux concentrations 5 μg/cm³ et 58 μg/cm³.

Dans le cas de la première concentration, nous avons observé une absorption à peu près continue entre 350 et 800 nm, comportant toutefois des structures bien définies entre 560 et 640 nm, ainsi qu'entre 730 et 800 nm, comme le montrent la Fig. 6 et son encart. En revanche, l'on voit qu'entre 200 et 350 nm l'absorption a fortement diminué, indiquant l'apparition d'un processus d'émission intense, dont le maximum se situe vers 213 nm. Enfin, dans le cas de la deuxième concentration, la Fig. 7 montre un spectre de transmission entre 200 et 300 nm, dans lequel apparaissent une bande d'émission géante vers 210 nm, ainsi qu'une autre beaucoup plus faible, dont l'encart de la Fig. 7 présente un agrandissement comportant trois composantes, vers 262,4, 268 et 276 nm ; la première n'est toutefois qu'un épaulement.

La différence de fréquence entre les deuxième et troisième composantes, d'environ 1080 cm⁻¹, correspondrait à la vibration h_g(4) de l'état électronique excité, tandis que celle entre la première et la troisième composantes, d'environ 1878 cm⁻¹, correspondrait à une addition des vibrations a_g(1) et h_g(7) de l'état électronique excité.

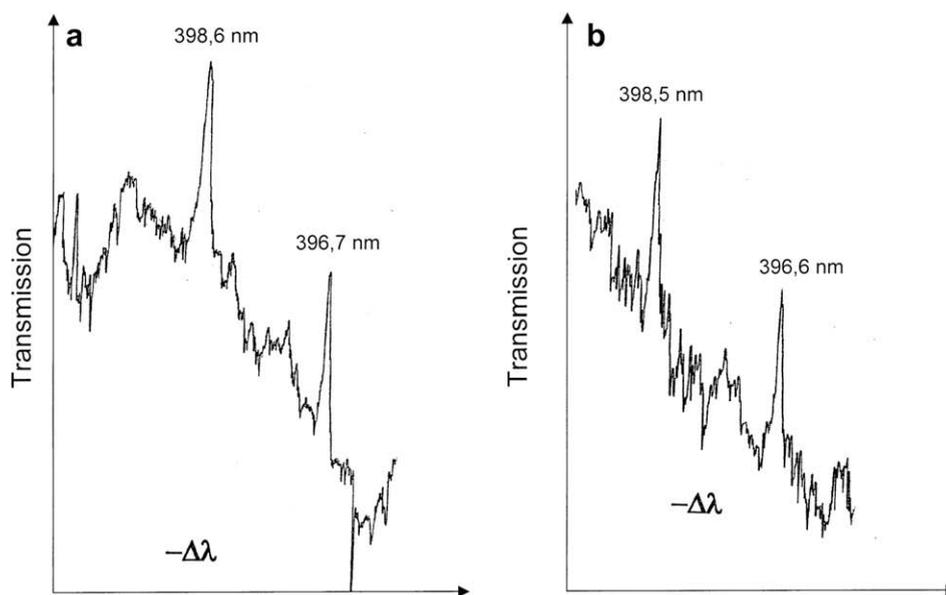


Fig. 4. Spectres en transmission dans la région 390–400 nm, du C_{60} pur adsorbé sur les fenêtres en silice des cuves utilisées, à partir d'une solution dans le n-hexane à la concentration de $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$: a) épaisseur 1 mm ; b) épaisseur 0,1 mm.

