

PACS numbers: 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.66.-w, 78.67.Sc, 81.16.Fg, 82.30.Fi

## **Агрегація сквараїнових барвників у напорошених плівках**

О. Л. Павленко<sup>1</sup>, В. А. Брусенцов<sup>1</sup>, О. П. Дмитренко<sup>1</sup>,  
М. М. Сєрик<sup>1</sup>, В. А. Сендюк<sup>1</sup>, М. П. Куліш<sup>1</sup>, А. М. Гапонов<sup>1</sup>,  
Ю. Л. Сломінський<sup>2</sup>, В. В. Курдюков<sup>1</sup>, О. Д. Качковський<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01030 Київ, Україна*

<sup>2</sup>*Інститут органічної хімії НАН України,  
вул. Мурманська, 5,  
02094 Київ, Україна*

Досліджено агрегацію сквараїнових барвників, що проявляється у спектрах поглинання плівок, одержаних методом вакуумного напорошення. Проведено квантово-хімічне моделювання та встановлено спектральні прояви формування різного типу агрегатів для сквараїнових барвників. Показано, що агрегація сквараїнових барвників типу «хвіст до голови» сприяє зсуву максимуму поглинання у довгохвильову область, тоді як агрегація типу «цегляний мур» проявляється зсувом у короткохвильову область у порівнянні зі спектрами поглинання мономерних молекул сквараїнових барвників.

Aggregation of squaraine dyes that manifests itself in the absorption spectra of films obtained by a vacuum deposition is studied. Quantum-chemical calculations are performed, and spectral characteristics of various types of aggregates formed for squaraine dyes are determined. As shown, the aggregation of squaraine dyes of the 'tail-to-head' type leads to shift of the absorption maximum into the long-wavelength region, while aggregation of the 'brick masonry' type leads to shift into the short-wavelength region, in comparison with the absorption spectra of monomeric molecules of squaraine dyes.

Исследована агрегация сквараиновых красителей, которая проявляется в спектрах поглощения плёнок, полученных методом вакуумного напыления. Проведено квантово-химическое моделирование и установлены спектральные проявления формирования разного типа агрегатов для сквараиновых красителей. Показано, что агрегация сквараиновых красителей типа «хвост к голове» способствует смещению максимума поглощения в длинноволновую область, тогда как агрегация типа «кирпичная кладка»

проявляється сдвигом в коротковолнову область по сравнению со спектрами поглощения мономерных молекул сквараиновых красителей.

**Ключові слова:** тонкі плівки, сквараїнові барвники, агрегація, спектри поглинання, квантово-хімічні розрахунки.

**Key words:** thin films, squaraine dyes, aggregation, absorption spectra, quantum-chemical calculations.

**Ключевые слова:** тонкие плёнки, сквараиновые красители, агрегация, спектры поглощения, квантово-химические расчёты.

*(Отримано 7 вересня 2017 р.)*

## 1. ВСТУП

Сквараїнові барвники є похідними сквараїнової кислоти, що характеризуються високою термо- та фотостійкістю і мають інтенсивні смуги поглинання. Залежно від будови, вони широко застосовуються як донори або акцептори електронів при виготовленні сонячних батарей, фотосенсибілізатори, біологічні мітки, сенсори та ін. [1–5]; зокрема, вони можуть бути застосовані разом з фуллеренами  $C_{60}$  [6]. Внаслідок особливостей хімічної будови сквараїнові барвники об'єднуються у димери [1]. Формування димерів барвників, а також тримерів і більшої кількості молекул-агрегатів приводить до ускладнення їх спектральних властивостей, що значно впливає на оптичні, фотогенераційні властивості плівок, які містять такі барвники [8]. Метою даної роботи є встановлення спектральних проявів формування різного типу агрегатів сквараїнових барвників.

