

Об изменении энергетической структуры молекулярных орбиталей фуллерена C₆₀ под воздействием химических связей

© Ю.Ф. Бирюлин, В.С. Вихнин, В.Н. Згонник

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: biryulin@nano.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 15 апреля 1999 г.)

Представлены экспериментальные результаты и объясняющая их простая теоретическая модель изменения энергии излучательных переходов в системе молекулярных орбиталей HOMO–LUMO фуллерена C₆₀ под воздействием химического ковалентного присоединения к нему цепей полимера или иных лигандов.

Ранее [1] на примере ”звездообразных” полимеров с ядром — фуллереном было показано, что присоединение полимерных цепей к C₆₀ через ковалентные связи существенно изменяет электронную структуру фуллерена. Изучение методом фотолюминесценции излучательных переходов в системе молекулярных орбиталей HOMO–LUMO фуллерена с химически присоединенными к нему цепочками полистирола привело нас к выводу о том, что каждая вновь образующаяся ковалентная химсвязь вызывает изменение структуры HOMO–LUMO, приводящее к увеличению энергетического зазора, трактуемого как запрещенная зона C₆₀. Это увеличение энергии излучательных переходов можно в первом приближении считать линейным (при изменении числа присоединенных к фуллеренам цепей полистирола от 1 до 6). Оно приближенно подчиняется линейной эмпирической зависимости $\Delta E = 0.04n$, где ΔE — величина энергетического сдвига максимума спектра фотолюминесценции, выраженная, в eV, n — число присоединенных к фуллерену цепей полистирола. Графически этот экспериментальный факт изображен на рисунке.

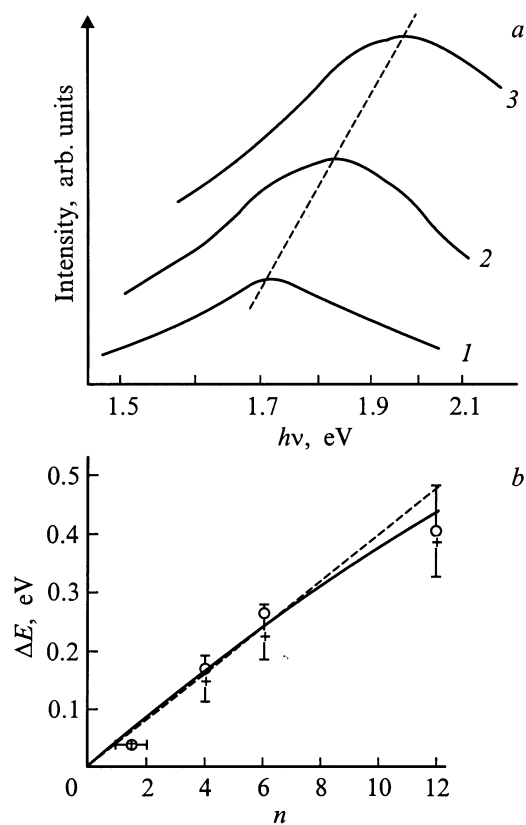
Теоретическое рассмотрение данного факта следует начинать с позиции смешивания волновых функций фрагментов лигандов (в нашем случае — ковалентные C–C и C–H-связи, появляющиеся в процессе синтеза полистириллития с фуллереном [2]) и основного состояния фуллерена. В первом приближении его можно описать как $(\psi + \alpha\Psi_1\Psi_2)/(1 + \alpha^2)^{1/2}$, где ψ — волновая функция электронов на молекуле фуллерена, Ψ_1, Ψ_2 — волновые функции электронов, принадлежащих фрагментам лигандов и оказывающих воздействие на электронную структуру фуллерена при разрыве одной из его двойных C–C-связей и образовании C–C-связи (с цепью полистирола) и C–H-связи (в результате реакции ”живущего” полистириллития с фуллереном, водой и заменой Li на водород на втором конце разорванной двойной связи [2]), α — коэффициент смешивания. В общем случае такое смешивание волновых функций можно приближенно рассматривать как сумму ”возмущений”, вносимых каждой парой образовавшихся новых химических связей. В результате волновая функция системы представляется в виде

$$(\psi + \sum \alpha_i \Psi_i \Psi_{i+1}) / (1 + \sum \alpha_i^2)^{1/2}.$$

Для кванта излучательного перехода HOMO–LUMO рассматриваемый механизм приводит к выражению вида

$$h\nu = [\Delta^2 + n(W_1^2 + W_2^2)]^{1/2}, \quad (1)$$

где Δ — исходный ”зазор” HOMO–LUMO невозмущенного фуллерена, n — число пар появившихся химсвязей



a — спектры ФЛ пленок, фуллеренсодержащих полистиролов с числом присоединенных цепей полистирола (ПС): 1 — 1–2 цепи ПС; 2 — 4 цепи ПС; 3 — 6 цепей ПС. $T = 300$ К. *b* — энергетический сдвиг максимума спектра ФЛ в зависимости от числа присоединенных к фуллерену цепей полистирола. Экспериментальные точки: кружки — 300 К, крестики — 77 К. Точки при $n = 12$ получены для пленки соединения C₆₀(C₆H₅)₁₂. Штриховая линия — линейная эмпирическая зависимость $\Delta E = 0.04n$; сплошная линия — расчет по формуле (1).

зей (по одной паре на каждую "разорванную" двойную связь) и W_1, W_2 — матричные элементы гамильтониана смешивания состояний для случаев образования C–C- и C–H-связей соответственно.

Приведенная выше зависимость "зазора" НОМО–LUMO от числа химсвязей носит субкорневой характер. При большом числе связей рост эффективного "зазора" НОМО–LUMO должен выходить в соответствии с (1) на корневую зависимость.

Выражение (1) хорошо согласуется с экспериментом (см. рисунок, *b*) в пределах его ошибок.

Несмотря на предположение о независимости ($W_1^2 + W_2^2$) от последовательного увеличения числа связей n (которое может нарушаться при достаточно больших n), предложенная простая модель, по-видимому, отражает реальную физическую ситуацию и способна объяснить наблюдаемые в эксперименте результаты энергетического сдвига максимума спектра ФЛ фуллерена при появлении на его сферической поверхности новых химических связей. Тип таких связей может отражаться на величине $W_{1,2}$ (значении матричного элемента), но характер зависимости, по нашему мнению, должен сохраняться. Понятно при этом, почему на энергетическом сдвиге не сказывается собственно химическая структура лиганда, а определяющее значение имеет только тип связи — структура фуллерена слабо зависит от свойств всей цепочки полимера или фенильных колец, присоединенных к нему, но существенным образом зависит от ближайших атомов, с которыми фуллерен вступает в ковалентную связь.

Работа выполнена в рамках Государственной научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред", направление "Фуллерены и атомные кластеры" (проект № 98076, "Полимер-2").

Список литературы

- [1] A.N. Aleshin, Yu.F. Biryulin, N.B. Mironkov, L.V. Sharonova, E.N. Fadeeva, V.N. Zgonnik. Fullerene science and technology **6**, 3, 545 (1998).
- [2] В.Н. Згонник, Е.Ю. Меленевская, Л.С. Литвинова, Е.Е. Кевер, Л.В. Виноградова, И.В. Терентьева. Высокомолекуляр. соединения, сер. А, **38**, 2, 203 (1996).