

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра радиотехники и электродинамики

**Структура электронно-возбуждённых состояний и спектры
флуоресценции фуллерена C₆₀**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 421 группы

направления 03.03.03 Радиофизика
код и наименование направления

физического факультета
наименование факультета

Хузасаитовой Файрузы Радиковны
фамилия, имя, отчество

Научный руководитель
д.ф.-м.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Г.Н.Тен
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:
д.ф.-м.н., профессор
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

О.Е. Глухова
инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

Введение

Актуальность проблемы. Синтетические материалы, эксплуатационные характеристики которых превосходят природные, в значительной степени определяют уровень жизни человечества. Среди этих материалов отдельный класс составляют каркасные соединения, который сравнительно недавно дополнен новыми структурами - сферическими молекулами, построенными только из атомов углерода и названными фуллеренами. Самым доступным и изученным является фуллерен C_{60} , хотя известны C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{84} , C_{90} , C_{96} и выше [1, 2]. Фуллерены можно отнести и к молекулам, и частицам, и кластерам. Кроме наноразмерной величины и замкнутой (сферической) структуры, эти соединения привлекают уникальной единой π -электронной системой и необычными электроноакцепторными свойствами. В ходе электрохимического восстановления фуллерены относительно легко, поэтапно и обратимо принимают несколько электронов. Кроме того, в фуллеренах, за счет делокализации электронов по гигантским жестким трехмерным структурам, реализуются беспрецедентно благоприятные условия для стабилизации заряженных частиц, в которых заряд и спиновая плотность на каждом атоме фуллереновой сферы значительно меньше, чем на атомах большинства органических акцепторов. Совокупность этих факторов делают фуллерены интересными объектами для создания донорно-акцепторных систем, имитирующих фотосинтез, преобразующих солнечный свет в электрическую энергию, генерирующих активные формы кислорода, захватывающих радикалы (антиоксиданты), проявляющих полу- и сверхпроводящие свойства, а также ферромагнетизм.

Цель работы – определение структуры и расчёт электронно-колебательных спектров первых двух электронных переходов фуллерена C_{60} в области 200-400 нм.

Для этого необходимо решить следующие задачи:

- 1) вычислить геометрические параметры, частоты и формы колебаний рассматриваемой молекулы в основном электронном состоянии;
- 2) рассмотреть частоты и формы колебаний этой молекулы в возбужденном электронном состоянии.

Расчёт колебательных спектров рассматриваемых молекулярных структур был выполнен методом DFT с помощью программы Gaussian-09.

Названия разделов ВКР:

- 1) Электронные спектры фуллерена C₆₀
- 2) Фотовозбуждение фуллеренов
- 3) Электронно-колебательные спектры фуллерена C₆₀

Основное содержание работы. В *первом разделе* представлены результаты теоретического исследования, выведенным методом DFT/PBE/TZ2P стабильности моно- и бис-циклоаддуктов фуллерена C₆₀. Обсуждается взаимосвязь между стабильностью бис-аддуктов и длинами связей моно-аддуктов. На примере реакций фуллеренов с азидами изучены взаимосвязи между стабильностью, механизмом и селективностью образования (5,6)- бис-изомеров C₆₀(NR)₂. Показано, что сведения об относительной стабильности региоизомеров являются необходимыми, но не достаточными величинами для анализа продуктов сложных реакций, к которым относятся взаимодействие фуллеренов с азидами.

В качестве меры стабильности изомеров использованы относительные величины полной и свободной энергий.

Ранее [3,4] была обнаружена высокая селективность реакций фуллерена с азидами. Были исследованы изомеры C₆₀(NH) методами HF and DFT с функционалами BLYP, B3LYP, PBE [5,6] и базисами 6-311G ** и TZ2P, что показало хорошее согласие между результатами [7].

Методом DFT/PBE/TZ2P по программе Природа [5,6] было проведено исследование влияние природы заместителей R на стабильность

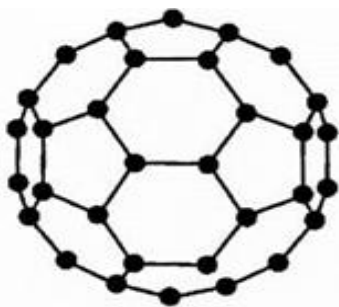
региоизомеров моно- и бис-аддуктов $C_{60}(NH)_2$ и нашли соответствие теоретических результатов экспериментальным [7-9].