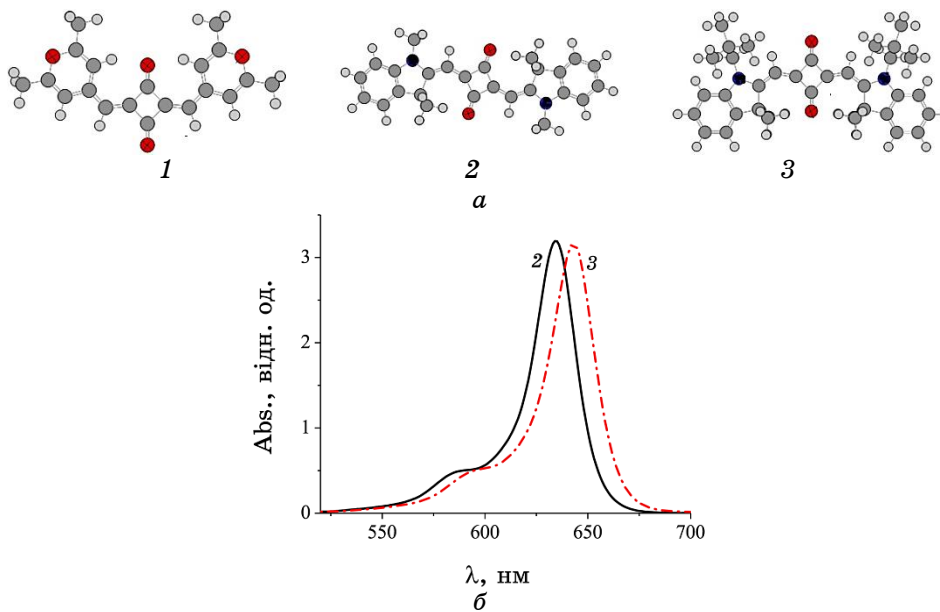
## 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Плівки барвників товщиною у 100–150 нм одержано методом вакуумного напорошення на підкладинки із кремнію. Спектри поглинання для плівок одержано з використанням спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35. Для дослідження взаємодії між сквараїновими барвниками проведено квантово-хімічні розрахунки. Оптимізовану молекулярну геометрію одержано за допомогою методів AM1, HF/6-31(*d*, *p*) і DFT/B3LYP//6-31(*d*, *p*); характеристики електронних переходів розраховано напівемпіричним ZINDO/S-методом з використанням пакету Gaussian-09. Повної збіжності теоретичних даних з експериментальними немає, що є типовим для даного підходу [9–11], але її достатньо для коректної аналізи природи електронних переходів.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для дослідження спектральних проявів утворення агрегатів було обрано три сквараїнових барвники: *1* — пірилієвий ((*E*)-2-((2,6-di-tert-butyl-4H-pyran-4-ylidene)methyl)-4-((2,6-di-tert-butylpyrylium-4-yl)methylene)-3-oxocyclobut-1-en-1-olate), *2* — *N*-метиліндоленіновий сквараїн ((*E*)-3-охо-4-((1,3,3-trimethyl-3H-indol-1-ium-2-yl)methylene)-2-(((*E*)-1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)methyl)cyclobut-1-en-1-olate) та *3* — *N*-неопентиліндоленіновий сквараїн ((*E*)-4-((3,3-dimethyl-1-neopentyl-3H-indol-1-ium-2-yl)methylene)-2-(((*E*)-3,3-dimethyl-1-neopentylindolin-2-ylidene)methyl)-3-oxocyclobut-1-en-1-olate), що відрізняється від попереднього розгалуженням метиленових радикалів в індолінових групах (рис. 1).

Спектри поглинання даних барвників у розчиннику  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  характеризуються одним інтенсивним максимумом поглинання при 710 нм [9] для пірилієвого *1*, при 634 нм для сквараїну *2* та 643 нм для барвника *3*. При напорошенні на підкладки з кремнію кількість основних максимумів поглинання зростає, і вони зміщуються відносно характерних для розчину положень (рис. 2).



**Рис. 1.** (а) Геометрія сквараїнових барвників; темно-сірим кольором позначено атоми Карбону С, чорним — атоми Нітрогену N, хрестиком відмічено атоми Оксигену O, світло-сірим — атоми Гідрогену H. (б) Спектри поглинання барвників *2* (суцільна лінія) та *3* (штрих-пунктирна лінія) у хлористому метилені  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .<sup>1</sup>

Так, для плівки барвника 1, що має найпростішу будову, у спектрі наявні два максимуми, один з яких знаходиться при 658 нм, а інший — при 725 нм.

