

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ И ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОФУЛЛЕРЕНОВ

Помогаев В. А.

СФТИ, г. Томск, Россия, varom@ngs.ru.

Фуллерены C₆₀ образуют с водородом ряд соединений с общей формулой C₆₀H_x (гидрофуллерены), где x - количество присоединяемых атомов водорода. Относительная легкость получения гидридов и насыщенность водородом делает их привлекательными для массового использования в аккумуляторных батареях. Таким образом, исследование вероятностей процессов присоединения атомов водорода к фуллерену C₆₀ представляет определенный теоретический и практический интерес.

Теоретические исследования спектральных, фотофизических и фотохимических характеристик C₆₀ проводились в рамках квантово-химического метода ЧПДП, хорошо себя зарекомендовавшего при изучении различных ароматических структур. Рассматривалась молекула с усредненными длинами связей 1,4 Å, принимаемых для бензольных циклов. Получены следующие результаты: первый потенциал ионизации - 6,51 эВ, все ниже рассмотренные состояния трижды вырождены; частоты поглощения - 338,2 нм (3,66 эВ или 29570 см⁻¹) и 294,1 нм (4,21 эВ или 34000 см⁻¹) при силах осцилляторов 0,04 и 0,36 соответственно, что неплохо согласуется с экспериментальными данными (потенциал ионизации 5,8...7,6 эВ, полосы поглощения 330...335 нм и 257...265 нм); низшие S₁ и T₁ состояния имеют энергии 605,5 нм (2,05 эВ или 16520 см⁻¹) и 732,7 нм (1,69 эВ или 13650 см⁻¹) соответственно (экспериментальные данные 1,9...2,0 эВ и 1,6 эВ). Вероятности поглощения в S₁ и флуоресценции очень малы из-за почти нулевой силы осциллятора. Время жизни этого состояния полностью определяет интеркомбинационный переход S₁→T₁ ($k_{sr} \sim 1,3 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$),

$\tau_{ж} = 0,8$ нс), что близко к экспериментальным данным ($\tau_{ж} = 1,2 \dots 1,3$ нс).

Пути присоединения атомов водорода к С₆₀, исследовались с помощью молекулярного электростатического потенциала (МЭСП), который определяется как энергия взаимодействия ядер электронного облака молекулы с положительным точечным единичным «пробным» зарядом, помещенным в определенной точке окружающего молекулу пространства. Согласно проведенным расчетам минимумы МЭСП приходятся на середины связей на расстоянии 1,86-2,21 Å от атомов, образующих связь. Присоединение водорода к одному из углеродов ведет к разрыву двойной углеродной связи, что обуславливает реакционную способность второго атома связи и присоединение к реакционному центру еще одного атома водорода, откуда следует, что количество присоединенных атомов всегда будет четным.

Наиболее глубокие минимумы МЭСП расположены только возле двух углеродных связей (-20,2 кДж/моль), что может приводить к образованию гидрофуллеренов С₆₀H₂ и С₆₀H₄. Далее с уменьшением значений минимумов МЭСП падает вероятность присоединения водорода: 4 одинаковых значений минимума (-15,5 кДж/моль) могут обуславливать образование гидрофуллеренов от С₆₀H₂ до С₆₀H₄; 2 минимума (-10,4 кДж/моль) - до С₆₀H₆; 8 минимумов (от -7,0 кДж/моль до -6,5 кДж/моль) - до С₆₀H₈; Ю минимумов (от -5,6 кДж/моль до -5,2 кДж/моль) - до С₆₀H₁₀. Над 4 связями значение минимума МЭСП менее -0,5 кДж/моль, что делает маловероятным присоединение водорода по этим связям. Если и возможно получение гидрофуллеренов от С₆₀H₁₂ до С₆₀H₁₈, то только при особых условиях - усиление электрофильных свойств фуллерена за счет смеси с другими материалами и усиления давления водородного газа. Следует добавить, что по установленному порядку присоединения водорода к С₆₀ возможно также присоединение и других заместителей.