

ПЕРЕСТРОЙКА И АКТИВАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И C_{70} В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2014 А. В. Тучин

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: a.tuchin@bk.ru

Поступила в редакцию 09.07.2014 г.

Аннотация. Представлены результаты расчетов методом теории функционала плотности смещения частот всех 174 и 204 мод фуллера C_{60} и C_{70} в интервале напряженностей электрических полей от 0 до 0.5 В/Å. Установлено полевое красное смещение, расщепление и активация колебательных мод в ИК- и Рамановском спектрах. Обнаружено, что перекрытие и взаимодействие близко расположенных мод разной симметрии может приводить к их смещению в коротковолновую область спектра молекул.

Ключевые слова: фуллерен, ИК-спектр, Рамановский спектр, электрическое поле, метод теории функционала плотности, активация колебательной моды.

ВВЕДЕНИЕ

Активные исследования систем полимер/фуллерен определяются достигнутыми успехами в органической электронике [1—5]. Сильные акцепторные свойства фуллера C_{60} и почти сферическая структура позволяют формировать объемный гетеропереход в полимерах, что используется для создания солнечных преобразователей [4, 5]. При этом происходят структурные изменения и перераспределение электронной плотности между донором и акцептором. Изменение локального электрического окружения находит отражение в интенсивности и положении колебательных мод ИК-спектра молекул и наночастиц [6—8]. Gearba *et al.* в работе [5] на основе вибрационного эффекта Штарка экспериментально определил, что локальные электрические поля в смеси поли-3-гесилтиофен (РЗНТ): метиловый эфир фенил- C_{61} -масляной кислоты (РСВМ) достигают напряженности $E \sim 0.2$ В/нм. Локальные электрические поля играют важную роль при агрегации и самоорганизации наночастиц и углеродных наноматериалов в частности [9—11]. Lin *et al.* показал повышение эффективности преобразования солнечного элемента на основе РЗНТ: РСВМ за счет самоорганизации и фазового разделения под действием приложенного постоянного электрического поля [12]. Liu *et al.* предложил использовать полевое управление ориентацией фуллера C_{60} для создания ячеек памяти [13]. Напряженность поля, при

которой экспериментально зафиксирован управляемый поворот молекулы, составила 1.25—2.00 В/Å. Сильные электрические поля приводят к качественным изменениям электронной структуры и перестройке колебательного спектра фуллера. К сожалению, в литературе приводятся данные о смещении частот ИК-спектра функциональных групп и небольших молекул (ацетон, монооксид углерода, глицин и т. д.) [7—8]. Вибрационный эффект Штарка в фуллерах изучен недостаточно.

Известно, что в изолированном фуллере C_{60} все 60 атомов углерода эквиваленты [14, 15]. Высокая симметрия усеченного икосаэдра I_h накладывает жесткие ограничения на форму колебаний молекулы [15—18]. Неприводимым представлениям $2 (A_g)$, $1 (A_u)$, $4 (T_{1g})$, $5 (T_{1u})$, $4 (T_{2g})$, $5 (T_{2u})$, $6 (G_g)$, $6 (G_u)$, $8 (H_g)$ и $7 (H_u)$ соответствуют 174 колебательные моды [15, 19]. Размерности неприводимых представлений А, Т, G и H равны 1, 3, 4 и 5 соответственно. Индексами g и u обозначаются четные и нечетные моды. Высокая симметрия накладывает ограничения на число активных мод в ИК-спектре. В изолированной молекуле активными являются четыре T_{1u} моды [17]. Внешнее электрическое поле понижает симметрию фуллера C_{60} и может приводить к активации «замороженных» мод [19, 20]. Известен эффект смешивания близко расположенных мод при небольшом внешнем возмущении, поэтому анализ колебательного спектра

фуллерена C_{60} в электрическом поле необходимо проводить с учетом всех 174 мод [15].

Целью работы является теоретическое исследование методом теории функционала плотности перестройки колебательного спектра и активации мод изолированного фуллерена C_{60} и его ближайшего гомолога C_{70} в интервале электрических полей от 0 до 0.5 В/Å.

МЕТОД РАСЧЕТА

Моделирование электронной структуры и ИК-спектров фуллерена C_{60} и C_{70} (рис. 1) проводилось методом теории функционала плотности (*density functional theory* — DFT) [21, 22] в программном комплексе Gaussian09 [23] в Супервычислительном центре Воронежского государственного университета. В работе используется обменно-корреляционный функционал B3LYP (Becke, Lee, Yang, Parr) [24] и валентно-расщепленный базис 6—31G. На

первом этапе оптимизировалась геометрия молекул, затем рассчитывался колебательный спектр. Частоты корректировались масштабирующим множителем 0.9613 на основе рекомендаций разработчиков программного пакета [25]. Соотнесение мод фуллерена C_{60} по симметрии проводилось в соответствии с работой [15], где проведен наиболее полный анализ колебательного спектра на основе результатов ИК-спектроскопии, неупругого рассеяния нейтронов, флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов высокого разрешения.

В электрическом поле под действием пондеромоторных сил углеродный скелет фуллеренов деформируется [20, 26—28]. Поэтому оптимизация геометрии молекулы в электрическом поле проводилась без сохранения симметрии. Исследуемый интервал напряженностей поля, направленного параллельно оси пятого порядка, составляет $E=0—0.5$ В/Å. Для характеристики колебательного спектра возбужденного фуллерена C_{60} и C_{70} введем следующие обозначения: $\bar{\nu}$ — среднее арифметическое частот колебаний одинаковой симметрии, $\Delta=\bar{\nu}-\nu$ — полевое смещение частоты относительно невозбужденного состояния молекулы, σ — ширина полосы колебаний одинаковой симметрии.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C_{60}

В табл. 1 представлен колебательный спектр невозбужденного фуллерена C_{60} в сравнении с экспериментальными данными [15] и теоретическими расчетами методами DFT [16, 18] и Хартри-Фока [17]. Относительная погрешность рассчитанных частот относительно работы [15] не превышает 4% за исключением T_{3u} (2) и T_{3g} (3), превосходя по точности расчеты [16], [17], за исключением A_g (1), T_{1u} (1), G_u (3), T_{3g} (3), G_g (5) и T_{3g} (4) мод. Наиболее близкими к экспериментальным значениям являются частоты определенные в [18], что обусловлено выбором более широкого базиса 6—311*G в сравнении с использованным в настоящей работе.