Плівка барвника 2 з індолініновими групами дає різкий максимум оптичного поглинання при 529 нм та менш інтенсивне плече при 655 нм. У випадку його просторово утрудненої форми, тобто плівки барвника 3, можна відмітити максимуми поглинання при 619 та 655 нм, яких зсунуто від максимуму поглинання у розчині на 18 та 20 нм. Наведені зміни спектрів оптичного поглинання для плівок сквараїнових барвників, очевидно, зумовлено

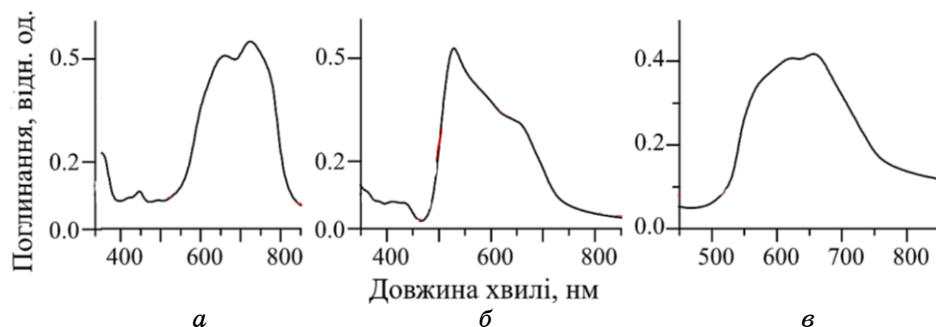


Рис. 2. Спектри поглинання для плівок сквараїнових барвників: 1 — (а), 2 — (б), 3 — (в) (підкладинка Si).<sup>2</sup>

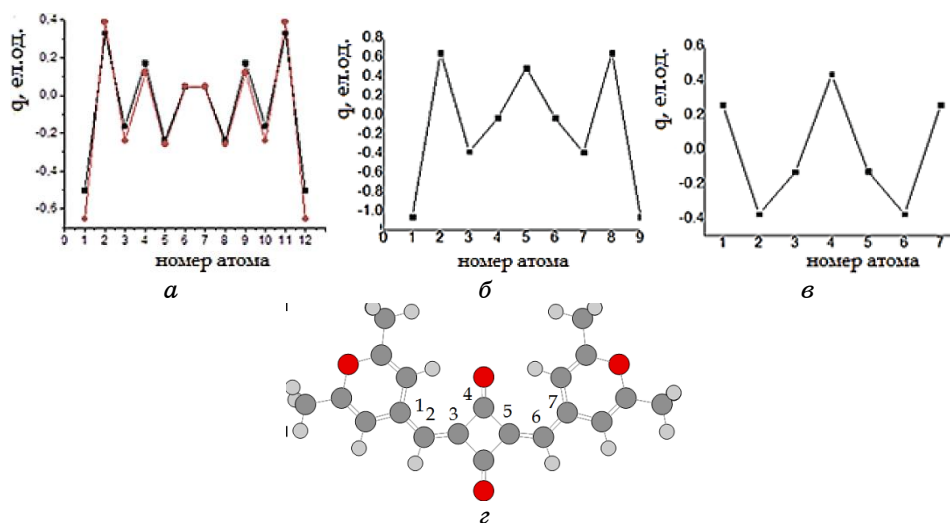


Рис. 3. Розподіл величин зарядів на атомах хромофорів сквараїнових барвників: 1 (а) [4], 2 (б), 3 (в); (г) приклад нумерації атомів Карбону в хромофорі наведено внизу.<sup>3</sup>

процесами агрегації. Відомо, що  $J$ -агрегати мають червоний зсув і різкі смуги поглинання, в той час як для  $H$ -агрегатів має місце синій зсув і смуги розширюються [6]. Такій агрегації між сусідніми молекулами сприяє чергування зарядів на атомах Карбону вздовж хромофору поліметинових ланцюгів барвників, що наведено на рис. 3.

Такий розподіл зарядів приводить до взаємодії за рахунок сил притягання між негативно та позитивно зарядженими атомами хромофорів двох барвників, які, внаслідок зсуву один відносно іншого, формують димери типу «цегляний мур» або агрегат  $J$ -типу.