Во *втором разделе* рассматривается полимеризация фуллеренов которая может происходить под воздействием видимого или ультрафиолетового излучения. При этом C_{60} переходит в фотополимеризованную фазу, нерастворимую в толуоле и других растворителях. Было обнаружено, что легирование фуллеритов щелочными металлами при определенных условиях приводит к созданию линейных цепочек из молекул C_{60} . Из рентгеновских дифрактограмм видно, что структура линейного полимера RbC_{60} является орторомбической при температуре ниже 350 К. Орторомбическая фаза AC_{60} была исследована на других щелочных металлах ($A = K, Rb, Cs$). Был выращен монокристалл $(KC_{60})_n$ длиной несколько десятков миллиметров. Наблюдалась димеризация замещенных и эндоэдральных фуллеренов. Движущей силой в этих случаях является наличие у молекулы неспаренного электрона.

Таким образом, анализ существующих экспериментальных данных намечает три основных пути полимеризации фуллеренов: давление, фотовозбуждение и перенос заряда.

Рамановские спектры детектировали переход в новую углеродную структуру, не имеющую черт ни C_{60} , ни графита, ни алмаза. Наблюдался линейный сдвиг края оптического поглощения с наклоном 0.14 эВ/ГПа. При 20 ГПа произошел переход в фазу аморфного углерода, не более прозрачную, чем аморфный углерод, полученный другими методами.

В *третьем разделе* прежде всего был вычислен электронный спектр фуллерена C_{60} (рис.1)



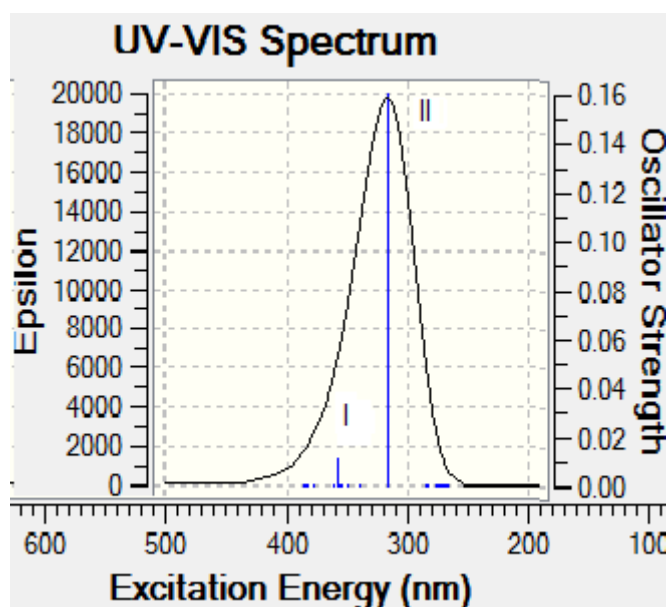


Рис. 1 Электронный спектр фуллерена C60

Спектр содержит два электронных перехода в области 360 и 320 нм

Были вычислены геометрические параметры (табл.), частоты и формы колебаний рассматриваемой молекулы в основном электронном состоянии, а после выбора модели молекулы в возбуждённом электронном состоянии - частоты и формы колебаний этих моделей (рис. 2).