В частотном диапазоне 200—400 cm^{-1} расположено три моды: активная в Рамановском спектре H_g (1) и две «замороженные» T_{3u} (1) и G_u (1). Две активные в ИК-спектре моды T_{1u} (1), T_{1u} (2), две активные в Рамановском спектре H_g (2), A_g (1) и семь неактивных мод заполняют интервал частот 400—700 cm^{-1} . Девять мод занимают частотный диапазон 700—800 cm^{-1} . Две из них H_g (3) и H_g (4) активны в Рамановском спектре. Моды T_{1g} (2), T_{3u} (3), G_u (4) и A_u неактивны и расположены в интер-

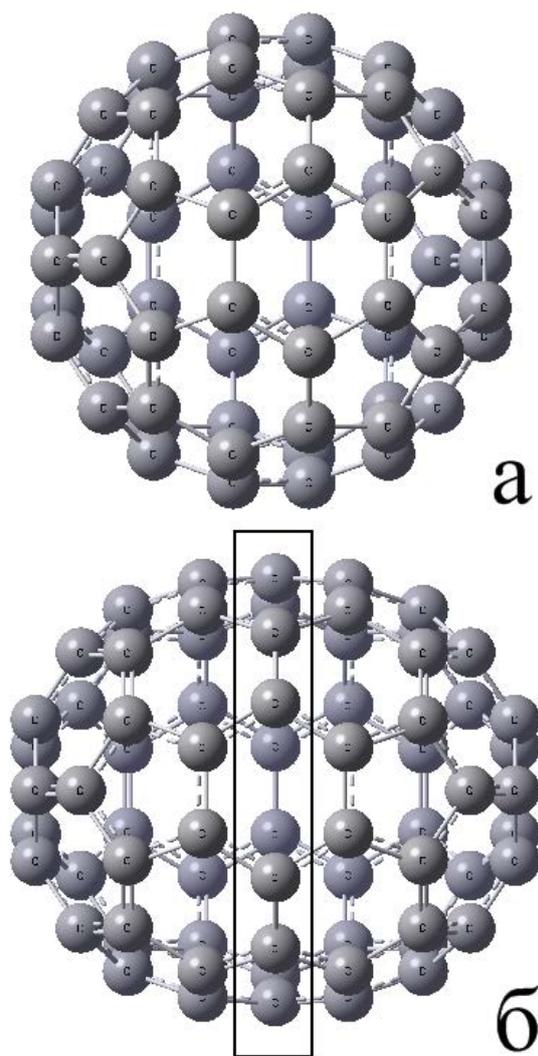


Рис. 1. Структура фуллерена C_{60} (а) и C_{70} (б)

вале 800—1000 см⁻¹. С 1000 по 1300 см⁻¹ присутствует 7 мод. Среди них активная в ИК-спектре T_{1u}(3), активные в Рамановском H_g(5) и H_g(6). Послед-

няя активная в ИК-спектре T_{1u}(4) мода и три в Рамановском спектре H_g(7), A_g(2) и H_g(8) занимают частотный диапазон 1300—1600 см⁻¹.

Таблица 1. Колебательный спектр основного состояния фуллера C₆₀. В скобках приведена относительная погрешность относительно частот, представленных в работе [15]. Активные в Рамановском и ИК-спектрах моды помечены метками Рам и ИК

Тип симметрии	Активность	ν , см ⁻¹ (эксп. [15])	ν , см ⁻¹ (метод DFT [16])	ν , см ⁻¹ (метод Хартри-Фокка [17])	ν , см ⁻¹ (метод DFT [18])	ν , см ⁻¹ (настоящая работа)
1	2	3	4	5	6	7
H _g (1)	Рам	272	259 (-4.8%)	268 (-1.5%)	264 (-2.9%)	261 (-4.0%)
T _{3u} (1)	-	342	337 (-1.5%)	342 (0.0%)	341 (-0.3%)	339 (-0.9%)
G _u (1)	-	353	349 (-1.1%)	355 (0.6%)	354 (0.3%)	351 (-0.6%)
H _u (1)	-	403	399 (-1.0%)	413 (2.5%)	403 (0.0%)	401 (-0.5%)
H _g (2)	Рам	433	425 (-1.8%)	432 (-0.2%)	430 (-0.7%)	431 (-0.5%)
G _g (1)	-	485	480 (-1.0%)	481 (-0.8%)	485 (0.0%)	480 (-1.0%)
A _g (1)	Рам	496	495 (-0.2%)	470 (0.8%)	496 (0.0%)	477 (-3.8%)
T _{1u} (1)	ИК	526	527 (0.2%)	522 (-0.8%)	525 (-0.2%)	532 (1.1%)
H _u (2)	-	534	530 (-0.7%)	533 (-0.1%)	533 (-0.2%)	533 (-0.2%)
T _{3g} (1)	-	553	548 (-0.9%)	578 (4.5%)	552 (-0.2%)	559 (1.1%)
G _g (2)	-	567	566 (-0.2%)	587 (3.5%)	567 (0.0%)	570 (0.5%)
T _{1g} (1)	-	568	564 (-0.7%)	562 (-1.1%)	560 (-1.4%)	571 (0.5%)
T _{1u} (2)	ИК	575	586 (1.9%)	557 (-3.1%)	578 (0.5%)	564 (-1.9%)
H _u (3)	-	668	662 (-0.9%)	684 (2.4%)	665 (-0.4%)	669 (0.1%)
H _g (3)	Рам	709	711 (0.3%)	692 (-2.4%)	709 (0.0%)	708 (-0.1%)
G _g (3)	-	736	762 (3.5%)	715 (-2.9%)	751 (2.0%)	745 (1.2%)
H _u (4)	-	743	741 (-0.3%)	721 (-3.0%)	738 (-0.4%)	733 (-1.3%)
T _{3u} (2)	-	753	716 (-4.9%)	695 (-7.7%)	706 (-6.2%)	712 (-5.4%)
T _{3g} (2)	-	756	767 (1.5%)	637 (-15.7%)	713 (-5.7%)	736 (-2.6%)
G _u (2)	-	764	748 (-2.1%)	670 (-12.3%)	741 (-3.0%)	746 (-2.3%)
H _g (4)	Рам	772	783 (1.4%)	752 (-2.6%)	773 (0.1%)	756 (-2.1%)
G _u (3)	-	776	782 (0.8%)	780 (0.5%)	756 (-1.3%)	757 (-2.4%)
T _{3g} (3)	-	796	794 (-0.3%)	823 (3.4%)	796 (0.0%)	736 (-7.5%)
T _{1g} (2)	-	831	823 (-1.0%)	853 (2.6%)	825 (-0.7%)	825 (-0.7%)

1	2	3	4	5	6	7
$G_u(4)$	-	961	975 (1.5%)	936 (-2.6%)	972 (1.1%)	947 (-1.4%)
$T_{3u}(3)$	-	973	993 (2.1%)	903 (-7.2%)	963 (-1.0%)	945 (-2.9%)
A_u	-	984	943 (-4.2%)	1010 (2.6%)	956 (-2.8%)	953 (-3.2%)
$G_g(4)$	-	1079	1118 (3.6%)	994 (-7.9%)	1078 (-0.1%)	1056 (-2.1%)
$H_g(5)$	Рам	1099	1120 (1.9%)	1075 (-2.2%)	1101 (0.2%)	1085 (-1.3%)
$T_{1u}(3)$	ИК	1182	1218 (3.0%)	1130 (-4.4%)	1182 (0.0%)	1161 (-1.8%)
$T_{3u}(4)$	-	1205	1228 (1.9%)	1102 (-8.5%)	1166 (-3.2%)	1154 (-4.2%)
$H_u(5)$	-	1223	1231 (0.7%)	1199 (-2.0%)	1251 (2.3%)	1198 (-2.0%)
$H_g(6)$	Рам	1252	1281 (2.3%)	1204 (-3.8%)	1251 (-0.1%)	1224 (-2.2%)
$T_{1g}(3)$	-	1289	1296 (0.5%)	1244 (-3.5%)	1260 (-2.2%)	1252 (-2.9%)
$G_u(5)$	-	1309	1334 (1.9%)	1276 (-2.5%)	1307 (-0.2%)	1286 (-1.8%)
$G_g(5)$	-	1310	1322 (0.9%)	1294 (-1.2%)	1315 (0.4%)	1290 (-1.5%)
$H_u(6)$	-	1344	1363 (1.4%)	1313 (-2.3%)	1341 (-0.2%)	1318 (-1.9%)
$T_{3g}(4)$	-	1345	1363 (1.3%)	1319 (-1.9%)	1345 (0.0%)	1317 (-2.1%)
$G_u(6)$	-	1422	1452 (2.1%)	1419 (-0.2%)	1428 (0.4%)	1414 (-0.6%)
$H_g(7)$	Рам	1425	1450 (1.8%)	1405 (-1.4%)	1426 (0.1%)	1411 (-1.0%)
$T_{1u}(4)$	ИК	1429	1462 (2.3%)	1410 (-1.3%)	1433 (0.3%)	1423 (-0.4%)
$A_g(2)$	Рам	1470	1504 (2.3%)	1457 (-0.9%)	1468 (-0.1%)	1466 (-0.3%)
$G_g(6)$	-	1482	1512 (2.0%)	1514 (2.2%)	1497 (-1.0%)	1487 (0.3%)
$T_{3u}(5)$	-	1525	1535 (0.7%)	1553 (1.8%)	1540 (1.0%)	1520 (-0.3%)
$H_u(7)$	-	1567	1569 (0.1%)	1600 (2.1%)	1566 (-0.1%)	1555 (-0.7%)
$H_g(8)$	Рам	1575	1578 (0.2%)	1610 (2.2%)	1576 (0.1%)	1565 (-0.6%)

