

УДК 546.26:535.215

МОДЕЛИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ СЛОИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФУЛЛЕРЕНОВ

© Д.В. Лопатин

Ключевые слова: фуллерены; электронные свойства; фотопроводимость; DFT.

На основе полученных теоретических результатов об электронных свойствах рассмотрены возможные модели фотопроводимости и родственных явлений в слоистых молекулярных комплексах на основе фуллерена C_{60} . Показано, что наиболее вероятным механизмом образования свободных носителей заряда является диссоциация СТ-экситонов. Экситонные состояния образуются за счет межмолекулярный переноса заряда с близлежащих НОМО и LUMO орбиталей, благодаря перекрытию π -орбиталей молекул донора и фуллерена в комплексе.

ВВЕДЕНИЕ

Как следует из работ, посвященных исследованию фотопроводимости фуллерита C_{60} [1] и слоистых комплексов фуллерена C_{60} с органическими донорами $Bz_4VTPE \cdot C_{60}$ [2], $TMPDA \cdot C_{60}$ [3] и $LCV \cdot C_{60}$ [4], $TVPDA \cdot C_{60}$ [5] и металлоорганическими донорами [6, 7], в исследуемых материалах не происходит прямого межзонного поглощения света, приводящего к появлению свободных электронов и дырок. Фототок обусловлен движением зарядов, образующихся в результате диссоциации экситонных состояний, причем мультиплетность последних существенно влияет на скорость процессов, которые проходят за времена, существенно меньшие, чем время спин-решеточной релаксации [1, 5, 8]. В случае отсутствия надежных сведений об электронной структуре и определении механизмов образования экситонных состояний необходимо привлечь дополнительные данные. *Цель данной работы* – провести теоретические расчеты, направленные на определение механизма фотопроводимости в слоистых молекулярных комплексах фуллеренов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В качестве объектов исследования были выбраны следующие молекулярные кристаллы фуллеренов C_{60} с фотоактивными донорами: органические ($TVPDA - N, N, N', N'$ -тетрабензил-*p*-фенилендиамин; $TMPDA - N, N, N', N'$ -тетраметил-*p*-фенилендиамин; $LMG - 4, 4'$ -бензолидин (*N, N*-диметиланилин («лейко-малахит зеленый»)); $LCV - 4, 4', 4''$ -метилдинтрис (*N, N*-диметиланилин) («лейко-кристаллический фиолетовый»); $Bz_4VTPE -$ тетрабензол (1,2-бис[4*H*-тиопиран-4-илден]этен) и металлоорганические $(Cu_{II}(Etdtc)_2 -$ дитиокарбамат двухвалентной меди).

Процедура оптимизации геометрических параметров производилась методом теории функционала плотности (DFT) с использованием трехпараметрического гибридного функционала Беке [9] и корреляционного

функционала Ли, Янга, Пара [10] (метод B3LYP). Атомные орбитали описывались 6-311G⁺⁺ базисным набором с добавлением поляризирующих атомных *d, f*-орбиталей. Данный базис наиболее корректно определен для атомов в ряду «H-Kr» [11]. Все атомы исследуемых комплексов лежат в данном ряду. Критерием прекращения вычислительных итераций было достижение среднеквадратичным градиентом (RMS-gradient) стандартной для многих квантово-химических пакетов величины $10^{-5} - 10^{-8}$ а. е. Расчеты возбужденного состояния – в рамках метода, зависящего от времени функционала плотности TD-DFT. Для расчетов использовали программный пакет GAUSSIAN 03 [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ

После процедуры оптимизации геометрических параметров молекулярных комплексов были проведены квантово-механические расчеты одноэлектронного спектра, определена энергия молекулярных орбиталей. На основе модельных данных все комплексы можно отнести к полупроводникам (табл. 1). Величина зазора НОМО–LUMO (ΔE) для исследованных молекулярных комплексов с органическими донорами имеет значения 1,22–1,73 эВ и меньше, чем в фуллерене C_{60} . Для изолированных молекул доноров моделирование дает величину $\Delta E_D = 2,94 - 4,72$ эВ, что значительно больше, чем в молекулярном комплексе.

