

УДК 535.33+534.4

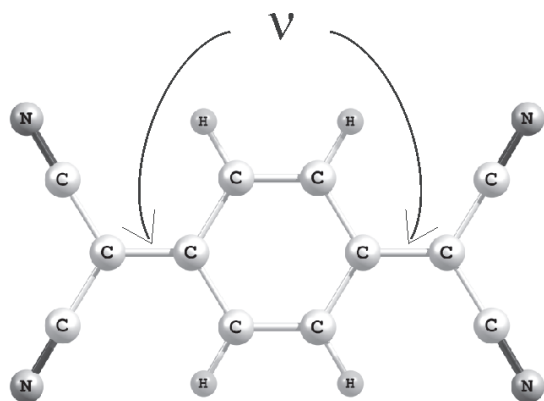
СИНГЛЕТНЫЕ И ТРИПЛЕТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛЕ ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНА

© О.Г. Хвостенко, Л.З. Хатымова, Е.Е. Цеплин, Г.М. Туймедов, Е.С. Шиховцева

Записаны УФ-спектры оптического поглощения 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана в *n*-гексане и Вг-пропане, где впервые зарегистрированы переходы в синглетные электронно-возбужденные состояния в области 300–190 нм и в триплетные – в области 500–350 нм. На основе DFT расчетов выполнено отнесение полос оптического поглощения к определенным электронным конфигурациям. Проведено сопоставление энергий ионизации, занятых и вакантных молекулярных орбиталей, электронных переходов, на основании чего проведены оценки величин соответствующих кулоновских и обменных взаимодействий. Отмечено наличие корреляции в изученном соединении между энергиями ионизации и энергиями триплетов.

Ключевые слова: тетрацианохинодиметан, спектроскопия оптического поглощения, электронно-возбужденные состояния, молекулярные орбитали.

Введение. Тетрацианохинодиметан (ТЦХМ) – хорошо известный объект, который широко исследуется еще с начала 60-х гг. [1] и привлекает к себе большое внимание и в наши дни [2].



Тетрацианохинодиметан (ТЦХМ)

Причина многолетнего неослабевающего внимания к ТЦХМ заключается в том, что благодаря четырем электроотрицательным группам CN, включенным в разветвленную π -систему этой молекулы, и ее большому электронному сродству (EA), которое составляет 2.8 eV [3], молекула ТЦХМ при взаимодействии с донором электрона легко присоединяет добавочный электрон с образованием отрицательного молекулярного иона (M^-). Благодаря этому свойству ТЦХМ используется для приготовления солей с переносом заряда, составляющих основу различных материалов с высокой проводимостью и магнитными свойствами, что представляет интерес с точки зрения молекулярной электроники. Особенности структуры ТЦХМ создают и другие его неординарные свойства. Одно из

ХВОСТЕНКО Ольга Григорьевна – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: khv@mail.ru

ХАТЫМОВА Ляйсан Зявдатовна, Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: lesya0706@yandex.ru

ЦЕПЛИН Евгений Евгеньевич – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: tseplin@mail.ru

ТУЙМЕДОВ Георгий Михайлович – к.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: gmt@anrb.ru

ШИХОВЦЕВА Елена Сергеевна – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
e-mail: elshik@anrb.ru

них – эффект отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС), проявляющийся в микроэлектронном устройстве на основе одиночной молекулы, который часто исследуется с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). ТЦХМ входит в число молекул, демонстрирующий ОДС в условиях СТМ [4]. И второе необычное свойство – образование в газовой фазе отрицательных молекулярных ионов (M^-) с аномально большим временем жизни относительно автоотщепления электрона (τ) [5–6]. Это газофазное свойство наблюдается и в других соединениях, но представляет собой довольно редкое явление, которое к тому же до недавнего времени не имело своего объяснения. Ранее нами такое было найдено [7–8]. А в последствие была также выдвинута концепция, что оба явления: и ОДС, и аномально высокое τ в газовой фазе имеют одну природу, будучи обусловленными спиновым запретом [9–10]. В то же время выдвинутая концепция об аналогичности двух механизмов в настоящей момент находится в своей первоначальной стадии. Она требует дальнейшей проверки и в случае подтверждения – развития. Однако для достижения этой цели необходимо детальное исследование электронного строения и механизмов образования отрицательных ионов ТЦХМ, фигурирующих в обоих процессах: газофазном и на поверхности металла, что, в свою очередь, требует знания электронного строения нейтральной молекулы ТЦХМ, ее синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний, поскольку эти состояния являются материнскими для ионов M^- . Настоящая работа посвящена именно этой задаче: изучению возбужденных состояний нейтральной молекулы ТЦХМ. Данные об электронно-возбужденных состояниях одиночной молекулы ТЦХМ в литературе имеются, но они являются разрозненными и неполными, поскольку были получены в разное время и в тех обстоятельствах, что основное внимание исследователей, занимающихся проблемами ТЦХМ, концентрировалось обычно не на одиночной молекуле ТЦХМ, а на вышеупомянутых комплексах в составе с