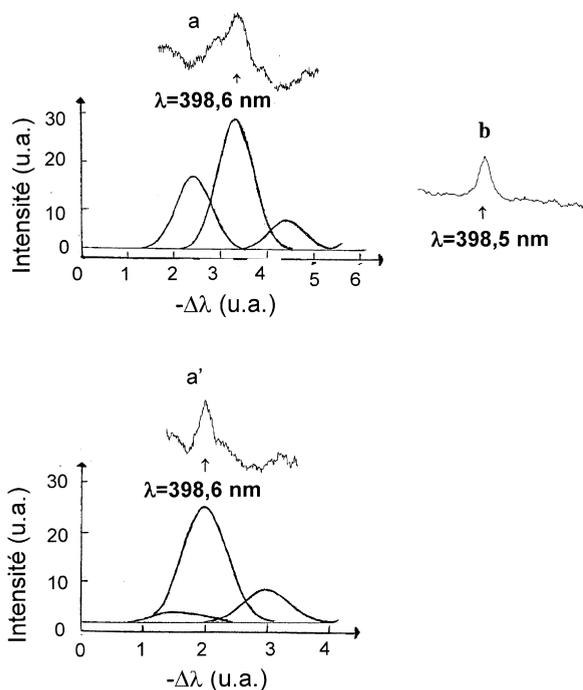


Fig. 5. Spectres en transmission obtenus à très haute résolution, pour les deux composantes A_0 et A_1 [2] de la transition $1^1T_{1u}-1^1A_g$ du C_{60} pur, adsorbé sur les fenêtres en silice des cuves utilisées, à partir d'une solution dans le n-hexane à la concentration de $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$: a) spectre expérimental en transmission de la composante électronique pure A_0 , avec sa structure en trois gaussiennes (cuve d'épaisseur 1 mm) ; a') spectre expérimental en transmission de la composante vibronique A_1 , avec sa structure en trois gaussiennes (cuve d'épaisseur 1 mm) ; b) spectre expérimental en transmission de la composante électronique pure A_0 , obtenu avec une cuve d'épaisseur 0,1 mm.

3. Interprétations des résultats

1. Notons tout d'abord que les spectres d'absorption dans l'ultra-violet lointain, du C_{60} pur en solution dans le n-hexane (Fig. 1), montrent l'existence de structures vibroniques, qui dépendraient des transitions $7^1T_{1u}-1^1A_g$ et $8^1T_{1u}-1^1A_g$ (Tableau 1). Toutefois, l'apparition d'une bande d'absorption intense dans la région 188–190 nm, lorsque l'épaisseur de la cuve est diminuée d'un ordre de grandeur, pourrait s'interpréter

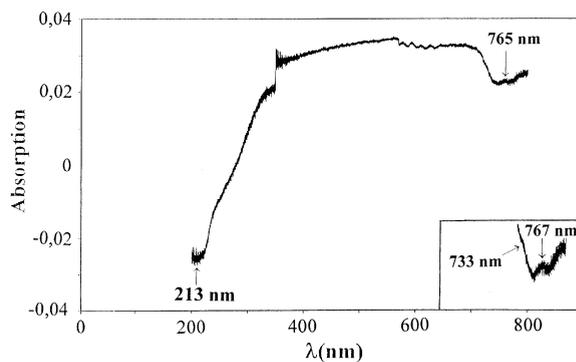


Fig. 6. Spectre d'absorption entre 200 et 800 nm du C_{60} pur, adsorbé sur les fenêtres en silice de la cuve utilisée, d'épaisseur 0,01 mm, et à partir d'une solution dans le n-hexane à la concentration de $5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. On note la forte diminution de l'absorption depuis 350 nm, et qui devient négative, ce qui indique la présence d'un processus d'émission ; l'encart décrit à plus haute résolution les bandes d'absorption entre 700 et 800 nm.

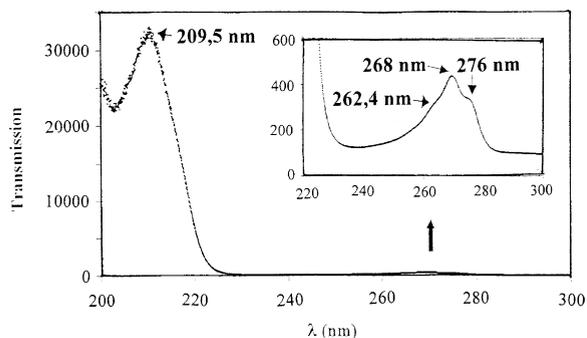


Fig. 7. Spectre en transmission entre 200 et 300 nm du C_{60} pur, adsorbé sur les fenêtres en silice de la cuve utilisée, d'épaisseur 0,01 mm, et à partir d'une solution dans le n-hexane à la concentration de $58 \mu\text{g}/\text{cm}^3$. On note l'apparition vers 210 nm d'une émission géante, ainsi qu'une autre émission beaucoup plus faible entre 240 et 300 nm, décrite dans l'encart.