При сравнении теоретических энергетических спектров молекулярных орбиталей молекул донора, комплекса и фуллерена видно, что комплексы $TVPDA \cdot C_{60}$, $TMPDA \cdot C_{60}$, $LMG \cdot C_{60}$, $LCV \cdot C_{60}$, $Bz_4VTPE \cdot C_{60}$ и $\{Cu_{II}(Etdtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ имеют более тонкую электронную структуру. Наблюдается смещение и увеличение числа линий в спектрах комплексов по сравнению со спектрами индивидуальных молекул доноров. Обнаружено, что электронная плотность НОМО практически полностью локализована на молекуле донора, а LUMO – на остоле фуллерена C_{60} (хотя имеются и малые вклады в формирование орбиталей НОМО – электронов C_{60} и LUMO – π -электронов донора).

Таблица 1

Величина зазора HOMO–LUMO		
№	Молекула/комплекс	ΔE , эВ
1	C_{60}	1,871
2	TMPDA	4,141
	TMPDA	4,420
3	LMG	4,729
4	LCV	4,279
5	Bz ₄ BTPE	2,943
6	Cu _{II} (Etdtc) ₂	3,882
7	TMPDA·C ₆₀	1,265
8	TBPDA·C ₆₀	1,215
9	LMG·C ₆₀	1,450
10	LCV·C ₆₀	1,499
11	Bz ₄ BTPE·C ₆₀	1,731
12	{Cu _{II} (Etdtc) ₂ } ₂ ·C ₆₀	2,177

ОБСУЖДЕНИЕ

Образование экситонных состояний в слоистых молекулярных комплексах с оптически активными органическими и металлоорганическими донорами можно представить в виде четырех наиболее вероятных моделей (рис. 1).

Модель 1. Фотовозбуждение донора светом с энергией фотонов большей, чем разница энергий его HOMO и LUMO уровней с последующим переносом электрона с возбужденной молекулы донора на молекулу фуллерена (последовательные процессы «A₁» и «A₂» на рис. 1). Данный электронный переход может приводить к образованию промежуточных метастабильных экситонных состояний, например, в композициях проводящих полимеров с C₆₀ [13].

Модель 2. Перенос электрона с HOMO донора на HOMO возбужденной молекулы C₆₀ («B₁»), поскольку в возбужденном состоянии акцепторные свойства фуллерена выражены ярче, чем в основном состоянии. В данном случае могут реализоваться дипольно-разрешенные внутримолекулярные переходы в молекуле C₆₀ с энергией 3,58 и 4,77 эВ («B₁^F» на рис. 1) [14].

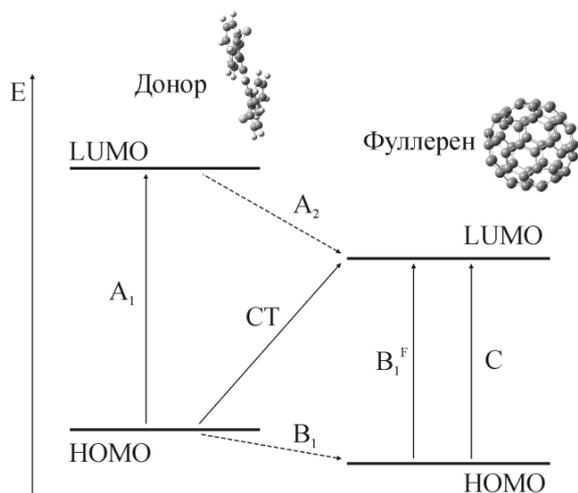


Рис. 1. Схема возможных электронных переходов в молекулярных комплексах на основе фуллерена C₆₀

Модель 3. Межмолекулярный оптический переход между HOMO и LUMO соседних молекул фуллерена (процесс «C») также может приводить к появлению экситонных состояний (СТ-экситонов) с энергией образования 2,64 эВ [15]. При этом электрон и дырка локализованы на разных молекулах C₆₀.

Модель 4. Прямой межмолекулярный перенос заряда с HOMO донора на LUMO фуллерена (процесс «СТ») благодаря перекрытию π -орбиталей молекул донора и фуллерена.