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Понижение симметрии и возбуждение электрическим полем электронной системы фуллерена C_{60} приводят к расщеплению мод и сдвигу частот колебаний [19]. В табл. 2 представлены результаты расчета смещений частот и ширин полос колебательных мод фуллерена C_{60} в интервале электрических полей $E=0-0.5$ В/Å.

При напряженности поля $E=0.1$ В/Å усредненный по всем модам сдвиг частот составляет

$\bar{\Delta} = -0.2_{-0.8}^{+0.8}$ см⁻¹. Ширины полос колебаний находятся в интервале $\sigma=0-3.8$ см⁻¹. Происходит заметное смещение $G_g(4)$, $T_{3u}(4)$, $H_g(6)$, $G_u(5)$, $T_{3g}(4)$, $H_g(7)$ и $H_u(7)$ мод в длинноволновую область $\Delta \leq -0.5$ см⁻¹ и $G_u(2)$ моды в коротковолновую $\Delta = 0.6$ см⁻¹. Поле напряженностью $E=0.2$ В/Å приводит к сдвигу $\bar{\Delta} = -0.4_{-1.3}^{+1.9}$ см⁻¹, интервал ширин полос $\sigma=0-3.8$ см⁻¹ сохраняется. Моды $H_u(4)$, $T_{3g}(4)$, $H_g(7)$, $H_u(7)$ смещены в длинноволновую область более чем на 1 см⁻¹. Активные в Рамановском спектре $A_g(1)$, $A_g(2)$ и три из пяти H_g

(8) колебаний активируются в ИК-спектре. Пересечение и взаимодействие двух мод u-симметрии, а именно, активной T_{1u} (1) и «замороженной» H_u (2) активирует последнюю в ИК-спектре (рис. 2). G_u (3), T_{1u} (4) и H_u (7) моды активны в Рамановском спектре.

Таблица 2. ИК-спектр фуллера C₆₀ в электрическом поле напряженностью E = 0—0.5 В/Å. σ — ширина полосы, Δ — смещение средней арифметической частоты относительно невозбужденного состояния молекулы

Тип симметрии	$\nu, \text{см}^{-1}$ (E=0)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ (E = 0.1 В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ (E = 0.1 В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ (E = 0.2 В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ (E = 0.2 В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ (E = 0.3 В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ (E = 0.3 В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ (E = 0.4 В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ (E = 0.4 В/Å)	$\Delta, \text{см}^{-1}$ (E = 0.5 В/Å)	$\sigma, \text{см}^{-1}$ (E = 0.5 В/Å)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H _g (1)	260.9	-0.1	0.7	-0.1	0.7	-0.1	0.7	-0.2	0.8	-0.3	0.9
T _{3u} (1)	339.1	0	1.3	0	1.3	0	1.4	0	1.5	-0.1	1.5
G _u (1)	350.8	0	1.9	-0.1	1.9	-0.2	1.9	-0.3	1.9	-0.4	1.9
H _u (1)	401.4	0	0.3	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.4	-0.4	0.5
H _g (2)	430.8	0	1.8	-0.1	1.8	-0.2	1.8	-0.4	2.1	-0.6	1.9
A _g (1)	476.9	-0.1	0	-0.2	0	-0.3	0	-0.4	0	-0.6	0
G _g (1)	479.7	0	1.2	-0.1	1.2	-0.2	1.3	-0.4	1.4	-0.7	1.6
T _{1u} (1)	532.1	0	3.8	-0.1	3.8	-0.3	3.8	-0.6	3.8	-1.0	4.0
H _u (2)	532.7	0	2.0	-0.2	2.0	-0.4	2.0	-0.7	2.0	-1.0	2.3
T _{3g} (1)	559.2	0	0.3	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.3
T _{1u} (2)	563.8	-0.2	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.5	-0.5	0.5	-0.7	0.6
G _g (2)	569.9	0	1.6	0	1.6	-0.1	1.7	-0.3	1.9	-0.5	2.1
T _{1g} (1)	571.2	-0.1	0.7	-0.1	0.7	-0.2	0.7	-0.3	0.6	-0.5	0.5
H _u (3)	669.3	-0.1	0.6	-0.1	0.6	-0.2	0.6	-0.4	0.6	-0.6	0.6
H _g (3)	708.2	-0.1	2.3	-0.5	2.5	-1.0	2.9	-1.8	3.4	-2.8	4.1
T _{3u} (2)	712.4	0	1.6	-0.1	1.5	-0.1	1.4	-0.3	1.4	-0.5	1.6
H _u (4)	733.1	-0.4	1.8	-1.4	1.5	-3.0	3.4	-5.1	5.7	-7.6	8.3
T _{3g} (2)	735.9	-0.1	2.1	-0.3	3.2	-0.4	4.6	-0.4	5.9	-0.5	7.1
G _g (3)	745.0	-0.4	1.4	-0.9	1.8	-1.5	2.6	-2.1	3.1	-2.7	3.6
G _u (2)	746.3	0.6	1.0	1.5	1.4	2.4	1.9	3.2	2.2	3.8	2.3
G _u (3)	757.0	-0.1	0.9	-0.3	1.3	-0.5	2.2	-0.7	3.2	-0.9	4.2
H _g (4)	757.5	-0.2	0.9	-0.1	1.8	0.1	2.4	0.3	2.8	0.4	3.3
T _{3g} (3)	796.1	-0.1	0.3	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.4	-0.4	0.4
T _{1g} (2)	824.8	-0.1	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.4	0.4	-0.6	0.4
T _{3u} (3)	945.4	-0.4	0.4	-0.3	0.4	-0.4	0.4	-0.4	0.3	-0.7	0.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
G _u (4)	946.8	-0.3	0.6	-0.4	0.6	-0.6	0.6	-0.8	0.6	-1.0	0.7
A _u	952.9	0	0	-0.1	0	-0.2	0	-0.4	0	-0.6	0
G _g (4)	1056.0	-0.5	0.5	-0.4	0.6	-0.5	1.0	-0.5	1.5	-0.6	1.7
H _g (5)	1085.2	-0.3	0.9	-0.4	1.0	-0.6	1.1	-0.8	1.2	-1.2	1.1
T _{3u} (4)	1154.4	-0.5	0.8	-0.4	0.7	-0.4	0.6	-0.4	0.8	-0.5	1.3
T _{1u} (3)	1161.2	-0.4	0.8	-0.5	0.8	-0.7	0.8	-0.9	0.8	-1.3	1.2
H _u (5)	1197.5	-0.4	1.4	-0.6	1.3	-0.8	1.4	-1.2	1.5	-1.8	2.0
H _g (6)	1224.1	-0.6	1.2	-0.7	1.3	-0.9	1.7	-1.3	2.2	-1.8	2.7
T _{1g} (3)	1252.0	-0.4	0.4	-0.5	0.6	-0.7	0.6	-0.9	0.7	-1.4	0.3
G _u (5)	1286.0	-0.5	0.8	-0.6	1.0	-0.9	1.2	-1.2	1.5	-1.7	1.7
G _g (5)	1290.3	-0.3	0.9	-0.4	0.9	-0.5	0.9	-0.7	0.8	-1.0	0.8
T _{3g} (4)	1317.1	-1.0	0.3	-1.7	0.6	-2.7	1.0	-3.8	1.6	-5.3	2.4
H _u (6)	1317.8	-0.3	1.9	0.1	2.9	0.2	4.0	0.4	5.3	0.5	6.8
H _g (7)	1410.6	-0.6	1.3	-1.3	1.6	-2.3	1.9	-3.5	2.4	-4.9	2.5
G _u (6)	1414.1	-0.4	0.8	-0.3	0.6	-0.5	0.9	-0.8	1.4	-1.3	2.2
T _{1u} (4)	1423.3	-0.4	0.6	-0.4	0.9	-0.6	1.3	-0.7	1.9	-0.9	2.2
A _g (2)	1466.0	-0.3	0	-0.2	0	-0.1	0	0.1	0	0.4	0
G _g (6)	1487.3	-0.3	0.5	-0.6	0.5	-1.1	0.5	-1.6	0.5	-2.3	0.5
T _{3u} (5)	1519.7	-0.3	0.6	-0.5	0.6	-0.9	0.6	-1.3	0.6	-1.7	0.6
H _u (7)	1555.1	-0.5	1.1	-1.0	1.3	-1.8	1.8	-2.8	2.6	-3.9	3.4
H _g (8)	1564.9	-0.2	1.0	-0.2	1.0	-0.4	1.3	-0.6	1.7	-0.7	2.4