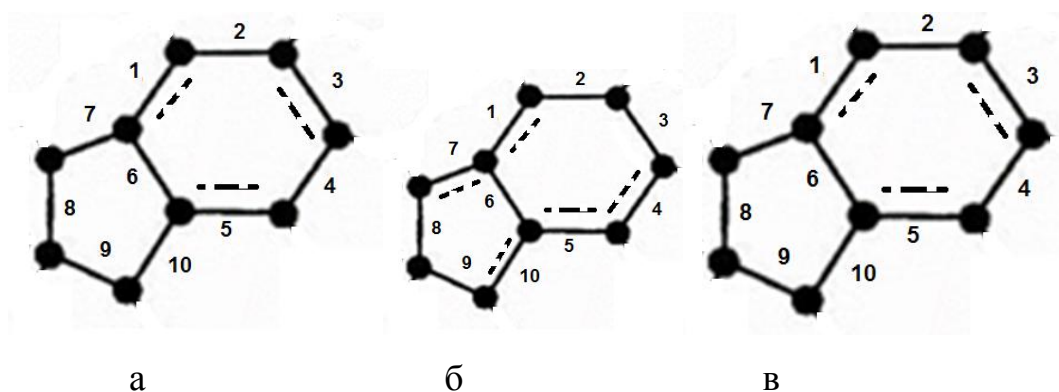


Рис. 2 Нумерация связей в двух сочленённых кольцах C60 и обозначение порядков связей в основном (а), первом (б) и втором (в) электронно-возбуждённых состояниях

Таблица длин связей C60 в основном состоянии и их изменений при переходе в первое и второе электронно-возбуждённые состояния (Å)

Номер связи	Длина связи		
	Основное состояние	Первое эл.-возб. состояние	Второе эл.-возб. состояние
1	1.395	1.410	1.419
2	1.453	1.461	1.452
3	1.395	1.469	1.412
4	1.453	1.443	1.454
5	1.395	1.421	1.414
6	1.453	1.455	1.453
7	1.453	1.446	1.449
8	1.453	1.448	1.455
9	1.453	1.448	1.449
10	1.453	1.438	1.450

Заключение

- Изменения длин связей в обоих углеродных кольцах при переходе в возбуждённые состояния небольшие и составляют 0.01–0.02 Å
- При переходе в первое электронное состояние атомы С пятичленного кольца выходят из плоскости сферы, что позволяет проводить реакцию полимеризации в результате образования ковалентных связей СС с атомами углерода другого фуллерена
- При переходе во второе электронное состояние динамика атомов углерода приводит, главным образом, к небольшому увеличению диаметра фуллерена C60

Список использованной литературы

1. Hirsch, A. Fullerenes: Chemistry and Reactions / A. Hirsch, M. Brettreich. - Wiley-VCH: Weinheim, 2005. - 422 p.

2. Синяшин, О.Г. Органические акцепторы на основе производных [60] фуллерена (аналитический обзор) / О. Г. Синяшин, И. П. Романова // Вестник РФФИ. - 2004. -Т. 4. - С. 29-66.

3. Романова, И.П. Синтез и электрохимические свойства индивидуальных изомеров изоциануратозамещенных бис-органозагомофуллеренов / И. П. Романова [и др.]. // Изв. АН. Сер. «Химия». - 2006. - №4.- С. 672-677.

4. Grosser, T. Ring Expansion of the Fullerene Core by Highly Regioselective Formation of Diazafulleroids / T. Grosser [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. - 1995. - Vol. 34. - P. 1343-1345.

5. Пердев, Ж. П. Обобщенная Градиентная Аппроксимация, Сделанная Простой / Ж. П.Пердев // Phys. Преподобный Летт. - 1996. - Том. 11. - С. 386-386

6. Лайков, Д. Н. Быстрая оценка функционала плотности обменно-корреляционных слагаемых с использованием разложения электронной плотности во вспомогательных базисных множествах / Д. Н. Лайков // хим. Физика. Латыш. -2011. -Том. 281. - С. 151-156.

7. Зверев В. В. Структура и относительные энергии региоизомеров и валентных изомеров аддуктов C₆₀. Исследование HF и DFT / В. В. Зверев [и др.] // Int. Ж. Квант. Чем. - 2007. - Том. 107. - №13. - С. 2442-2453.

8. Зверев В. В. Стабильные и неустойчивые 6,6 - и 5,6-закрытые и открытые аддукты фуллерена C₆₀ / В. В. Зверев, В. И. Коваленко // Фуллерен, нанотрубки и углеродная наноструктура. - 2012. - Том.16. - № 5-6. - С. 555-563.

9. Романова, И. П. Синтез и необычные электрохимические свойства нитропиримидинзамещенного диазадихомо(C₆₀-Ih)[6,6]фуллерена / И. П. Романова [и др.] // Коммуна. - 2016. - С. 309-311.

