

РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ФУЛЛЕРЕНЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ С УЧЕТОМ КВАДРАТИЧНОГО ОТКЛИКА

Минаев Б. Ф.

Черкасский Государственный технологический университет, Бул. Шевченкоб 460, Черкасы,
18006, Украина

Введение

Синглет-триплетные (S-T) переходы в фуллере, рассчитанные в данной работе, важны не только для фундаментальной расшифровки электронной структуры и симметрии волновых функций основного состояния и ряда низших возбужденных состояний молекулы C_{60} , но и для многих прикладных вопросов.

Результаты и обсуждение

Фуллерен C_{60} и его аналоги находят широкое применение в молекулярной электронике, в фототерапии (сенсibilизаторы синглетного $^1\Delta_g$ кислорода), в приборах нелинейной оптики, и в частности – в оптических ограничителях [1]. Все это связано со специфичными свойствами низшего триплетного (T_1) состояния C_{60} . Время жизни T_1 состояния довольно велико (0.4 мс в замороженной матрице), а его квантовый выход близок к единице. Фуллерен C_{60} имеет очень слабое поглощение в видимой области (почти прозрачен) при низкой интенсивности падающего света, когда почти все молекулы находятся в основном синглетном состоянии (S_0). При более мощном освещении молекулы фуллерена переходят в метастабильное T_1 состояние; они там накапливаются за счет синглет-синглетного поглощения ($S_0 - S_n$) с последующей интеркомбинационной конверсией ($S_1 - T_1$). При накоплении достаточной концентрации триплетных молекул C_{60} нарастает интенсивное триплет-триплетное поглощение ($T_1 - T_n$) в видимой области спектра и прозрачное вещество тускнеет, становится непрозрачным при ярком свете.

Спектрам поглощения и флуоресценции фуллеренов посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ (обзоры даны в [1-3]). Молекула C_{60} в основном S_0 состоянии имеет высокую симметрию I_h и возбужденные состояния являются многократно вырожденными. Оптимизация геометрии молекулы проведена с помощью гибридного функционала плотности B3LYP [1] в базисе 6-31 G. Наш расчет дал длины C-C связей, равные 1.395 Å и 1.453 Å, в

хорошем согласии с экспериментом (1.391 Å и 1.455 Å, соответственно) [1]. Спектры $S_0 - S_n$ и $T_1 - T_n$ поглощения рассчитаны на основе теории функционала плотности (ТФП), зависящей от времени [2], которая представляет собой метод линейного отклика [3], оформленный в рамках ТФП. Энергия T_1 состояния (1.7 эВ) получена в хорошем согласии с экспериментом (1.6 эВ). Расчет предсказывает, что низшее T_1 состояние имеет симметрию 1^3T_{2g} и отделено от других триплетов значительной энергетической щелью (0.4 эВ). Оптимизация геометрии в T_1 состоянии подтверждает наличие эффекта Яна-Теллера для трижды вырожденного 1^3T_{2g} терма. С учетом спина имеем 9 подуровней, которые очень слабо расщеплены в нулевом магнитном поле, если рассматривать группу симметрии I_h . Терм 1^3T_{2g} расщепляется на пять вырожденных спиновых подуровней H_g типа и четыре подуровня G_g типа. Расчет спин-спинового взаимодействия дает параметр расщепления в нулевом поле (РНП) равный $D = 0.034 \text{ см}^{-1}$ в разумном согласии с данными ЭПР ($D = 0.045 \text{ см}^{-1}$) [6]. $S_0 - T_1$ переход ($1^1A_g - 1^3T_{2g}$) в неискаженной молекуле с симметрией I_h остается запрещенным даже при учете спин-орбитального взаимодействия (COV).