На рисунку 4 наведено результати геометричної оптимізації структури агрегатів сквараїнових барвників. Видно, що, окрім агрегатів типу «цегляний мур», дані барвники можуть формувати димери типу  $H$ , коли молекули одна відносно іншої розташовуються «головою до хвоста».

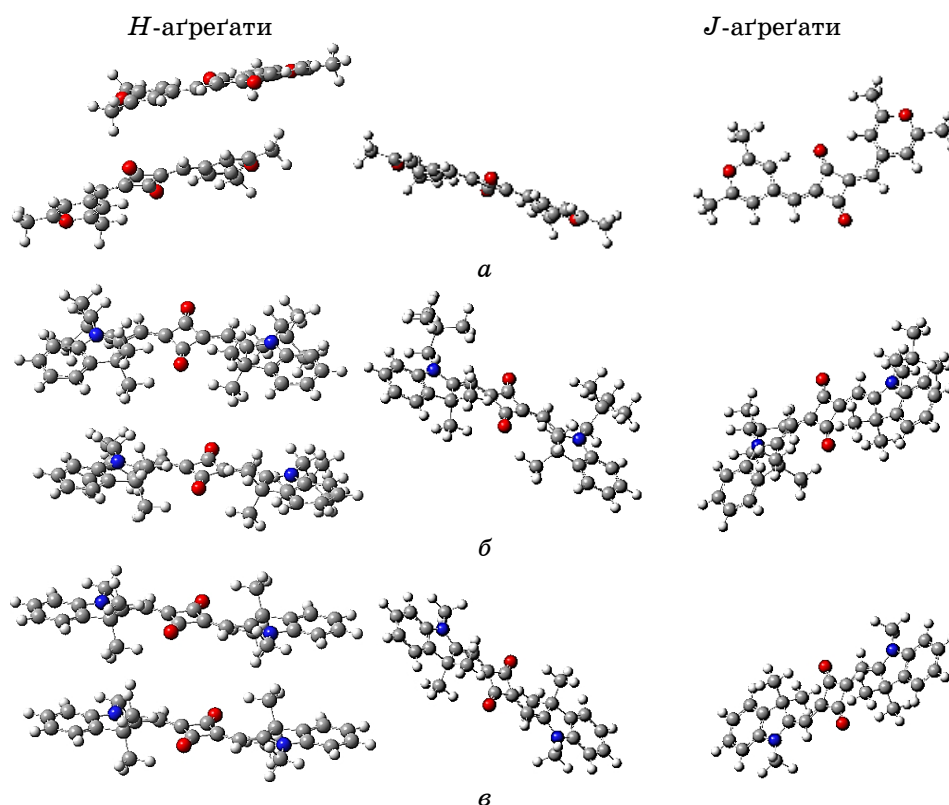


Рис. 4. Оптимізована геометрія  $J$ - та  $H$ -агрегатів для сквараїнових барвників: 1 — (а), 2 — (б), 3 — (в).<sup>4</sup>

**ТАБЛИЦЯ.** Віддалі між молекулами в *H*-агрегатах і кути між площинами їх розміщення в *J*-агрегатах для різних сквараїнових барвників.<sup>5</sup>

Барвник	Віддаль у <i>H</i> -агрегатах, нм	Кут у <i>J</i> -агрегатах, град.
1	0,44	112
2	0,60	95
3	0,80	136

Для ідеальних *J*-агрегатів молекулярні площини знаходяться одна біля одної, в той час як для ідеальних *H*-агрегатів молекулярні площини розташовують «голова до хвоста» і кут між ними становить 90°. Залежно від будови барвника та функціональних груп, що його складають, відбувається відхилення від «ідеальних» параметрів.