Полевое расщепление вырожденных в основном состоянии фуллерена C₆₀ колебательных мод существенно при напряженности E > 0.2 В/Å. Усредненный сдвиг частоты и ширины полос $\bar{\Delta} = -0.6_{-2.4}^{+3.0}$ см⁻¹, $\sigma = 0-4.6$ см⁻¹ в поле напряженностью E = 0.3 В/Å. Активируются в ИК-спектре H_g(1), H_g(5), H_g(6) и H_g(7) моды (рис. 2). Величина красного смещения H_u(4), T_{3g}(4), H_g(7) и H_u(7) превышает 1.5 см⁻¹. Дополнительной активации мод в Рамановском спектре не происходит. При напряженности поля E = 0.4 В/Å усредненный сдвиг частот $\bar{\Delta} = -0.9_{-4.2}^{+4.1}$ см⁻¹ ширины полос находятся в интервале $\sigma = 0-5.9$ см⁻¹. Моды G_u(2), H_g(4) и A_g(2) смещены в коротковолновую область на 3.2, 0.3 и 0.1 см⁻¹ соответственно. Схема сдвига частот

колебаний в интервале 735—797 см⁻¹ можно наглядно представить в следующем виде:

$$T_{3g}(2) \leftarrow G_g(3); G_u(2) \rightarrow \leftarrow G_u(3); H_g(4) \rightarrow T_{3g}(3).$$

T. о. синее смещение является результатом взаимодействия близко расположенных мод разной четности. G_u(6) мода активируется в Рамановском спектре. H_g(1), A_g(1), H_u(2), T_{1u}(1), T_{1u}(2), H_g(5), T_{1u}(3), H_g(6), H_g(7), T_{1u}(4), A_g(2) и H_g(8) активны в ИК-спектре (рис. 2). При напряженности поля E = 0.5 В/Å усредненный сдвиг частоты и ширины полос $\bar{\Delta} = -1.3_{-6.3}^{+5.1}$ см⁻¹, $\sigma = 0-8.3$ см⁻¹. H_g(4) мода активна в ИК-спектре (рис. 2). H_g(1), H_g(5), H_g(6), H_g(7) и H_g(8) моды расщепляются на активные в ИК-спектре T_g и неактивные E_g.