9. Е.Ф. Шека, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, Р.Н. Любовская, П.А. Трошин. ЖЭТФ 135, 848 (2009).

10. Cases, M. Mechanism of the Addition Reaction of Alkyl Azides to [60]Fullerene and the Subsequent N₂ Extrusion to Form Monoimino-[60]fullerenes / M. Cases [et al.] // J.Org. Chem. - 2001. - Vol. 66. - P. 433-442.

11. Лебедев В. В., Жогова К. Б., Быкова Т. А., Каверин Б. С., Карнацевич В. Л., Лопатин М. А. Термодинамика фуллерена C₆₀ в области 0-340 К // Изв. АН. Сер. Химическая. 1996. Т. 9. С. 2229-2233.

12. Haddon R. C. Electronic structure, conductivity, and superconductivity of alkali metal doped C₆₀ // Acc. Chem. Res. 1992. V. 25. P. 127-133.

13. Kao Y. H., Song L., Chung D., Fredette K. T. Preparation of halogen-doped superconductive fullerenes // Патент США US 5,380,703. H01B1/00.10.01.95.

14. Ata M., Machida H., Watanabe H. Alkali metal-bonded fullerene magnetic material // Патент Японии JP 05,129,121. H01F1/10.25.05.93.

15. Schoegl R., Werner H., Wohlers M. Metal fullerene intercalation compounds, process for their preparation and use as catalysts // Европейский патент EP 635,515. C07F15/00.25.01.95.

16. Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.J., Beck R.D., Diederich F., Fostiropoulos K., Huffman R., Krätschmer W., Rubin Y., Schriver K. E., Sensharma D., Whetten R. L. Characterization of the soluble all-carbon molecules C₆₀ and C₇₀ // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 830-863.

17. Cataldo F., Da Ros T. Medicinal chemistry and pharmacological potential of fullerenes and carbon nanotubes. Springer, Netherlands, 2015- P. 810-813.

18. K. Hedberg et al. Science 254, 410 (1991). - P.210-211.

19. Y. Saito, H. Shinohara, A. Ohshita. Jap.J.Appl.Phys. A30, L1068 (1991). C. 148-149

20. А.В. Баженов, А.В. Горбунов, К.Г. Волкодав. Письма в ЖЭТФ 60, 326 (1994). С. 56-57

21. B.S. Razbirin, E.F. Sheka, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, P.A. Troshin, R.N. Lyubovskaya. Письма в ЖЭТФ 87, 159(2008).

22. Е.Ф. Шека, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, Р.Н. Любовская, П.А. Трошин. ЖЭТФ 135, 5, 848 (2009).
23. E.F. Sheka, B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, M.Yu. Degunov, R.N. Lyubovskaya, P.A. Troshin, N.V. Kamanina. <http://arXiv.org/abs/0901.3728v1>.
24. И.А. Нуретдинов, В.П. Губская, В.В. Янилкин, В.И. Морозов, В.В. Зверев, А.В. Ильясов, Г.М. Фазлеева, Н.В. Настапова, Д.В. Ильматова. Изв. АН. Сер. хим. 4, 582 (2001).
25. B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, E.F. Sheka, M. Prato. Int. J. Quant. Chem. 107, 2787 (2007).
26. M. Prato, M. Magini. Acc. Chem. Res. 31, 519 (1998).
27. E.F. Sheka. Int. J. Quant. Chem. 107, 2803 (2007).
28. L. Noodleman. J. Chem. Phys. 74, 5737 (1981).
29. Е.Ф. Шека, В.И. Заяц. ЖФХ 79, 22 (2005).
30. E.F. Sheka. Int. J. Quant. Chem. 100, 388 (2004).
31. E.F. Sheka. Chem. Phys. Lett. 438, 119 (2007).
32. В. Рас, Р. Petelenz, А. Eilmes, R.W. Munn. J. Chem. Phys. 109, 7923 (1998).
33. А. Eilmes, В. Рас. Private communication (2007).
34. Б.С. Разбирин, Е.Ф. Шека, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, П.А. Трошин, Р.Н. Любовская. ФТТ 51, 6, 1238 (2009).