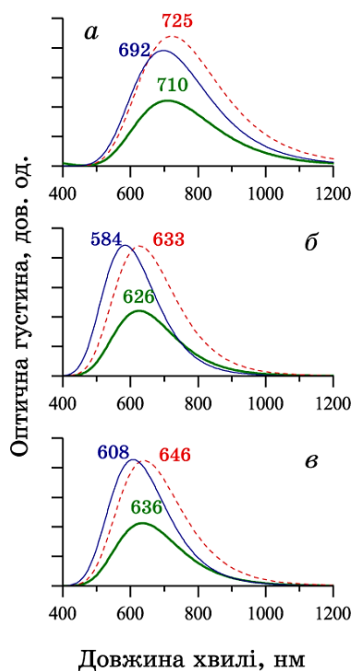
Оптимізація геометрії напівемпіричним методом для досліджуваних сквараїнових барвників дає різні параметри одержаних агрегатів. Віддаль між барвниками в *H*-агрегатах, а також кут між площинами, в яких лежать барвники, що формуються в *J*-агрегатах, наведено у табл.

Результатом оптимізації геометрії димерів 3 для випадку *H*-агрегату є два паралельно розташованих один відносно іншого барвники з віддаллю у 8 Å, що є найбільшою серед усіх інших барвників внаслідок наявності подовжених груп –СН<sub>3</sub>; значення кута у 136° для *J*-агрегату цього ж барвника є також найбільшим. Димер з барвників 2 є не таким ідеальним з точки зору паралельності, оскільки молекули в ньому розвернуто одна відносно іншої, віддаль між ними менша, ніж у барвнику з просторовими забрудненнями, і становить 6 Å. Проте, найбільше розходження у паралельності спостерігається для *J*-агрегату барвника 1: молекули розвертаються одна відносно іншої не лише у *J*-агрегаті, але й у агрегаті *H*-типу.

Можна очікувати, що зміна геометричних параметрів у розташуванні молекул при переході від мономеру до агрегату буде проявлятися в спектрах оптичного поглинання.

На рисунку 5 наведено розраховані спектри поглинання для агрегатів сквараїнових барвників. Видно, що для мономерних молекул барвника 1 (рис. 5, а, зелена крива) максимум смуги оптичного поглинання знаходиться поблизу 710 нм, що добре узгоджується з експериментальними результатами, одержаними для розчинів [9]. У випадку барвника 2 максимум інтенсивності поглинання припадає на 626 нм (рис. 5, б), а для барвника 3 максимум вказаної смуги розміщений біля 636 нм (рис. 5, в).

У випадку формування *H*- і *J*-агрегатів барвників виникає зміщення максимумів поглинання відносно положення смуги для



**Рис. 5.** Розраховані спектри поглинання для агрегатів скварайнових барвників: 1 — (а), 2 — (б); 3 — (в). Суцільна центральна крива відображає максимуми поглинання для мономерної молекули; суцільна і зміщена у короткохвильову область — для агрегату типу *H*; пунктирна крива — для агрегату типу *J*.<sup>6</sup>

мономерних молекул. Так, для агрегатів *H*-типу з відсутнім усупільненням  $\pi$ -електронної системи спостерігаються значні зміщення максимумів у короткохвильову область поглинання. Для барвника 1 зсув у порівнянні з положенням смуги оптичного поглинання для мономерних молекул сягає 18 нм. У випадку барвника 2 він найбільший і складає 42 нм, а для барвника 3 зсув відповідає 28 нм.

*J*-агрегати представляють собою полімолекулярний стан, у якому молекули барвника упаковано за типом «площина до площини». При цьому в агрегаті виникає усупільнена система  $\pi$ -електронів, що проявляється у багатохромному зсуві смуги поглинання, зменшенні її ширини та зростанні інтенсивності. Енергія при поглинанні таким агрегатом розподіляється по всьому агрегату.

Розглянемо розрахункові дані спектрів поглинання барвників, що формують *J*-агрегати (рис. 5, червоні криві). Видно, що формування таких агрегатів для барвника 1 приводить до зсуву максимуму поглинання на 15 нм відносно мономерної молекули; у

випадку барвника 2 — 7 нм, для 3 — 10 нм.