Основываясь на полученных теоретических результатах, рассмотрим применимость моделей фотопроводимости и родственных явлений в исследуемых молекулярных кристаллах на основе фуллеренов. По результатам моделирования величина зазора HOMO–LUMO (ΔE_D) в молекуле донора значительно на 1,2–3,2 эВ превосходит тот же параметр молекулярного комплекса ΔE_C . При этом величина энергетического зазора HOMO–LUMO во всех исследованных молекулярных комплексах меньше, чем в фуллерене ΔE_F и значительно меньше энергии дипольно-разрешенных внутримолекулярных переходов в фуллерене (E_d). Таким образом, ввиду соотношения $\Delta E_C < \Delta E_F \ll (E_d, E_D)$ представляется маловероятными образование экситонных состояний, связанных с реализацией механизмов 1–3 (условные обозначения «A₁/A₂», «B₁/B₁^F», «C»). В пользу механизма 4 (условное обозначение перехода «СТ») говорит тот факт, что по результатам моделирования в исследуемых комплексах электронная плотность HOMO практически полностью локализована на молекуле донора, а LUMO – на каркасе фуллерена C₆₀ [16].

С учетом вышесказанного и результатов работ [17–19] механизм фотопроводимости и родственных явлений может быть представлен следующим образом. Движущиеся фотоны создают переменные электрические поля, которые могут вызывать электронные переходы на более высокие уровни энергии. Первоначально образуется возбужденное состояние – *плазмон*, т. е. состояние, в котором одновременно возбуждено много электронов. За времена порядка 10⁻¹⁵ с плазмон распадается, при этом молекула переходит в сверхвозбужденное состояние с последующей автоионизацией с эффективностью около 80 %. Разница уровней энергии между молекулярными орбиталями донора и акцептора обеспечивает движущую силу для элементарного переноса заряда (процесс «СТ», рис. 1).

Вследствие малой диэлектрической проницаемости в органических материалах ($\epsilon \sim 3-4$) кулоновски связанные электрон-дырочные пары на расстоянии порядка межмолекулярных контактов (0,26–0,35 нм) [16, 20] имеют энергию связи 0,5–1 эВ [21]. Так как разница энергий HOMO–LUMO больше, чем энергия связи экситона, происходит субпикосекундный перенос заряда от донора к акцептору. Происходит образование нейтрального экситонного состояния с переносом заряда (СТ-экситона). Отметим, что по результатам расчетов возбужденных состояний молекулярных комплексов фуллеренов к образованию СТ приводят не только переходы типа HOMO–LUMO, но и ряда близлежащих к ним орбиталей [22].

Мигрирующие экситоны в кристаллах участвуют в двух конкурирующих процессах: распад на свободные носители заряда и взаимодействие с примесными центрами или дефектами. Процесс взаимодействия эксито-

нов со структурными несовершенствами затрудняет движение экситона и стимулирует его преждевременную нефотоактивную аннигиляцию. Однако вероятность аннигиляции ниже, чем прямой распад экситона. За счет пространственной делокализации электрона на объемной молекуле C_{60} и дырки на акцепторе и последующего движения электрона по фуллереновому слою вследствие эффективного перекрытия молекулярных орбиталей соседних молекул происходит распад СТ-экситона и образование свободных носителей зарядов с большим временем жизни.