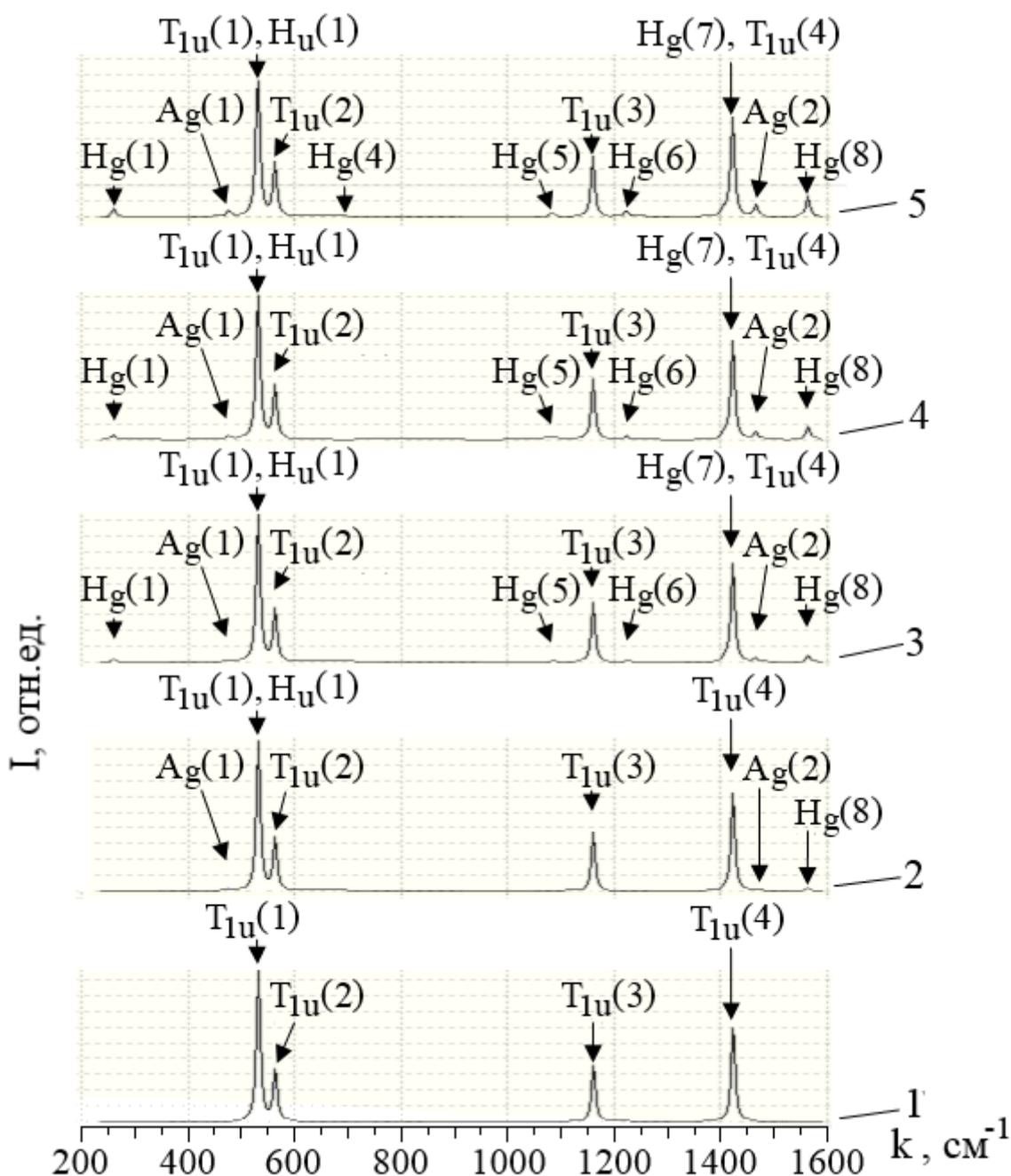


Рис. 2. ИК-спектр фуллерена C₆₀ в основном состоянии (1) и возбужденном электрическим полем напряженностью 0.2 В/Å (2), 0.3 В/Å (3), 0.4 В/Å (4), 0.5 В/Å (5)

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ФУЛЛЕРЕНА C₇₀ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Фуллерен C₇₀ имеет D_{5h} симметрию [14, 29, 30]. Отличие от структуры C₆₀ заключается в наличии в экваториальной области кольца из десяти атомов углерода (рис.1б) [31, 32]. Неприводимым представлениям 12(A1'), 9(A2'), 21(E1'), 22(E2'), 9(A1''), 10(A2''), 19(E1''), 20(E2'') соответствует 204 коле-

бательные моды [30, 33]. В табл. 3 и на рис. 3 представлены результаты расчета колебательного спектра фуллерена C₇₀ в основном и возбужденном электрическими полями состояниях.

В частотном диапазоне 200—400 см⁻¹ расположено 11 колебательных мод. В основном состоянии E2'(1), E1''(1), A1'(1), E2'(2) и A1'(2) активны в Рамановском спектре, A2''(1), E1'(1)

и $E1'(2)$ в ИК-спектре. «Замороженными» являются $E2''(1)$, $A1''(1)$ и $E2''(2)$. В поле напряженностью $E=0.2$ В/Å $E1''(1)$ и $A1'(1)$ моды активируются в ИК-спектре. При напряженности поля $E=0.5$ В/Å максимальную интенсивность имеют активированные колебания. В интервале $400—500$ см⁻¹

моды $E1''(2)$, $E2'(3)$, $A1'(3)$ и $E1''(3)$ активны в Рамановском спектре, $E1'(3)$ и $A2''(2)$ ИК-активны. При $E=0.2$ В/Å заметный вклад в ИК-спектр вносит $A1'(3)$ мода. В поле $E=0.4$ В/Å активируются в Рамановском спектре $A2''(2)$ и «замороженная» $E2''(3)$ моды.

Таблица 3. ИК-спектр фуллерена C_{70} в электрическом поле напряженностью $E = 0—0.5$ В/Å. σ — ширина полосы, Δ — смещение средней арифметической частоты относительно невозбужденного состояния молекулы

Тип симметрии	ν , см ⁻¹ ($E=0$)	Δ , см ⁻¹ ($E=0.1$ В/Å)	σ , см ⁻¹ ($E=0.1$ В/Å)	Δ , см ⁻¹ ($E=0.2$ В/Å)	σ , см ⁻¹ ($E=0.2$ В/Å)	Δ , см ⁻¹ ($E=0.3$ В/Å)	σ , см ⁻¹ ($E=0.3$ В/Å)	Δ , см ⁻¹ ($E=0.4$ В/Å)	σ , см ⁻¹ ($E=0.4$ В/Å)	Δ , см ⁻¹ ($E=0.5$ В/Å)	σ , см ⁻¹ ($E=0.5$ В/Å)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$E2'(1)$	219.5	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.2	-0.4	0.2
$E1''(1)$	245.6	0	0.1	0	0.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.1
$A1'(1)$	253.6	0	—	0	—	0	—	0	—	0	—
$E2'(2)$	300.0	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.5	0.3	-0.6	0.1
$E2''(1)$	305.7	0	0.4	0	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.4
$A2''(1)$	320.8	0	—	0	—	0.1	—	0.1	—	0.2	—
$E1'(1)$	325.2	0	0.3	0	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.4	-0.3	0.3
$A1''(1)$	336.4	-0.1	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.5	—	-0.8	—
$E1'(2)$	359.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.6	0.1
$E2''(2)$	383.0	0	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.2	-0.7	0.3
$A1'(2)$	395.8	-0.1	—	-0.2	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.5	—
$E2''(3)$	407.9	0	0.8	0	0.8	-0.1	0.8	-0.3	0.8	-0.5	0.8
$E1''(2)$	408.1	0	0	-0.1	0	-0.2	0	-0.3	0.1	-0.5	0.1
$E1'(3)$	416.1	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.4	0.3	-0.6	0.3
$E2'(3)$	426.6	0	0.5	0	0.5	-0.2	0.5	-0.3	0.5	-0.5	0.5
$A1'(3)$	439.6	0	—	-0.1	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.4	—
$A2''(2)$	462.3	0	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.7	—	-0.6	—
$E1''(3)$	481.0	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2	-1.1	0.2
$A2'(1)$	488.2	-0.1	—	-0.1	—	-0.3	—	-0.5	—	-0.8	—
$E1'(4)$	504.8	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.2	-0.7	0.7	-1.0	0.4
$E2'(4)$	505.4	-0.1	0	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.6	0.1	-1.0	0.2
$E2''(4)$	514.9	0	0.8	-0.1	0.8	-0.2	0.8	-0.5	0.9	-0.7	0.9
$E1''(4)$	519.5	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.3	0.3	-0.5	0.2	-0.7	0.3