Саме тому для спектрів поглинання плівок барвників, що одержано методом вакуумного напорошення, наявність ряду піків для усіх зразків можна пояснити формуванням кількох типів агрегації барвників, що відрізняються між собою взаємним розташуванням.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено агрегацію серії сквараїнових барвників, що проявляється у спектрах поглинання плівок, одержаних методом вакуумного напорошення. Проведено квантово-хімічне моделювання та встановлено спектральні прояви формування різного типу агрегатів для обраних сквараїнових барвників у плівках. Показано, що агрегація сквараїнових барвників типу «хвіст до голови» сприяє зсуву максимуму поглинання у довгохвильову область, тоді як агрегація типу «цегляний мур» проявляється зсувом у короткохвильову область у порівнянні зі спектрами поглинання мономерних молекул сквараїнових барвників.

#### ПОДЯКА

Роботу виконано в рамках молодіжної науково-дослідної роботи 16БФ051-02М Міністерства освіти і науки України.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Wang, C. Grätzel, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.*, No. 5: 9394 (2012).
2. S. S. Pandey, T. Morimoto, N. Fujikawa, and Sh. Hayase, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **159**: 625 (2017).
3. X. Zhu, Q. Zheng, G. Wang, and N. Fu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **237**, No. 12: 802 (2016).
4. S. Kuster and T. Geiger, *Dyes. Pigm.*, **113**, No. 2: 110 (2015).
5. N. Narayanan, V. Karunakaran, W. Paul, K. Venugopal, K. Sujathan, and K. K. Maiti, *Biosensors and Bioelectronics*, **70**: 145 (2015).
6. B. I. Shapiro, *Uspekhi Khimii*, **75**, No. 5: 484 (2006) (in Russian).
7. M. A. Zabolotny, N. P. Kulish, Yu. I. Prylutskyy, U. Ritter, and P. Scharff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **497**: 84 (2008).
8. N. A. Davidenko and A. A. Ishchenko, *Fiz. Tverd. Tela*, **42**, No. 8: 1365 (2000) (in Russian).
9. V. V. Kurdiukov, O. I. Tolmachev, O. D. Kachkovsky, E. L. Pavlenko, O. P. Dmytrenko, N. P. Kulish, R. S. Iakovyshen, V. A. Brusentsov, M. Seryk, and A. I. Momot, *J. Mol. Str.*, **1076**: 583 (2014).
10. O. S. Nychyporenko, O. P. Melnyk, T. M. Pinchuk-Rugal, V. A. Brusentsov,



- E. L. Pavlenko, O. P. Dmytrenko, N. P. Kulish, and O. D. Kachkovsky,  
*Int. J. Q. Chem.*, **114**: 416 (2014).
11. O. L. Pavlenko, V. A. Sendiuk, O. P. Dmytrenko, M. P. Kulish,  
E. V. Sheludko, O. D. Kachkovsky, O. O. Ilchenko, and V. V. Shlapatska,  
*Probl. At. Sci. Tech.*, **110**, No. 4: 17 (2017).

---

<sup>1</sup>*Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
64 Volodymyrska Str.,  
01030 Kyiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
5 Murmanska Str.,  
02094 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> **Fig. 1.** (a) Geometry of squaraine dyes. Dark grey circles correspond to carbon atoms C, black circles correspond to nitrogen atoms N, crossed marked circles are oxygen atoms O, light grey ones correspond to hydrogen atoms H. (b) The absorption spectra of dyes 2 (solid line) and 3 (dashed-dot line) in methylene chloride CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>2</sup> **Fig. 2.** The absorption spectra of squaraine dyes' films: 1 (a), 2 (b), 3 (c) (Si substrate).

<sup>3</sup> **Fig. 3.** Charge distribution on the chromophore atoms of squaraine dyes: 1 (a) [4], 2 (b), 3 (c). Below of figure, the numbering of carbon atoms in chromophores is shown for example (c).

<sup>4</sup> **Fig. 4.** Optimized geometry of *J*- and *H*-aggregates for squaraine dyes: 1 (a), 2 (b), 3 (c).

<sup>5</sup> **TABLE.** The distances between the molecules in the *H*-aggregates and the angles between the layers of their arrangement in the *J*-aggregates for various squaraine dyes.

<sup>6</sup> **Fig. 5.** Calculated absorption spectra for aggregates of squaraine dyes: 1 (a), 2 (b), 3 (c). Central solid line shows absorption maxima for monomer molecule; solid line that is shifted into short-wavelength region corresponds to *H*-type aggregate, dashed line corresponds to *J*-type aggregate.