ЛИТЕРАТУРА

1. Golovin Yu.I., Lopatin D.V., Umrikhin A.V., Nikolaev R.K., Shmurak S.Z. Photoconductivity Spectrum of C_{60} Single Crystals Placed in a Magnetic Field // *Doklady Physics*. 2002. V. 47. № 12. P. 849-851
2. Konarev D.V., Khasanov S.S., Saito G., Litvinov A.L., Lyubovskaya R.N., Lopatin D.V., Rodaev V.V., Umrikhin A.V., Nakatsuji K. Synthesis, crystal structure and photoconductivity of new molecular complex of C_{60} with tetrabenzol (1,2-bis[4h-thiopyran-4-ylidene]ethene): BZATPE C_{60} // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005. V. 66. № 5. P. 711-715.
3. Golovin Yu.I., Lopatin D.V., Rodaev V.V., Konarev D.V., Litvinov A.L., Lyubovskaya R.N. On the photoconductivity of layered molecular complex of fullerene C_{60} with saturated amine TMPDA // *Phys. Stat. Sol. (tr)*. 2006. V. 1. P. 56-58.
4. Golovin Yu.I., Lopatin D.V., Rodaev V.V., Konarev D.V., Litvinov A.L., Lyubovskaya R.N. Photoconductivity of crystalline molecular complex of fullerene C_{60} with amine LCV // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2006. V. 243. P. 78-80.
5. Lopatin D.V., Rodaev V.V., Umrikhin A.V., Konarev D.V., Litvinov A.L., Lyubovskaya R.N. Photogeneration of free charge carriers in the donor-acceptor complex TBPDA- $(C_{60})_2$ // *Journal of Materials Chemistry*. 2005. V. 15. № 6. P. 657-660.
6. Konarev D.V., Saito G., Yudanov E.I., Lyubovskaya R.N., Kovalevsky A.Y., Coppens P., Lopatin D.V., Umrikhin A.V. Synthesis, crystal structure and photoconductivity of the first [60]fullerene complex with metal diethyldithiocarbamate: $\{Cu^I(dedtc)_2\}_2 \cdot C_{60}$ // *Dalton Transactions: An International Journal of Inorganic Chemistry*. 2005. № 10. P. 1821-1825/
7. Konarev D.V., Lyubovskaya R.N., Khasanov S.S., Kovalevsky A.Yu., Lopatin D.V., Rodaev V.V., Saito G., Náfrádi B., Forró L. Supramolecular approach to the synthesis of [60]fullerene-metal dithiocarbamate complexes, $\{(M^I(R_2dtc)_2) X \cdot L\} \cdot C_{60}$ ($M = Zn, Cd, Hg, Fe$, and Mn ; $X = 1$ and 2). The study of magnetic properties and photoconductivity // *Crystal Growth and Design*. 2008. V. 8. № 4. P. 1161-1172.
8. Golovin Yu.I., Lopatin D.V., Umrikhin A.V., Nikolaev R.K. Influence of a weak magnetic field on photoconductivity spectrum of C_{60} single crystal // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2004. V. 12. № 1-2. P. 81-85.
9. Becke A.D. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648-5653.
10. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. P. 785-789.
11. Foresman J.B., Frisch A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2nd ed. Wallingford, 1996. P. 302.
12. Gaussian. Revision E. / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2004.
13. Nalwa H.S. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*. N. Y.: Wiley, 1997. P. 414.
14. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. San Diego: Academic Press, 1995. P. 965.
15. Kazaoui S., Minami N., Tanabe Y., Byrne H.J., Eilmel A., Petelenz P. Comprehensive analysis of intermolecular charge-transfer excited states in C_{60} and C_{70} films // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 58. P. 7689-7700.
16. Lopatin D.V. Electronic Structures of Fullerene C_{60} Derivative: DFT Modeling // *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems – II*. 2011. V. 2. P. 281-286.
17. Lee C.H., Yu G., Moses D., Pakbaz K. Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C_{60} : Photoinduced electron transfer // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 48. P. 1789-179.
18. Sariciftci N.S., Smilowitz L., Heeger A.J., Wudl F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene // *Science*. 1992. V. 258. P. 1474-1476.
19. Brabec C.J., Zerza G., Cerullo G., De Silvestri S., Luzzati S., Hummel J.C., Sariciftci S. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time // *Chem. Phys. Lett*. 2001. V. 340. P. 232-236.
20. Лопатин Д.В., Чиркин Е.С. Кристаллическая структура слоистых комплексов фуллеренов // *Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки*. Тамбов, 2010. Т. 15. Вып. 3. С. 955-957.
21. Hill G., Kahn A., Soos Z. G. Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules // *Chem. Phys. Lett*. 2000. V. 327. № 3. P. 181-188.
22. Lopatin D.V. Defect structure of fullerene C_{60} molecular complex // *Gaudeamus*. 2012. № 2. С. 240-242.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10 02 00763а).

Поступила в редакцию 23 ноября 2012 г.

Lopatin D.V. MODELS OF PHOTOCONDUCTIVITY OF LAYERED MOLECULAR FULLERENE COMPLEXES

Based on the theoretical results on the electronic properties, the possible model of photoconductivity and related phenomena in layered molecular complexes based on C_{60} are considered. It is shown that the most probable mechanism of the formation of free charge carriers is the dissociation of CT-excitons. Exciton states are formed by intermolecular charge transfer from the HOMO and LUMO of nearby orbitals by overlapping π -orbitals of the donor and the fullerene molecules in the complex.

Key words: fullerenes; electronic properties; photoconductivity; DFT.