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
E1'(5)	524.8	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1	-0.7	0.1	-0.9	0.1
A1''(2)	534.0	-0.1	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.8	—	-1.2	—
E2'(5)	535.6	0	0.1	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
A2'(2)	547.6	-0.1	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.6	—
E1''(5)	549.6	-0.1	0.5	-0.2	0.5	-0.4	0.5	-0.6	0.5	-0.9	0.5
A2''(3)	551.7	0	—	-0.1	—	-0.2	—	-1.3	—	-0.6	—
E2''(7)	560.8	0	0.1	-0.1	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
A1'(4)	571.1	0	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.5	—	-0.8	—
E1'(6)	578.8	-0.1	0.7	-0.3	0.7	-0.5	0.7	-0.8	0.7	-1.2	0.7
A1''(3)	618.0	0	—	0	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.5	—
A2'(3)	638.1	-0.1		-0.3		-0.7		-1.1		-1.8	
E2''(8)	638.4	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2
E1'(7)	645.2	-0.1	0.4	-0.1	0.4	-0.2	0.4	-0.3	0.5	-0.6	0.4
E2'(6)	668.4	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2
E1'(8)	672.1	-0.1	0.8	-0.2	0.7	-0.3	0.7	-0.6	0.8	-10.5	-18.5
E1''(6)	678.4	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.8	0.2
A1'(5)	687.9	0	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.6	—	-1.0	—
E2'(7)	693.5	-0.1	0.1	-0.3	0.1	-0.6	0.1	-1.1	0.1	-1.7	0.1
E2''(9)	702.2	-0.1	0.4	-0.3	0.3	-0.7	0.3	-1.3	0.3	-2.1	0.1
A2''(4)	706.4	-0.4	—	-1.2	—	-2.4	—	-3.9	—	-5.7	—
A1'(6)	710.7	0.2	—	0.5	—	0.5	—	-0.3	—	-1.6	—
E1''(7)	712.3	-0.1	0.3	-0.4	0.3	-0.7	0.3	-0.9	1.7	-2.5	0.7
E2''(10)	721.4	-0.4	0.3	-1.6	0.4	-3.9	0.4	-7.3	0.2	-10	2.3
E2'(8)	724.3	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.9	0.7	-2.2	0.7
E1''(8)	726.3	-0.1	0.1	-0.5	0.1	-1.5	0.9	-2.1	0.7	-2.4	0.2
E2'(9)	728.5	-0.5	0	-1.8	0.3	-2.8	0.1	-3.5	0.2	-4.3	0
E2''(11)	733.2	-0.3	0.2	-1.2	0.1	-2.5	0.3	-4.0	0.5	-5.6	0.8
E1'(9)	734.3	-0.2	0.4	-0.7	1.3	-1.4	2.5	-2.3	4.0	-3.4	5.6
A2'(4)	735.7	-0.2	—	-0.6	—	-1.0	—	-1.2	—	-1.7	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A1''(4)	736.9	0.2	—	0.7	—	1.3	—	1.8	—	2.3	—
E1''(9)	742.6	0.2	0.8	0.4	1.0	0.6	1.0	0.7	0.8	0.6	0.7
E2'(10)	744.0	0.3	1.1	1.2	1.2	2.3	1.0	3.1	0.7	3.1	0.4
A2'(5)	747.8	-0.1	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.1	—
E1'(10)	749.5	0.1	0.2	0.2	0.2	0.6	0	1.0	0.2	1.2	0
E2'(11)	751.3	0	0.9	0.1	0.9	0.2	0.8	0.8	0.2	1.4	0.9
E2'(12)	772.5	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.5	0.1	-0.6	0.1
A1''(5)	782.6	0	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.4	—	-0.7	—
E2''(12)	787.7	0	0.3	-0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.2	-0.4	0.3
E1''(10)	798.0	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.2	0.1	-0.4	0.1
E1'(11)	829.1	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.3	0.3	-0.2	0.9	-0.8	0.3
A2''(5)	882.0	0	—	0	—	0.1	—	-0.2	—	0.3	—
E1'(12)	891.1	0	0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.2	-0.6	0.4	-1.0	0.2
A1''(6)	896.1	-0.1	—	-0.1	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.4	—
E2''(13)	905.5	0	0.1	-0.1	0.1	-0.2	0.1	-0.5	0.1	-0.7	0.1
E2'(13)	933.5	0	0.2	-0.2	0.1	-0.2	0.2	-0.4	0.2	-0.5	0.2
A2'(6)	942.1	-0.1	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.6	—	-0.9	—
E1''(11)	1036.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.3	0.1	-0.6	0.2
E2'(14)	1042.6	0	0.3	-0.3	0.3	-0.5	0.3	-0.9	0.4	-1.2	0.3
A1'(7)	1047.5	0	—	-0.2	—	-0.5	—	-0.4	—	-1.2	—
E2''(14)	1057.2	0	0	-0.1	0	-0.2	0	-0.4	0.1	-0.5	0
E1'(13)	1069.9	0	0.2	0	0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.1	-0.2	0.2
A2''(6)	1120.7	0	—	-0.4	—	-0.7	—	-0.9	—	-1.4	—
E2''(15)	1133.9	0.1	0.3	-0.1	0.3	-0.2	0.3	-0.6	0.1	-0.7	0.3
E1''(12)	1145.1	0	0.5	-0.2	0.5	-0.2	0.5	-0.4	0.3	-0.5	0.5
E1'(14)	1159.6	-0.1	0.2	-0.4	0.2	-0.7	0.2	-1.2	0.2	-1.9	0.2
A1'(8)	1160.9	0	—	-0.2	—	-0.3	—	-0.3	—	-0.5	—
E2'(15)	1167.7	0	0.2	-0.3	0.2	-0.6	0.2	-1.0	0.2	-1.6	0.2
A2''(7)	1183.5	0.1	—	-0.3	—	-0.2	—	-0.2	—	0	—

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A2'(7)	1195.9	-0.1	—	-0.3	—	-0.6	—	-1.1	—	-1.8	—
E1''(13)	1200.9	0	0.3	-0.5	0.3	-0.7	0.3	-1.0	0.2	-1.3	0.3
A1'(9)	1205.2	0	—	0.1	—	0.2	—	0.6	—	0.8	—
A1''(7)	1217.5	0	—	-0.1	—	-0.1	—	-0.3	—	-0.5	—
E1'(15)	1227.1	0	0.4	-0.4	0.4	-0.8	0.4	-1.4	0.4	-2.1	0.4
E2''(16)	1232.2	-0.1	0.1	-0.3	0.1	-0.6	0.1	-1.0	0	-1.5	0.1
E2'(16)	1234.3	0	0.5	-0.2	0.5	-0.5	0.5	-0.9	0.5	-1.3	0.4
E1'(16)	1267.3	0	0	-0.1	0.1	-0.3	0	-0.5	0.2	-0.7	0
E1''(14)	1273.2	0	0.6	-0.2	0.6	-0.5	0.6	-0.9	0.5	-1.4	0.6
E1''(15)	1293.2	0	0	-0.3	0.2	-0.5	0.3	-0.9	0.7	-1.3	0.5
E2''(17)	1294.0	0	0.4	-0.5	0.2	-0.7	0.1	-1.1	0	-1.3	0.1
E1'(17)	1300.0	0	0.3	0	0.3	-0.1	0.3	-0.3	0.3	-0.5	0.2
E2''(18)	1304.5	-0.1	0.2	-0.5	0.2	-1.0	0.2	-1.8	0.2	-2.6	0.3
A2''(8)	1305.1	0.1	—	0.5	—	0.9	—	1.3	—	2.0	—
E2'(17)	1308.8	0	0.4	0	0.4	-0.1	0.4	-0.3	0.4	-0.6	0.4
A2'(8)	1314.2	-0.1	—	-1.3	—	-2.4	—	-3.8	—	-5.2	—
A1''(8)	1320.4	0.1	—	0.5	—	1.0	—	1.6	—	2.2	—
E2'(18)	1324.9	0	0.4	-0.2	0.3	-0.4	0.4	-0.7	0.3	-0.9	0.4
E1''(16)	1347.4	0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0	0.1
E2'(19)	1350.1	0	0.2	-0.2	0.2	-0.5	0.2	-0.7	0.5	-1.4	0.2
E2''(19)	1382.9	0	0.2	0	0.2	-0.4	0.2	-0.9	0.2	-1.7	0.2
E1'(18)	1392.2	-0.1	0.2	-0.2	0.2	-0.6	0.2	-1.2	0.1	-1.8	0.2
E1'(19)	1417.4	-0.2	0.1	-3.1	0.1	-5.0	0.1	-7.3	0.2	-9.7	0.1
E1''(17)	1418.5	0.1	0.1	2.5	0.1	3.4	0.1	4.2	0.2	4.6	0.1
A2'(9)	1427.4	0	—	0	—	-0.3	—	-0.6	—	-1.1	—
A1'(10)	1430.2	0	—	-0.6	—	-1.4	—	-2.6	—	-3.9	—
E2''(20)	1434.2	-0.1	0.3	-0.3	0.3	-0.9	0.3	-1.8	0.2	-2.8	0.3
A2''(9)	1453.2	-0.1	—	-1.8	—	-3.5	—	-5.7	—	-7.7	—
A1'(11)	1460.1	0.1	—	1.5	—	2.5	—	3.5	—	4.4	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
E1'(20)	1466.7	0	0	-0.3	0	-0.6	0	-1.2	0.4	-1.6	0
E2'(20)	1483.2	0	0.5	-0.4	0.5	-0.9	0.5	-1.6	0.5	-2.5	0.5
E1''(18)	1495.5	0	0.1	-0.1	0.1	-0.6	0.1	-1.2	0.2	-2.3	0.1
E2''(21)	1499.9	0	0.1	-1.3	0.1	-2.2	0	-3.2	0.1	-4.4	0
E2'(21)	1500.3	0	0.1	1.0	0.1	1.2	0.1	1.3	0.2	1.3	0.1
A1''(9)	1536.0	-0.2	—	-0.5	—	-1.5	—	-3.0	—	-4.9	—
E1'(21)	1551.3	-0.1	0.5	-1.3	0.4	-2.9	0	-5.0	0.4	-7.4	0.5
A2''(10)	1553.5	0	—	-2.4	—	-4.0	—	-5.8	—	-7.7	—
E2''(22)	1553.8	-0.1	1.3	-0.4	5.7	-0.9	7.2	-1.6	9.4	-2.6	11.3
E2'(22)	1553.8	0	0.2	0.5	3.2	0.3	4.8	-0.3	6.2	-1.1	7.7
E1''(19)	1556.4	0	0.2	0.7	0	1.0	0.3	1.2	0.5	1.2	0.6
A1'(12)	1558.1	0	—	0.6	—	0.9	—	1.1	—	1.3	—