В работе [2] проведен расчет вибронного взаимодействия по механизму Герцберга-Теллера совместно с учетом COV для объяснения спектра фосфоресценции C_{60} . Такой спектр, полученный в матрице ксенона, содержит интенсивную 0-0 полосу [2,6], что говорит о сильном возмущении COV за счет эффекта внешнего тяжелого атома. Даже в матрице циклогексан – декалин (ЦД), где спектр сильно уширен, присутствие 0-0 полосы свидетельствует о влиянии межмолекулярных электростатических взаимодействий, понижающих симметрию C_{60} , на снятие спинового запрета с перехода $S_0 - T_1$. Авторы работы [2] свели однако проблему интенсивности $S_0 - T_1$ перехода к спин-вибронной проблеме в симметрии I_h . Ее решение в рамках полумпирического метода CNDO/S [2] представляется нам весьма ненадежным. Первым шагом к расшифровке спектра

фосфоресценции C_{60} может служить неэмпирический расчет вероятности $S_0 - T_n$ переходов, разрешенных по симметрии с учетом COB, в рамках метода квадратичного отклика [5]. Результаты такого расчета методом B3LYP приведены в Таблице, где даны электрические дипольные моменты $S_0 - T_n$

переходов (M_{0-n}), их энергии (E_n), константы скорости (k_n^{cp}) и радиационные времена жизни (τ_n^{cp}), рассчитанные в базисе 3-21G при равновесной структуре основного состояния C_{60} .

T_n	$E_n(\text{эВ})$	$M_{0-n}(ea_0)$	$K_n^{cp}(\text{с}^{-1})$	$\tau_n^{cp}(\text{с})$
1^3T_{1u}	2.961	0.00011	0.22	4.54
1^3H_u	3.130	0.00020	0.83	1.20
2^3H_u	3.518	0.00021	1.20	0.84
3^3H_u	3.605	0.00081	32.2	0.03

Здесь дан момент для одного из орбитально вырожденных состояний; константы скорости (k_n^{cp}) и радиационные времена жизни (τ_n^{cp}) усреднены по трем спиновым подуровням. Так, для $1^1A_g \rightarrow 1^3T_{1u}$ перехода в каждую из трех компонент орбитально вырожденного T_{1u} состояния имеем два активных спиновых подуровня (скажем T^x и T^y) с поляризацией вектора M вдоль осей y и x , соответственно. Для излучения $1^3T_{1u} \rightarrow 1^1A_g$ все три спиновых подуровня должны быть усреднены для каждого из трех орбитально вырожденных состояний. Для переходов $3^3H_u \rightarrow 1^1A_g$ усреднены все 15 компонент. Радиационное время жизни триплетов, приведенных в Таблице, не может быть измерено, так как все они лежат много выше T_1 состояния. Однако рассчитанные моменты $S_0 - T_n$ переходов могут быть учтены при оценке радиационного времени жизни фосфоресценции C_{60} по теории Герцберга-Теллера.

Учитывая результаты расчетов вибронного взаимодействия по методу CNDO/S [3] замечаем, что T_1 состояние эффективно смешивается с триплетами 3^3H_u типа за счет t_u моды колебания с частотой 1435 см^{-1} . При этом переход $1^3T_{1u} \rightarrow 1^1A_g$ может черпать интенсивность из $S_0 - T_n$ переходов, приведенных в таблице. Вибронная полоса 1435 см^{-1} действительно активна в спектре фосфоресценции C_{60} в матрице ЦД [2,6]. Расчет показывает, что активны также колебания g_u и

h_u мод в качественном согласии с опытными данными. Радиационное время жизни фосфоресценции C_{60} оценено равным 452 сек. Это много больше наблюдаемого времени жизни фосфоресценции C_{60} в матрице ЦД [2,6], что говорит о сильной безизлучательной дезактивации низшего триплетного состояния фуллерена C_{60} .

Расчет показал, что 1^3T_{1u} состояние имеет расщепление за счет COB, равное 0.42 см^{-1} , что намного больше вклада спин-спинового взаимодействия, а также вклада COB в расщепление других орбитально вырожденных триплетов.

Литература

1. J.H. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor. Chem. Phys. Lett. 1991, 177, 394.
2. M.G. Guiffreda, F. Negri, G. Orlandi. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 9123.
3. A.D. Becke. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648.
4. I. Tunnell, Z. Rinkevicius, P. Salek, O. Vahtras, T. Helgaker, H. Agren. J. Chem. Phys. 2003, 119, 11024.
5. H. Agren, O. Vahtras, B. Minaev. Adv. Quant. Chem. 1996, 27, 71.
6. D. Baunsgaard, N. Harrit, F. Negri, G. Orlandi, J. Fredriksen, R. Wilbrandt. J. Phys. Chem. A: 1998, 102, 10007.
7. T. Hara, Y. Nomura, S. Narita, H. Ito, T. Shibuya. J. Mol. Struct. 2003, 589, 139.