ТЦХМ. В частности, по синглетным электронно-возбужденным состояниям в литературе имеются сведения только о первом синглете (S_1), а для триплетных состояний (Т) какая-либо определенная информация, можно сказать, вообще отсутствует. Проблема, поставленная в настоящей работе, решалась на основе УФ-спектроскопии оптического поглощения и квантово-химических расчетов V3LYP/6-31G. Кроме того, в работе были использованы данные об основном электронном состоянии молекулы ($^0CM^0$) ТЦХМ, взятые из литературного фотоэлектронного спектра (ФЭС) [11].

Экспериментальная часть. УФ-спектры оптического поглощения ТЦХМ были получены с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2401. Ширина щели при записи спектров составляла 1 нм, скорость записи – 210 нм/мин, спектральное разрешение – 0,1 нм. В качестве растворителей использовались *n*-гексан и Вг-пропан; образец ТЦХМ был получен от компании ALDRICH. Квантово-химические расчеты выполнялись методом V3LYP в базисе 6-31G.

Результаты

А. Электронное строение молекулы ТЦХМ основного состояния

Для описания строения электронной оболочки молекулы ТЦХМ в ее основном электронном состоянии в настоящей работе был использован ФЭС этого соединения (рис. 1), записанный Ридьярдом (J.N.A. Ridyard, см. ссылку № 22 в статье F. Herman, P. Vatra [11]). Отнесение полос фотоионизации этого спектра, также показанное на рис. 1, было проведено в настоящей работе на основе расчета V3LYP/6-31G. Из рис. 1 видно, что расчет хорошо воспроизводит эксперимент, поскольку правильно отражает взаимное расположение на шкале экспериментальных энергий ионизации (ЭИ) молекулы ТЦХМ. В частности, расчет показывает, что высшая занятая расчетная молекулярная орбиталь (ВЗМО) симметрии b_{3u} и энергии ($E^{расч}$), равной 7,33 эВ (ZMO_{52}), значительно отделена от двух следующих