Четыре ИК- и пять Раман-активных мод E1'(4) — E1'(6), A2''(3) и E2'(4), E1''(4), E2'(5), E1''(5), A1'(4) заполняют интервал 500—600 см⁻¹. Активируются E1'(6) в Рамановском спектре и E1''(5) в ИК-спектре в поле напряженностью 0.3 и 0.4 В/Å.

Частотный диапазон 600—700 см⁻¹ представлен ИК-активными E1'(7), E1'(8), Раман-активными E2'(6), E1''(6), A1'(5), E2'(7) и «замороженными» A1''(3), A2'(3), E2''(8) модами. Колебание A1'(5) симметрии активируется в ИК-спектре при E=0.2 В/Å.

Богатый спектр в интервале 700—800 см⁻¹ представлен 10 Раман-активными (A1'(6), E1''(7) — E1''(10), E2'(8) — E2'(12)), 3 ИК-активными (A2''(4), E1'(9), E1'(10)), остальные 8 мод неактивны. В электрическом поле большинство Раман-активных мод активируются в ИК спектре, за исключением E2'(10) и E2'(12), что определяется близким расположением большого числа мод. Помимо этого, происходит не наблюдавшееся ранее синее смещение A1''(4), E1''(9), E2'(10), E1'(10) и E2'(11) мод в интервале 739—753 см⁻¹. В Рамановском спектре активируются E2''(9), A2''(4), E2''(10) и E1'(10).

В интервале 800—1100 см⁻¹ расположено 12 мод. Среди них ИК-активные E1'(11)-E1'(13), A2''(5) и Раман-активные E2'(13), E1''(11), E2'(14),

A1'(7). Последняя активируется в ИК-спектре при напряженности E=0.2 В/Å. В поле E=0.5 В/Å активна мода E1''(10). Рамановский спектр не изменяется.

Шестью ИК-активными (A2''(6), A2''(7), E1'(14)-E1'(17)), восьмью Раман-активными (E1''(12)-E1''(15), A1'(8), E2'(15), сильная A1'(9) и E2'(16)) и пятью неактивными модами представлен диапазон 1100—1300 см⁻¹. В поле E=0.1 В/Å активируется в ИК-спектре A1'(9) мода. Двукратное увеличение поля активирует E1''(13) и E1''(14) моды. При напряженности E=0.5 В/Å ИК-активными также являются E1''(12) и A1'(8). Раман-активны A2''(6), E1'(14) — E1'(17).

В интервале 1300—1500 см⁻¹ 21 колебательная мода. ИК-активные A2''(8), E1'(18) — E1'(20), A2''(8), Раман-активные E2'(17) — E2'(20), E1''(16) -E1''(18), A1'(10), сильная A1'(11), семь мод неактивны. При минимальной напряженности поля E=0.1 В/Å заметную интенсивность имеет активированная в ИК-спектре E1''(17) мода. При двукратном увеличении напряженности интенсивность колебания возрастает в 4 раза, происходит смещение в коротковолновую область. Интенсивность близко расположенной моды E1'(19) с максимальной интенсивностью в ИК-спектре основного состояния фуллерена C₇₀ уменьшается. Наблюдается активация в ИК-спектре E1''(18) и A1'(10) мод.