en admettant que l'influence des forces de dispersion, retardées ou non, entre les deux surfaces de silice et les molécules de C_{60} donnerait lieu à un transfert de charge provenant de ces dernières. Cette hypothèse nous semble être corroborée par le fait que pour la molécule isolée, aucune absorption n'a été signalée entre 190 nm et la première limite d'ionisation à 163 nm [4], alors qu'au delà de cette limite plusieurs bandes d'absorption ont été mises en évidence, dont l'origine a été rattachée à l'existence d'états super-excités du type Rydberg [4]. En conséquence, nous estimons que les bandes observées d'une part entre 180 et 190 nm (Figs. 1, 2, ainsi que la Fig. 4 de la réf. [18], et Tableaux 1 et 2) pour le C_{60} pur ou partiellement complexé, en solution dans le n-hexane, d'autre part entre 140 et 230 nm pour le C_{60} adsorbé sur des surfaces diélectriques, seraient dues aussi à des états super-excités de type Rydberg. Par ailleurs, notons que sur la base de l'existence d'un processus de transfert de charge, l'adsorption physique du C_{60} sur des surfaces diélectriques, serait dépendante de cet effet, mais sans formation de liaison chimique [19]; ce type d'adsorption aura été observé pour la première fois, à notre connaissance.

1.1 Ensuite, pour ce qui concerne la transition $1^1T_{1u} - 1^1A_g$, on a mesuré un déplacement bleu dans le cas du C_{60} adsorbé, égal à environ 600 cm^{-1} pour la composante électronique pure, ainsi qu'un déplacement rouge de 144 cm^{-1} pour la vibration $h_g(8)$ de la composante vibronique, par rapport à leurs valeurs pour le C_{60} en solution dans le n-hexane [2].

Nous proposons de rendre compte du déplacement bleu de cette transition, sur la base de l'expression de London pour le potentiel de dispersion de type attractif

entre deux particules A et B. Nous pouvons alors déterminer le potentiel d'interaction entre la surface d'un diélectrique A et une molécule B, en tenant compte de la relation liant le coefficient C_6 de l'expression de London à celui C_3 caractérisant ce dernier potentiel [20]. Dans le cadre de l'approximation des interactions binaires, nous obtenons finalement la relation approchée suivante :

$$\Delta V(z) = -(8z^3)^{-1} [(\epsilon_A - 1)/(\epsilon_A + 1)] \alpha_B E_{\text{moy}}. \quad (1)$$

où z est la distance entre A et B, ϵ_A la constante diélectrique statique de la silice, égale à environ 3,8, α_B la polarisabilité à fréquence nulle de la molécule de C_{60} , égale à $85 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, et E_{moy} une énergie moyenne du système, dont l'ordre de grandeur est supposé dépendre essentiellement de l'énergie E_A d'une transition dipolaire dans le diélectrique, approximativement égale à 12,4 eV, et d'une énergie E_B de l'excitation collective des électrons π de la molécule de C_{60} , égale à 6,1 eV; nous obtenons alors $E_{\text{moy}} \approx E_A E_B / (E_A + E_B)$. En outre, nous faisons l'hypothèse que le dipôle fluctuant, associé à l'excitation collective des électrons π , induit un plasmon de surface sur le diélectrique, le dipôle induit étant en opposition de phase avec le précédent; leur couplage doit alors comporter la possibilité pour la grandeur E_B d'être prise négative. Comme l'on a $|E_B| < E_A$, le potentiel d'interaction dans la relation (1) devient répulsif, donnant lieu à un déplacement bleu, conformément à l'expérience. Notons par ailleurs que cette possibilité pour les forces de dispersion de devenir répulsives, a été prévue théoriquement [21], et l'expérience l'a confirmée dans le cas d'atomes de Cs et Rb excités, en interaction avec la surface d'un cristal de saphir ou de Yag [22].