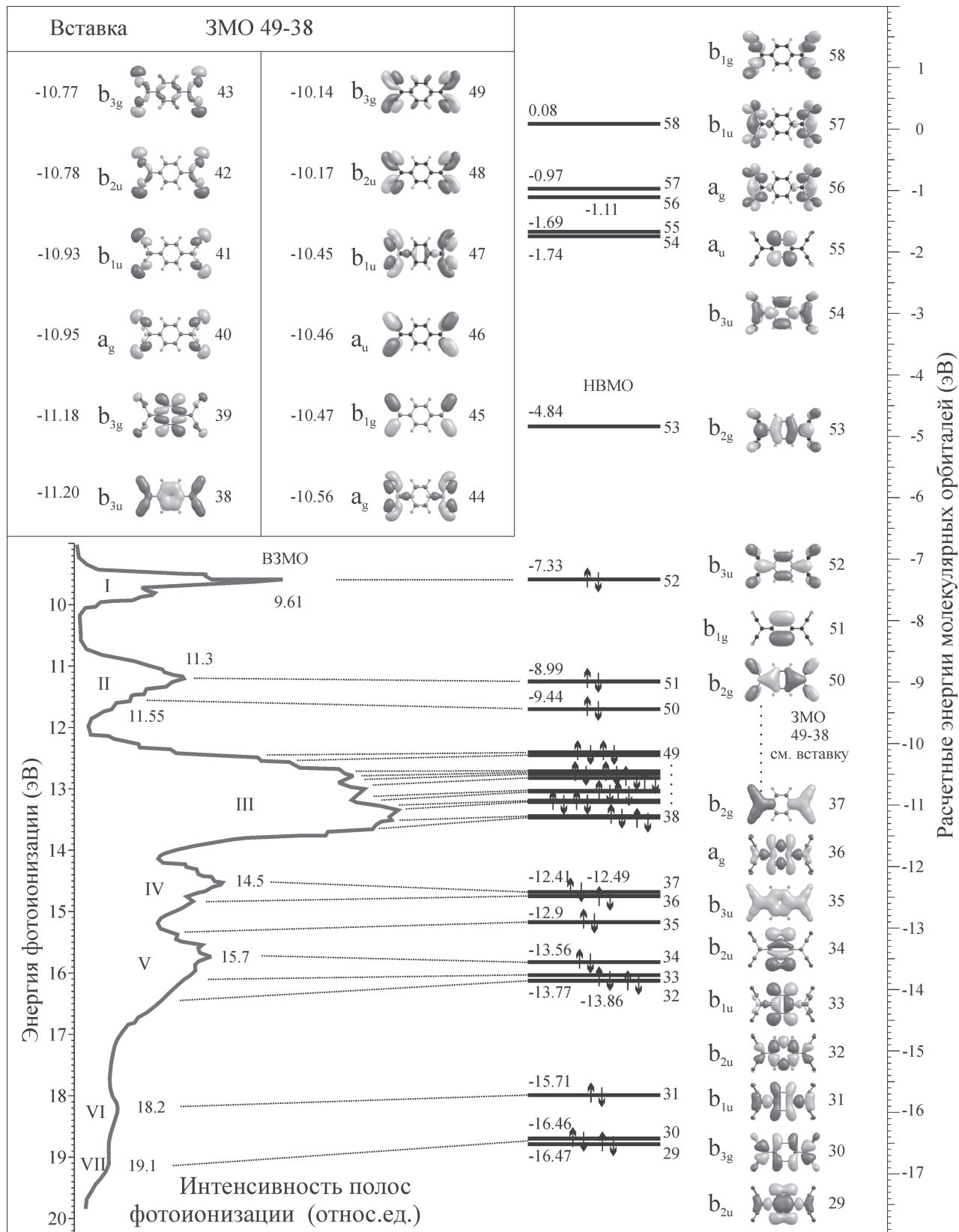


Рис. 1. Фотоэлектронный спектр из работы [11] и молекулярные орбитали ТЦХМ из расчета B3LYP/6-31G (настоящая работа)

близко расположенных расчетных (ZMO_{51} и ZMO_{50}) на величину $8,99 - 7,33 = 1,66$ эВ. Аналогично две первые экспериментальные полосы фотоионизации (I и II) из ФЭС отделены одна от другой на примерно такую же величину: на $11,3 - 9,61 = 1,69$ эВ, где $11,3$ эВ = ЭИ_2 полосы II, а $9,61$ эВ = ЭИ_1 полосы I. Это позволяет прийти к заключению, что полоса I соответствует одиночной ЗМО, т.е. ВЗМО, тогда как полоса II представляет две следующие ЗМО. Соотношение площадей под пиками (ППП) полос I и II подтверждает это: $\text{ППП}(I) < \text{ППП}(II)$ примерно в два раза, что указывает на число ЗМО, соответствующих полосе II (N_{II}), в два раза большее, чем число ЗМО, соответствующих полосе I (N_I). Таким образом, можно записать: $N_{II} = 2$ и $N_I = 1$. Характеристики следующих по энергии спектральных полос (III – VII) также соответствуют расчету. А именно: $\text{ППП}(III) > \text{ППП}(II)$ в шесть раз. А поскольку полоса II соответствует двум ЗМО, это означает, что в полосе III «содержится» двенадцать ЗМО. То же самое дает расчет, где ЗМО, следующие после ZMO_{50} , представляют собой компактную группу из двенадцати ЗМО. Это – $ZMO_{49} - ZMO_{38}$, которые, таким образом, с полной уверенностью могут быть соотнесены с полосой III спектра. Следует отметить, что полученное отнесение ФЭС ТЦХМ находится в хорошем согласии с результатами, полученными в сравнительно недавней работе [12], где был использован метод *ab initio*. Этот метод дает расхождение с нашими данными только начиная с ZMO_{47} . В то же время, несмотря на сходство полученных результатов, ВЗЛР/6-31G лучше воспроизводит соотношения ППП экспериментального ФЭС, чем *ab initio*, что представляет собой известный эффект хорошего отражения экспериментальных величин методами DFT, отмечаемый многими авторами в мировой литературе. И только абсолютные значения энергий ЗМО метод ВЗЛР завышает, как правило, на величину в ~ 2 эВ, что имеет место и в случае ТЦХМ. Здесь это смещение составляет $9,61 (\text{ЭИ}_1) - 7,33 (E_{\text{ВЗМО}}) = 2,28$ эВ $\approx 2,3$ эВ. Величина в $2,3$ эВ указывает на то, что все орбитали

ТЦХМ, рассчитанные методом ВЗЛР/6-31G, включая вакантные молекулярные орбитали (ВМО), смещены «вверх» по шкале энергии на $\sim 2,3$ эВ относительно их истинных положений. Следовательно, эта поправка в $2,3$ эВ должна быть внесена в том числе и для $E^{\text{расч}}$ (ВМО), когда необходимы реальные значения $E(\text{ВМО})$. Полученное отнесение ФЭС ТЦХМ дает базовую информацию об электронном строении молекулы ТЦХМ, о ее уровнях энергии, заполненных электронами и вакантных, информацию, которая позволяет детально описать более сложные характеристики молекулы, каковыми являются ее электронно-возбужденные состояния.

В. Синглетные электронно-возбужденные состояния молекулы ТЦХМ.