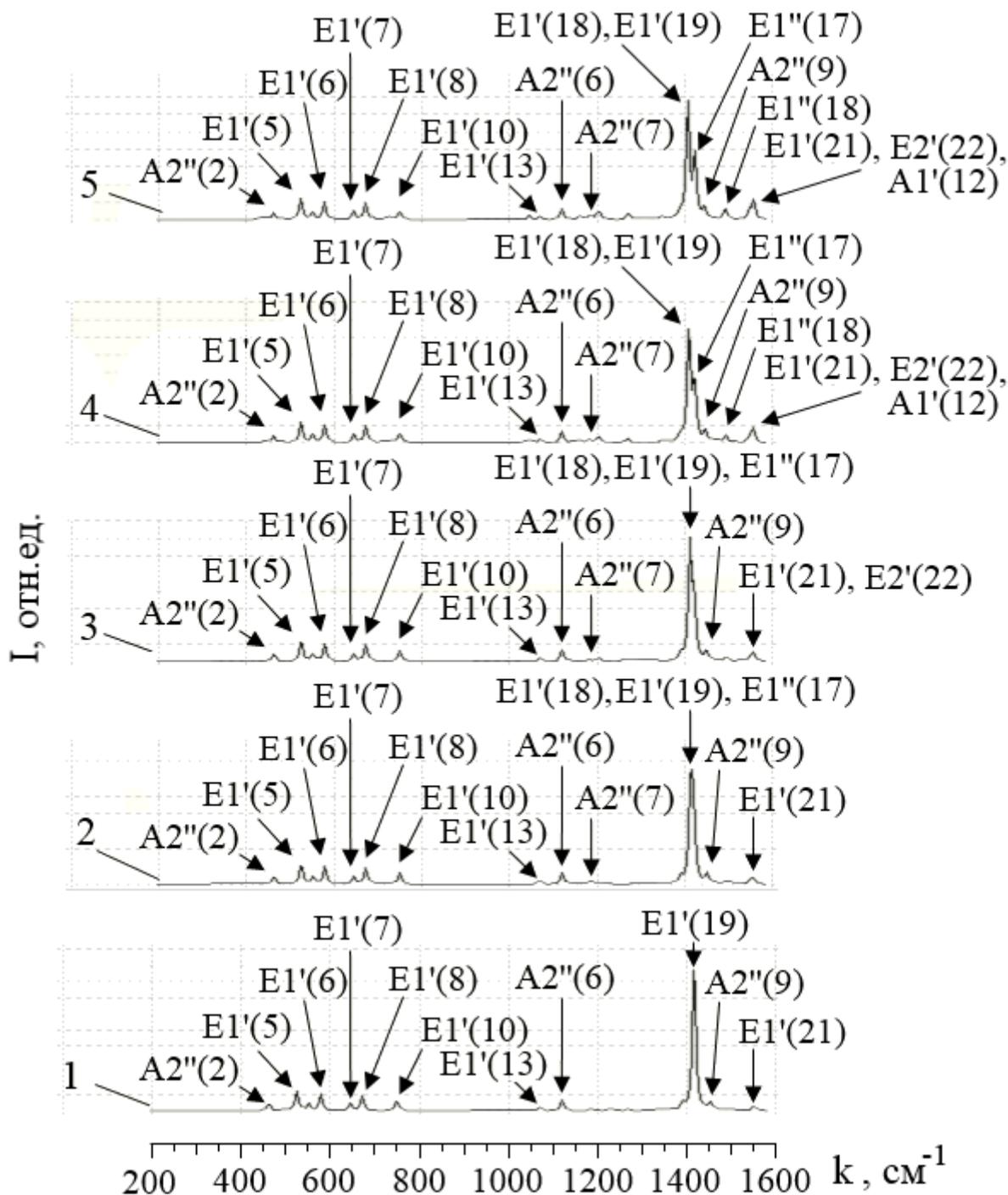


Рис. 3. Наиболее интенсивные моды ИК-спектра фуллерена C₇₀ в основном состоянии (1) и возбужденном электрическим полем напряженностью 0.2 В/Å (2), 0.3 В/Å (3), 0.4 В/Å (4), 0.5 В/Å (5)

При напряженности $E=0.4$ В/Å активной становится $E1''(16)$. В поле $E=0.5$ В/Å почти все моды активны в Рамановском спектре, за исключением «замороженных» $A2''(8)$, $A1''(8)$ и $E2''(20)$.

В диапазоне $1500\text{—}1600$ см⁻¹ расположено две ИК-активные $E1'(21)$ и $A2''(10)$, четыре Раман-активные $E2'(21)$, $E2'(22)$, сильная $E1''(19)$ и $A1'(12)$

(с наибольшей интенсивностью в основном и возбужденном состояниях фуллерена C₇₀), две неактивные $A1''(9)$ и $E2''(22)$ моды. При напряженности $E=0.1$ В/Å ИК-активна $A1'(12)$ мода, при четырехкратном увеличении поля активируются $E2'(22)$, $E1''(19)$ и $E2''(22)$. При этом за исключением $A1''(9)$ все моды активны в Рамановском спектре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании методом теории функционала плотности колебательного спектра фуллерена C_{60} и C_{70} в электрическом поле напряженностью от 0 до 0.5 В/Å установлено, что понижение симметрии и возбуждение электронной системы молекул приводят к перестройке и активации колебательных мод в ИК- и Рамановском спектре. Обнаружено, что в отличие от преимущественного полевого красного смещения G_u (2), H_g (4), H_u (6) и A_g (2) колебательных мод фуллерена C_{60} и $A_2''(1)$, $A_1''(4)$, $E_1''(9)$, $E_2''(10)$, $E_1'(10)$, $E_2'(11)$, $A_2''(5)$, $A_1'(9)$, $A_2''(8)$, $A_1''(8)$, $E_1''(17)$, $A_1'(11)$, $E_2'(21)$, $E_1''(19)$, $A_1'(12)$ фуллерена C_{70} смещаются в коротковолновую область, что определяется перекрытием и взаимодействием близкорасположенных мод разной симметрии. Полевое смещение, уширение и активация колебательных мод могут применяться как в задачах определения локального электрического окружения молекулы (органическая и автоэмиссионная электроника, функциональные и гибридные материалы), так и для управления электрическим полем ее ИК-спектром (фотоника, квантово-каскадные лазеры).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14—02—31315 мол_а). Автор выражает благодарность Битюцкой Л. А. и Боковой А. М. за помощь в подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sutty S., Williams G., Aziz H.* // Organic Electr. 2013. V. 14. P. 2392.
2. *Maeyoshi Y., Saeki A., Suwa S., et al.* // Sc. Rep. 2012. V. 2. P. 600.
3. *Xiaoyu L., Xiaoman C., Boqun D., et al.* // J. of Semic. 2013. V. 34. P. 084002.
4. *Vanya S., Matsumoto T., Oku T. and Akiyama T.* // J. of Phys.: Conf. Series. 2013. V. 433. P. 012007.
5. *Gearba R. I., Mills T., Morris J., et al.* // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. P. 2666.
6. *Ringer A. L. and MacKerell Jr. A. D.* // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. P. 553.
7. *Silverman L. N., Pitzer M. E., Ankomah P. O., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 11. P. 11611.
8. *Suydam I. T. and Boxer S. G.* // Biochemistry. 2003. V. 42. P. 12050.
9. *Walker D. A., Kowalczyk B., Cruz M. O., et al.* // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 1316.
10. *Zhukalin D. A., Tuchin A. V., Avilov S. V., et al.* // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. 2014. V. 1. P. 79.
11. *Жукалин Д. А., Тучин А. В., Куликов Д. Г.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 1. С. 23.
12. *Lin C. — C., Lin Y. Y., Li S. — S., et al.* // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 2134.
13. *Liu L., Liu S., Chen X., et al.* // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 3062.
14. *Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S.C., et al.* // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
15. *Light Scattering in Solids VIII: Fullerenes, Semiconductor Surfaces, Coherent Phonons / ed. by Cardona M. and Güntherodt G.* Berlin: Springer, 2000. 221p.
16. *Giannozzi P. and Baroni S.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 8537.
17. *Бутырская Е. В., Запрягаев С. А.* // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 3. С. 613.
18. *Schettino V., Pagliai M., Ciabini L., and Cardini G.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 11192.
19. *Tuchin A. V., Bitytskaya L. A. and Bormontov E. N.* // Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc. 2014. V. 1. P. 121.
20. *Тучин А. В., Битюцкая Л. А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 2. С. 168.
21. *Hohenberg P. and Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864.
22. *Kohn W. and Sham L. J.* // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 1133.
23. <http://www.gaussian.com>
24. *Becke A. D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
25. *Frisch A.* Gaussian 09W Reference. Wallingford: Gaussian inc., 2009. 25p.
26. *Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н.* // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 8. С. 1632.
27. *Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н.* // НМСТ. 2013. № 4. С. 19.
28. *Глухова О. Е.* // НМСТ. 2008. № 7. С. 8.
29. *Lee S. M., Nichols R. J., Nguen-Manh D., et al.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 404. P. 206.
30. *Jing D., Pan Z.* // Europ. J. of Mech. A/Solids. 2009. V. 28. P. 948.
31. *Bethune D. S., Meijer G., Tang W. C., et al.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 179. № 1,2. P. 181.
32. *Cioslowski J., Rao N., and Moncrieff D.* // J. of the Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 8485.
33. *Sun G., Sun G., Kertesz M.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 6381.

Тучин Андрей — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: a.tuchin@bk.ru

Tuchin Andrey V. — post graduate student, Department of Physics of Semiconductors and Microelectronics of the Voronezh State University; e-mail: a.tuchin@bk.ru