Sur le plan quantitatif, la formule (1) permet de déterminer la distance z entre la molécule adsorbée et la surface de silice, ce qui donne une estimation pour z de 1 nm, si nous admettons que le déplacement bleu représente la totalité du potentiel d'interaction positif entre adsorbé et substrat. En ce qui concerne le déplacement rouge de la vibration $h_g(8)$ dans l'état électronique excité 1^1T_{1u} , nous proposons une relation approchée, similaire à l'expression (1), et donnée par

$$\Delta U_v = (8z^3)^{-1} [(\epsilon_A - 1)/(\epsilon_A + 1)] E_A E_B / (E_A + E_B) \times (\partial \alpha_B / \partial r) \Delta r \quad (2)$$

où la valeur du coefficient $\partial \alpha_B / \partial r$ serait proche de celle que nous déterminons à partir de l'intensité Raman pour la vibration $h_g(8)$, égale à $2,65 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, et où Δr

représente la variation globale pour l'élongation de cette vibration. Le calcul donne alors un ordre de grandeur pour ce dernier coefficient, estimé à $7,7 \cdot 10^{-9}$ cm ; mais en tenant compte de la dégénérescence d'ordre 5 de la vibration $h_g(8)$, nous trouvons une élongation effective d'environ $1,6 \cdot 10^{-9}$ cm.

D'autre part, dans la région de l'ultra-violet proche la bande à 280 nm, observée avec le C_{60} adsorbé, correspondrait à la transition $6^1T_{1u}-1^1A_g$ située à 256,6 nm pour le C_{60} en solution dans le n-hexane [2], et serait déplacée vers le rouge de 3218 cm^{-1} . Nous proposons alors d'admettre que tout le potentiel d'interaction attractif, responsable du processus d'adsorption du C_{60} sur la surface de silice, est représenté par cette diminution de fréquence due à l'influence des excitations collectives géantes, de type plasmon $\sigma + \pi$, dont le maximum d'énergie est d'environ 20 eV.

Par ailleurs, à partir des considérations précédentes et sur la base de l'expression suivante, donnée dans [19] pour la fréquence de vibration de la molécule adsorbée, dans sa position d'équilibre par rapport à la surface du substrat :

$$\nu_v(\text{cm}^{-1}) = 3^{3/2}(2\pi cz)^{-1}[\Delta V'(z) \cdot m^{-1}]1/2 \quad (3)$$

où $\Delta V'(z)$ est le potentiel d'interaction attractif, m la masse de la molécule de C_{60} , et c la vitesse de la lumière, nous avons obtenu une valeur de l'ordre de $6,4 \text{ cm}^{-1}$ pour cette fréquence. En outre, l'existence de structures de part et d'autre de la composante d'intensité la plus grande (Fig. 5a et 5a'), pourraient correspondre à des oscillations de la molécule de C_{60} adsorbée, parallèlement à la surface de silice, et ayant pour la transition électronique pure les fréquences 5,9 et $7,3 \text{ cm}^{-1}$, tandis que pour la transition vibronique elles sont égales à 2,3 et $5,5 \text{ cm}^{-1}$.

1.1.1. Enfin, la Fig. 6 montre que l'absorption du C_{60} adsorbé sur les fenêtres de la cuve d'épaisseur 0,01 mm, dans la région 350-800 nm, est beaucoup plus forte et s'étend sur un domaine spectral plus important que l'absorption observée avec une solution de C_{60} dans le n-hexane (Fig. 3 de [2]). Rappelons par ailleurs qu'entre 410 et 800 nm se trouvent des transitions électroniques interdites, du type singulet-singulet et triplet-singulet, mais rendues faiblement permises par des interactions Herzberg-Teller. En conséquence, nous proposons de rendre compte des modifications citées plus haut, par une influence supplémentaire due au champ électrique fluctuant, associé aux forces de dispersion existant dans le système. Cette hypothèse nous semble être corroborée, d'une part, par le déplacement rouge égal à 365 cm^{-1} , pour les bandes