УФ-спектр оптического поглощения ТЦХМ, записанный в *n*-гексане, показан на рис. 2, а. Отнесение УФ полос спектра к определенным электронно-возбужденным синглетным переходам в молекуле получено на основе расчетного ВЗЛР/6-31G электронного спектра с учетом 75 состояний. Результат расчета приведен в табл. 1 и на рис. 2, б. В соответствии с правилами отбора в ТЦХМ разрешены состояния только трех неприводимых представлений группы D_{2h} , к которой принадлежит молекула: V_{1u} , V_{2u} и V_{3u} . Соответственно только такие переходы в расчетном спектре имеют силу осциллятора $f > 0$. Среди них два перехода симметрии V_{1u} характеризуются максимальной интенсивностью: №№ 1 и 26, как это можно видеть на рис. 2, б. Поскольку в экспериментальном спектре также выделяются две интенсивные полосы, причем практически при тех же энергиях, что и расчетные, есть все основания приписать их к двум вышеупомянутым переходам и обозначить их, таким образом, как S_1 и S_{26} . Как это можно видеть из табл. 1, первый из них (S_1) регистрируется в эксперименте при $3,17$ эВ и связан с парой ВЗМО-ВМО ($ZMO_{52} - VMO_{53}$), в то время как второй (S_{26}), регистрируемый при $6,31$ эВ, – со второй занятой: ZMO_{51} и третьей вакантной: VMO_{55} . Оба синглета: и S_1 , и S_{26} имеют раз-

Электронные переходы молекулы ТЦХМ в синглетные состояния

№	НП	ЗМО → ВМО	f	$E^{\text{расч}}$ (эВ)	$E^{\text{экс}}$ (эВ)
S ₁	B _{1U}	52 → 53	1.0742	3.02	3.17
S ₂	B _{3G}	51 → 53	0	3.36	–
S ₃	A _G	50 → 53	0	4.16	–
S ₄	B _{1G}	49 → 53	0	4.43	–
S ₅	A _U	48 → 53	0	4.47	–
S ₆	B _{3U}	47 → 53	0.0006	4.72	–
S ₇	B _{2G}	44 → 53	0	4.83	–
S ₈	B _{3G}	52 → 55	0	4.88	–
S ₉	B _{2U}	46 → 53	0.0707	5.08	4.59
S ₁₀	B _{3G}	45 → 53	0	5.10	–
S ₁₁	B _{1G}	43 → 53	0	5.15	–
S ₁₂	A _U	42 → 53	0	5.25	–
S ₁₃	B _{3U}	52 → 56	0	5.28	–
S ₁₄	B _{2G}	40 → 53	0	5.40	–
S ₁₅	A _G	52 → 54	0	5.41	–
S ₁₆	B _{3U}	41 → 53	0.0117	5.42	–
S ₁₇	B _{2G}	39 → 53	0	5.42	–
S ₁₈	B _{1G}	52 → 57	0	5.42	–
S ₁₉	B _{1U}	38 → 53	0.0073	5.70	4.99
S ₂₀	B _{2U}	51 → 54	0.0097	6.42	–
S ₂₁	B _{2G}	36 → 53	0	6.58	–
S ₂₂	A _U	52 → 60	0	6.63	–
S ₂₃	B _{1G}	52 → 61	0	6.74	–
S ₂₄	B _{2U}	52 → 58	0.0967	6.81	–
S ₂₅	B _{3G}	52 → 59	0	6.88	–
S ₂₆	B _{1U}	51 → 55	0.4059	6.98	6.31

Примечания: НП – неприводимое представление (группа D_{2h}), определяющее симметрию данного синглетного состояния; ЗМО → ВМО – пара орбиталей, связанных с данным переходом; f – сила осциллятора; $E^{\text{расч}}$ – расчетная энергия перехода (B3LYP/6-31G); $E^{\text{экс}}$ – экспериментальная (УФ-спектроскопия, растворитель n-гексан); жирным шрифтом выделены переходы, разрешенные по симметрии.

решенную в данном случае симметрию B_{1u}. Между ними в экспериментальном спектре имеются еще две слабоинтенсивные полосы, энергию которых можно оценить как 4,59 и 4,99 эВ соответственно. Отнесение этих двух полос сталкивается с некоторой неопределенностью, поскольку в расчетном спектре в области между переходами №№ 1 и 26 имеется шесть расчетных переходов с f > 0. Это №№ 6, 9, 16, 19, 20 и 24 (см. табл. 1, рис. 2, б). Выбор двух переходов из этих шести был сделан с привлечением дополнительного расчета, выполненного методом Хартри-Фока (HF) в том же базисе 6-31G. Расчет HF выделил по интенсивности переходы №№ 9 и 19, которые и были приписаны к двум вышеупомянутым слабоинтенсивным экспериментальным полосам. Следует отметить, что оба расчета: и HF/6-31G, и B3LYP/6-31G в целом дают близкие картины.

Можно отметить еще один факт: на первой полосе УФ-спектра, относящейся к S₁, наблюдается колебательная структура с энергетической дистанцией между пиками Δ = 0,18 эВ (см. рис. 2, а). В соответствии с правилами отбора соответствующее нормальное колебание должно иметь симметрию A_g. Расчет колебательного спектра молекулы ТЦХМ показывает, что колебание, отвечающее одновременно двум требованиям – частоты (ν) и симметрии, в расчетном колебательном спектре имеется и представляет собой полносимметричное колебание двух C=C связей с частотой ν = 1499.59 см⁻¹ (0.186 eV). (На структурной формуле ТЦХМ, приведенной выше, C=C связи, участвующие в данном колебании, обозначены стрелками.) Это означает, что эксперимент показывает

наибольшую вероятность переходов ^oC^oM^o → → S₁ на фундаментальный и обертоновые колебательные уровни возбужденного синглета S₁ данной частоты ν. Участие в переходе именно этого колебания закономерно, поскольку ВЗМО является связывающей орбиталью для указанной связи, и удаление с нее электрона приведет к изменению ее равновесной длины в сторону удлинения. И в этом же направлении на данную C=C связь повлияет и появление электрона на НВМО, поскольку НВМО является для этой же связи разрыхляющей, что в итоге и обеспечивает наибольшую вероятность переходов на соответствующие колебательные уровни.

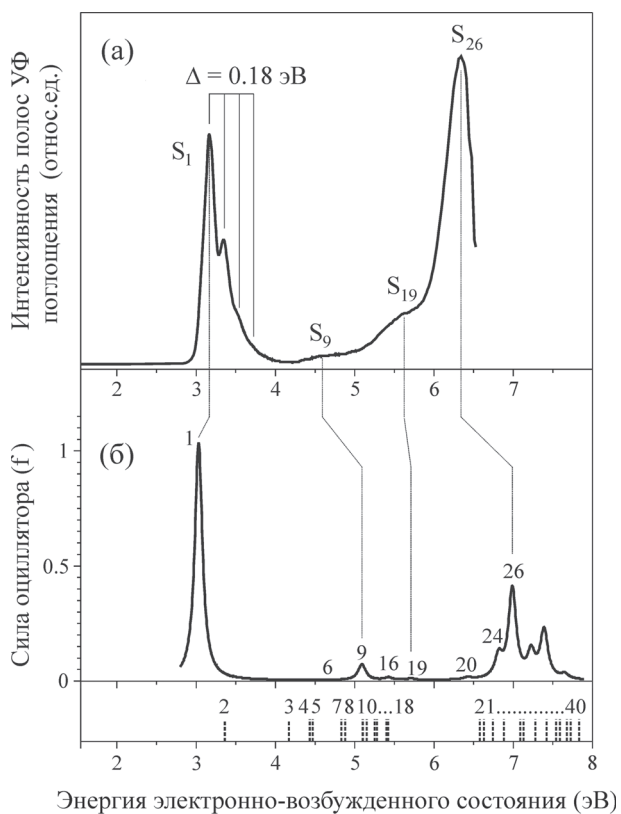


Рис. 2. Синглетные электронно-возбужденные состояния (S) ТЦХМ: *a* – УФ-спектр оптического поглощения, записанный в *n*-гексане; *b* – расчетный электронный спектр (B3LYP/6-31G). Отнесение УФ-полос к S-состояниям различных электронных конфигураций см. в табл. 1. Нумерация полос УФ-спектра и расчетных синглетов на рисунке соответствует нумерации в табл. 1. Короткие вертикальные пунктирные линии в нижней части рисунка – положения на шкале энергии переходов с $f = 0$

С. Триплетные электронно-возбужденные состояния молекулы ТЦХМ.

С целью регистрации триплетных переходов в молекуле ТЦХМ в настоящей работе был записан спектр оптического поглощения этого соединения в Вг-пропане и с использованием кювет с увеличенной длиной оптического пути (10 см) (рис. 3, б). Растворитель был выбран именно таким, по той причине, что его молекула содержит тяжелый атом (Вг), присутствие которого повышает, как известно, вероятность интеркомбинационной конверсии – вероятность инверсии электронного спина и, следовательно, – вероятность образования триплетного состояния в момент взаимодействия молекулы с электромагнитной волной. Кювета в 10 см при этом обеспечивала регист-

рацию слабоинтенсивных полос, каковыми ожидаются полосы, связанные с триплетными переходами в УФ-спектре. Из рис. 3, б видно, что в полученном спектре действительно регистрируются полосы, новые по сравнению с полосами «синглетного» спектра, записанного в *n*-гексане. Точные энергии новых полос указаны в табл. 2 и составляют 2,8 и 2,98 эВ. При $E > 3$ эВ на кривой фотопоглощения наблюдается резкий спад, интенсивность падает, и это не позволяет зарегистри-