d'absorption situées entre 560 et 640 nm, que nous assimilons au système γ de transitions vibroniques, observées en solution dans le n-hexane [2], d'autre part, par l'apparition de deux bandes d'absorption, induites par le champ électrique fluctuant et situées vers 767 et 733 nm (voir Fig. 6 et son encart) ; nous attribuons ces dernières bandes, respectivement à la transition pure triplet-singulet $1^3T_{2g}-1^1A_g$, et à la transition vibronique associée à la précédente par la vibration de type $t_{1u}(2)$, active en infra-rouge, dont la fréquence est très proche de la différence de fréquence entre ces deux bandes, égale à 605 cm^{-1} .

Par ailleurs, entre 200 et 350 nm un processus d'émission devient important, présentant un maximum à 213 nm, proche de celui observé pour l'absorption (voir Fig. 3a') ; en outre, lorsque la concentration de C_{60} est d'un ordre de grandeur supérieur à celle utilisée précédemment, ce phénomène d'émission devient gigantesque, comme le montre la Fig. 7, et pourrait être relié à la formation d'agrégats de molécules adsorbées sur le substrat.

Pour ce qui concerne l'origine des processus d'absorption apparente, due à un effet instrumental, ou plutôt d'émission, observés avec le C_{60} adsorbé sur la silice dans le visible et l'ultra-violet proche, nous proposons de les expliquer sur la base de l'hypothèse suivante : le couplage virtuel entre les excitations collectives du C_{60} et leurs images, dont les phases sont en opposition, aboutit à un plasmon de surface modulé non seulement aux fréquences des excitations collectives, mais aussi à des fréquences moitié des précédentes, phénomène quelque peu similaire à celui étudié en acoustique dans le cas des liquides soumis à une accélération verticale de basse fréquence, dont l'amplitude est plusieurs fois supérieure à celle de la gravité, ce qui donne naissance à une forte modulation de la surface du liquide, avec des phases opposées ; il en résulte que cette dernière devient instable, et qu'un système d'ondes de fréquence moitié de celle de l'excitation, apparaît simultanément, appelé instabilité de Faraday [23,24], avec une possibilité de transfert d'énergie provenant de ce système d'ondes [25]. En conséquence, nous estimons que dans notre cas un effet de résonance pourrait exister entre la transition $1^1T_{1u}-1^1A_g$ et le mode du plasmon de surface, lié à un processus similaire à l'instabilité de Faraday, et ayant une fréquence proche de celle de la transition ; il en résulterait que la partie en quadrature de phase de ce mode donnerait lieu à un transfert d'énergie du plasmon vers cette transition du C_{60} , apparaissant alors comme une émission dans nos expériences de spectroscopie avec le C_{60} adsorbé sur la silice ; il en serait

de même pour la transition $6^1T_{1u} - 1^1A_g$ et l'excitation collective des électrons π à 6,1 eV. Notons que ce genre de phénomène optique, du type de l'instabilité de Faraday, est aussi appelé instabilité paramétrique, à cause de la non-linéarité du processus.

4. Conclusion

Nos expériences de spectroscopie depuis l'ultraviolet lointain jusqu'à l'infra-rouge proche, avec le C_{60} en solution dans le n-hexane ou adsorbé sur des fenêtres de silice, ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

1. Sous l'influence des interactions entre les molécules de C_{60} et les surfaces solides, apparaîtrait un processus de transfert de charge provenant du C_{60} , et qui serait à l'origine des nouvelles bandes d'absorption trouvées entre 163 et 190 nm, considérées comme étant du type Rydberg.
- 1.1. Dans le cas du C_{60} adsorbé sur les surfaces de silice, des déplacements rouges et bleus ont été observés, et interprétés sur la base de l'action de forces de dispersion attractives ou rendues répulsives, intervenant entre les molécules de C_{60} et les surfaces solides.
- 1.1.1. Enfin, un processus d'émission a été mis en évidence pour certaines transitions du C_{60} adsorbé, dont l'interprétation pourrait reposer sur l'existence de modes du plasmon de surface, ayant des fréquences moitié de celles des excitations collectives de la molécule de C_{60} ; un couplage résonant avec les transitions étudiées rendrait alors compte de ce processus d'émission, que l'on peut rapprocher de l'instabilité de Faraday étudiée en acoustique, appelée aussi instabilité paramétrique.

Références

- [1] H. Ajie, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.D. Beck, F. Diederich, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K.E. Schriver, D. Sensharma, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8630.
- [2] S. Leach, M. Vervloet, A. Desprès, E. Bréheret, J.P. Hare, T.J. Dennis, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, *Chem. Phys.* 160 (1992) 451.
- [3] R.V. Bensasson, T. Hill, C. Lambert, E.J. Land, S. Leach, T.G. Truscott, *Chem. Phys. Lett.* 201 (1993) 326.
- [4] H. Yasumatsu, T. Kondow, H. Kitagawa, K. Tabayashi, K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 899.
- [5] C. Bulliard, M. Allan, S. Leach, *Chem. Phys. Lett.* 209 (1993) 434.
- [6] R. Abouaf, J. Pommier, S. Cvejanovic, *Chem. Phys. Lett.* 213 (1993) 503.
- [7] H. Delfs, R. Henninger, A.M. Ding, *Synth. Met.* 77 (1996) 169.
- [8] I.V. Hertel, H. Steger, J. de Vries, B. Weisser, C. Menzel, B. Kamke, W. Kamke, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 784.
- [9] L.G. Gerchikov, P.V. Efimov, V.M. Mikoushkin, A.V. Solov'yov, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2707.
- [10] J.H. Weaver, J.L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T.R. Ohno, G.H. Kroll, N. Troullier, R.E. Haufler, R.E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 1741.
- [11] M.B. Jost, N. Troullier, D.M. Poirier, J.L. Martins, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, R.E. Smalley, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 1966.
- [12] (a) G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, Ph. Lambin, A.A. Lucas, W. Krätschmer, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 2171 ;
(b) A. Lucas, G. Gensterblum, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, J.P. Vigneron, Ph. Lambin, W. Krätschmer, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13694.
- [13] G. Barton, C. Eberlein, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 1512.
- [14] G.F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tomaneck, Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 2690.
- [15] D.A. Gorokhov, R.A. Suris, V.V. Cheianov, *Phys. Lett. A* 223 (1996) 116.
- [16] (a) M.C. Castex, J. Romand, B. Vodar, *Rev. Sci. Instrum.* 39 (1968) 331 ;
(b) M.C. Castex, P. Monlouis, J. Romand, *Revue de Physique Appliquée* 3 (1968) 175.
- [17] B. Oksengorn, C.R. *Série IIC* 3 (2000) 649.
- [18] B. Oksengorn, C.R. *Chim.* 6 (2003) 467.
- [19] S. Ross, J.P. Olivier (Eds.), *On Physical Adsorption*, Interscience Publishers, NY, 1964.
- [20] F. Schuller, *Z. für Naturf.* 49a (1994) 885.
- [21] (a) E.A. Power, T. Thirunamachandran, *Phys. Rev. A* 45 (1992) 54 ;
(b) *Chem. Phys.* 171 (1993) 1.
- [22] (a) H. Failache, S. Saltiel, M. Fichet, D. Bloch, M. Ducloy, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 5467 ;
(b) H. Failache, S. Saltiel, M. Fichet, D. Bloch, M. Ducloy, *Eur. Phys. J. D* 23 (2003) 237 ;
(c) D. Bloch, M. Ducloy (Eds.), *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 50, Elsevier—Academic Press, 2005, p. 91.
- [23] (a) M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. (London)* 52 (1831) 299 ;
(b) M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. (London)* 121 (1831) 319.
- [24] S. Douady, *J. Fluid Mech.* 221 (1990) 383.
- [25] (a) Y. Couder, E. Fort, A. Boudaoud, C.H. Gautier, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 177801 ;
(b) Y. Couder, S. Protière, E. Fort, A. Boudaoud, *Nature* 437 (2005) 208.