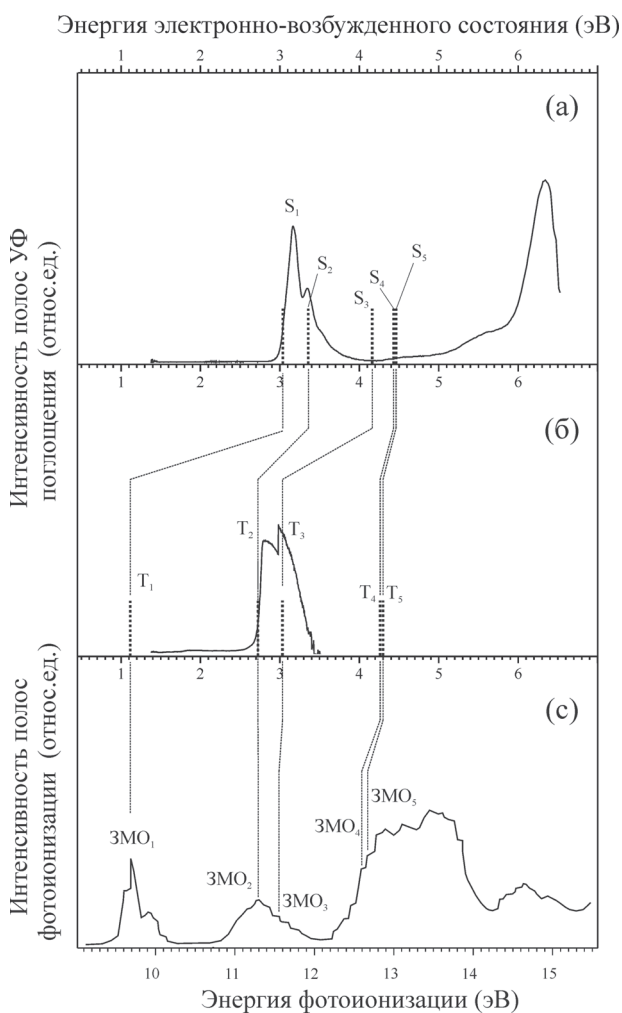


Рис. 3. Положения на шкале энергии: *a* – экспериментальных синглетов и первых пяти расчетных синглетных электронно-возбужденных состояний (S_1 – S_5) молекулы ТЦХМ, связанных с пятью высшими ЗМО и одной и той же ВМО (НВМО); *b* – экспериментальных триплетов T_2 и T_3 и первых пяти расчетных триплетных состояний (T_1 – T_5) (короткие вертикальные пунктирные линии); *c* – высших ЗМО из фотоэлектронного спектра [11]. Отнесение S, T и ЗМО дано в табл. 1, 2 и на рис. 1 соответственно

Т а б л и ц а 2

Электронные переходы молекулы ТЦХМ
в триплетные состояния

№	НП	ЗМО → ВМО	$E^{\text{расч}}$ (эВ)	$E^{\text{экс}}$ (эВ)
T ₁	V _{1U}	52 → 53	1.11	–
T ₂	V _{3G}	51 → 53	2.71	2.8
T ₃	A _G	50 → 53	3.03	2.98
T ₄	V _{1G}	49 → 53	4.27	–
T ₅	A _U	48 → 53	4.30	–
T ₆	V _{3U}	45 → 53	4.31	–
T ₇	V _{2G}	44 → 53	4.32	–
T ₈	V _{3G}	52 → 55	4.47	–
T ₉	V _{2U}	46 → 53	4.48	–
T ₁₀	V _{3G}	45 → 53	4.53	–

Примечания: НП – неприводимое представление (группа D_{2h}), определяющее симметрию данного триплетного состояния; ЗМО → ВМО – пара орбиталей, связанных с данным переходом; $E^{\text{расч}}$ – расчетная энергия перехода (V3LYP/6-31G); $E^{\text{экс}}$ – экспериментальная (УФ-спектроскопия, растворитель Вг-пропан); $E(T_1)$ получена как разность полных энергий ⁰СМ⁰ and ¹М⁰, где ⁰СМ⁰ – молекула в основном электронном состоянии, а ¹М⁰ – молекула, рассчитанная напрямую в первом триплетном состоянии.

ровать более высоколежащие триплетные состояния. Причина спада в том, что в области $E > 3$ эВ начинается интенсивное фотопоглощение самого растворителя – Вг-пропана, который «забирая на себя» кванты света, проходящие через кювету, блокирует тем самым процесс фотопоглощения молекулами аналита. Таким образом, из экспериментальных триплетных полос можно рассматривать только вышеупомянутые, регистрируемые при 2,8 и 2,98 эВ. В то же время полученные данные не означают, что первая из них (2,8 эВ) соответствует первому триплету ТЦХМ. По некоторым косвенным данным, известным из литературы, первый триплет (T₁) молекулы ТЦХМ имеет энергию, близкую к 1 эВ [13]. И эта величина настолько мала, что не попадает в диапазон измерения UV-VIS спектрофотометров, в частности, того, который был использован в настоящей работе. Длинноволновая граница измерений у этих приборов составляет 900 нм (1,38 эВ). Поэтому есть основания полагать, что зарегистрированная полоса при 2,8 эВ относится не к первому триплету ТЦХМ, а к более высоколежащему.

Это предположение полностью подтверждается расчетами триплетного электронного спектра ТЦХМ, выполненными тем же методом V3LYP/6-31G, где получено, что $E^{\text{расч}}(T_1) = 1,11$ эВ (см. табл. 2). Результат вызывает доверие, но не только потому, что он соответствует вышеупомянутым литературным данным, но и потому, что хорошо воспроизводит полосы, наблюдаемые в наших спектрах при 2,8 и 2,98 эВ. Действительно, расчет дает два триплета, следующих после первого (T₂ и T₃), при энергиях, очень близких к экспериментальным энергиям в 2,8 и 2,98 эВ, а именно, при 2,71 и 3,03 эВ (см. рис. 3, б, табл. 2). Поэтому, согласно расчету, полоса при 2,8 эВ должна быть отнесена к переходу во второй триплет ТЦХМ (T₂), а полоса при 2,98 эВ – в третий (T₃). На рис. 3 положение на шкале энергии всех расчетных переходов как синглетных (см. рис. 3, а), так и триплетных (см. рис. 3, б) отмечено жирными вертикальными пунктирными линиями. Среди них показаны также и триплеты T₄ и T₅. Из табл. 2 можно видеть, что $E^{\text{расч}}(T_4) = 4,27$ эВ и $E^{\text{расч}}(T_5) = 4,3$ эВ. Для них экспериментальных данных нет, и наряду с T₁ они служат единственным источником данных об этих переходах.

Д. Кулоновские и обменные интегралы.

Согласно известным формулам [14], энергия синглетного перехода может быть записана как

$$E(S) = \Delta E_{iv} - J_{iv} + 2 k_{iv}, \quad (1)$$

где ΔE_{iv} – энергетическое расстояние (щель) между ЗМО (индекс “i”) и ВМО (индекс “v”), задействованных в переходе, J_{iv} – кулоновский интеграл взаимодействия двух электронов, один из которых находится на ЗМО, а другой на ВМО, аналогично, k_{iv} – обменный интеграл двух электронов. Энергия триплетного перехода составляет

$$E(T) = \Delta E_{iv} - J_{iv}. \quad (2)$$

Из вышеприведенного отнесения полос УФ-спектров и расчетов известны энергии и энергетические «щели» для первых пяти син-

глетных и триплетных переходов. Поэтому формулы (1) и (2) можно использовать для оценок величин J_{iv} и k_{iv} , связанных с разными парами ЗМО–ВМО в ТЦХМ. Из формул (1) и (2) видно, что энергии однотипных синглетов и триплетов (связанных с одной и той же парой ЗМО_i–ВМО_v) отличаются друг от друга на удвоенную величину соответствующего обменного интеграла. Следовательно, обменные интегралы можно оценить на основе следующего выражения, полученного вычитанием формул (1) и (2):

$$E(k_{iv}) = 1/2 [E(S) - E(T)]. \quad (3)$$

Вычисленные таким образом значения k_{iv} приведены в табл. 3. Следует отметить, что для оценок k_{iv} были использованы только расчетные значения $E(S)$ и $E(T)$, для единообразия, поскольку экспериментальные значения известны не для всех переходов, в то время как расчетные имеются для всех и они достаточно точно, как было показано выше, отражают реальные значения этих энергий. Из табл. 3 видно, что обменные интегралы не превышают 1 эВ, что соответствует общепринятой точке зрения на их величины [14]. При этом их величины существенно уменьшаются до сотых эВ по мере увеличения энергии синглетного перехода, что связано с увеличением энергетической щели между ЗМО_i и ВМО_v, задействованных в данном переходе, что, в свою очередь, приводит к уменьшению перекрывания между ними, которое существенно для величины обменного интеграла.

Таблица 3

Обменные интегралы в ТЦХМ

ЗМО → ВМО	$E(S)$ эВ	$E(T)$ эВ	k_{iv} эВ
52 → 53	3,02	1,11	0,95
51 → 53	3,36	2,71	0,32
50 → 53	4,16	3,03	0,56
49 → 53	4,43	4,27	0,08
48 → 53	4,47	4,30	0,08

Оценки кулоновских интегралов были выполнены по формуле (2), где величина энер-

Кулоновские интегралы в ТЦХМ

ЗМО _i → ВМО _v	ΔE_{iv} эВ	$E(T)$ эВ	J_{iv} эВ
52 → 53	2,49	1,11	1,38
51 → 53	4,15	2,71	1,44
50 → 53	4,60	3,03	1,57
49 → 53	5,30	4,27	1,03
48 → 53	5,33	4,30	1,03

гетической щели для каждой пары ЗМО_i и ВМО_v была взята из расчетов. Результаты вычислений J_{iv} приведены в табл. 4, откуда видно, что значения этих интегралов составляют величины того же порядка в ~ 1 эВ, что и обменные. В этом ТЦХМ отличается от многих других органических молекул, где J_{iv} составляют, как правило, несколько эВ. Также из табл. 4 видно, что в ряду приведенных пар ЗМО_i – ВМО_v, где вакантная – одна и та же, изменения J_{iv} колеблются не очень значительно, а именно, в пределах десятых эВ. Это приводит к подобию (корреляции) в расположении на шкале энергии триплетных переходов и занятых молекулярных орбиталей молекулы основного состояния (см. рис. 3, с). Максимальные расхождения наблюдаются только для случая более глубоких ЗМО №№ 49 и 48. Здесь и J_{iv} демонстрируют более значительные отклонения от аналогичных величин J_{iv} для ЗМО №№ 52, 51 и 50 (см. табл. 4). Энергии триплетов T_4 и T_5 соответственно также отклоняются от корреляции с ЗМО (рис. 3(с)). Хотя в целом корреляция по принципу $\Delta E(ЗМО_m - ЗМО_{m+1}) \approx \Delta E(T_m - T_{m+1})$ соблюдается. Отмеченная взаимосвязь между энергиями ЗМО и триплетов, а также проведенные оценки обменных и кулоновских интегралов могут быть полезны при изучении механизмов захвата электронов молекулами с образованием отрицательных молекулярных ионов M^- , где подобная корреляция (резонансных состояний M^- и ЗМО) неоднократно наблюдалась ранее, впервые в ряду diazobicyclohexanes [15].

Работа поддержана грантами РФФИ: 11-02-97071-р_поволжье_a, РФФИ: 11-02-97001-р_поволжье_a

ЛИТЕРАТУРА

1. Acker D.S., Hertler W.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. P. 3370–3374.
2. Abdurakhmanova N., Tseng T.-C., Langner A., Kley C.S., Sessi V., Stepanow S., Kern K. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. P. 027202(5).
3. Klots C.E., Compton R.N., Raaen V.F. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 1177–1178.
4. Torrente I.F., Franke K.J., Pascual J.I. // *Int. J. Mass Spectrom.* 2008. V. 277. P. 269–273.
5. Compton R.N., Cooper C.D. // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 66. P. 4325–4329.
6. Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З., Цеплин Е.Е., Туймедов Г.М., Шиховцева Е.С. Синглетные и триплетные оптические переходы в молекуле тетрацианохинодиметана // *Известия УНЦ РАН.* 2013. № 2. С. 12–20 (в печати).
7. Khvostenko O.G., Tuimedov G.M. // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 2006. V. 20. P. 3699–3708.
8. Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М., Джемилев У.М. // *Доклады АН.* 2007. Т. 414. С. 784–787.
9. Хвостенко О.Г., Лукин В.Г., Цеплин Е.Е., Туймедов Г.М., Шиховцева Е.С. Исследовано в России. 056. С. 713–729. 2011. URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2011/056.pdf>
10. Khvostenko O.G., Lukin V.G., Tseplin E.E. // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* V. 26. P. 2535–2547. 2012. DOI:10.1002/rcm.6372.
11. Herman F., Batra I.P. // *Phys. Rev. Lett.* 1974. V. 33. P. 94–97.
12. Zakrewski V.G., Dolgounitcheva O., Ortiz J.V. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 5872–5877.
13. Frankevich E.L., Chaban A.N., Triebel M.M., von Schutz J.U., Wolf H.C. // *Chem Phys Lett.* 1991. V. 177. P. 283–286.
14. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. 461 с.
15. Хвостенко О.Г., Зыков Б.Г., Асфандияров Н.Л., Хвостенко В.И., Денисенко С.Н., Шустов Г.В., Костяновский Р.Г. // *Хим. физ.* 1985. № 10. С. 1366–1373.

SINGLET AND TRIPLET OPTICAL TRANSITIONS IN
TETRACYANOQUINODIMETHANE MOLECULE

© O.G. Khvostenko, L.Z. Khatymova, E.E. Tseplin, G.M. Tuimedov, E.S. Shikhovtseva

UV spectra of optical absorption were recorded for 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane in *n*-hexane and Br-propane, where transitions into the singlet electronically-excited states in the 300–190 nm range were registered firstly, as well as into the triplet states at the 500–350 nm range. The optical absorption bands assignment to definite electronic configurations was performed using DFT calculations method. Data comparison was done for the ionization energies, the occupied and the unoccupied molecular orbitals, as well as for the electronic transitions. All allowed estimations of the coulomb and the exchange integrals to be obtained. A correlation was detected in the compound under investigation between the ionization and the triplet energies.

Key words: tetracyanoquinodimethane, optical absorption spectroscopy, electronically-excited states, molecular orbitals.