

PACS numbers: 31.15.A, 31.70.-f, 33.20.Kf, 33.70.Jg, 78.20.Ci, 78.40.-q, 78.67.Sc

Спектральні та квантово-хімічні дослідження взаємодії між фуллеренами та сквараїновими барвниками

О. Л. Павленко¹, В. А. Брусенцов¹, О. П. Дмитренко¹, М. П. Куліш¹,
В. А. Сендюк¹, П. Ю. Кобзар¹, В. В. Стрельчук², Ю. Л. Сломінський³,
В. В. Курдюков³, О. Д. Качковський⁴, Я. О. Простота⁴

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська 64,
01033 Київ, Україна

²Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 46,
03028 Київ, Україна

³Інститут органічної хімії НАН України,
вул. Мурманська, 5,
02660 Київ, Україна

⁴Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
вул. Мурманська, 1,
02094 Київ, Україна

Досліджено взаємодію сквараїнових барвників з фуллеренами C₆₀, що проявляється у спектрах поглинання плівок, одержаних методом вакуумного напорошення. Проведено квантово-хімічне моделювання взаємодії та встановлено характеристики молекулярних комплексів сквараїнових барвників із фуллеренами; зокрема показано, що відбуваються перенесення заряду від барвників до C₆₀, зміни в геометрії складових, а також спектральні прояви формування комплексів.

The interaction of squaraine dyes with fullerenes C₆₀ is investigated that is revealed in the absorption spectra of films obtained by vacuum evaporation. The quantum-chemical modelling of the interaction is carried out, and the characterization of molecular complexes of squaraine dyes with fullerenes is performed. In particular, as shown, the charge transfer from dyes to C₆₀ occurs that changes the geometry of the components. Spectral manifestations of complex formation are also revealed.

Исследовано взаимодействие сквараиновых красителей с фуллеренами C₆₀, что проявляется в спектрах поглощения плёнок, полученных методом вакуумного напыления. Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия и установлены характеристики молекулярных

комплексов сквараиновых красителей с фуллеренами; в частности, показано, что происходят: перенос заряда от красителей к C_{60} , изменения в геометрии составляющих компонентов, а также спектральные проявления формирования комплексов.

Ключові слова: тонкі плівки, сквараїнові барвники, фуллерени C_{60} , спектри поглинання, квантово-хімічні розрахунки.

Key words: thin films, squaraine dyes, C_{60} fullerenes, absorption spectra, quantum-chemical calculations.

Ключевые слова: тонкие плёнки, сквараиновые красители, фуллерены C_{60} , спектры поглощения, квантово-химические расчёты.

(Отримано 7 лютого 2018 р.)

1. ВСТУП

Молекулярні комплекси на основі фуллеренів C_{60} і барвників є перспективними у застосуванні в молекулярній електроніці, фотодинамічній терапії, нелінійній оптиці [1–7]. Зокрема, дослідження у органічній фотовольтаїці зосереджено на пошуках донорних та акцепторних матеріалів, взаємодія яких забезпечуватиме високу ефективність конверсії сонячної енергії. Плівки на основі фуллеренів C_{60} в якості акцепторів електронів і сквараїнових барвників в якості донорів зарекомендували себе перспективними матеріалами для органічної фотовольтаїки. Однорідні та пошарові плівки на основі цих сполук мають високу оптичну густину у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах, достатню мобільність зарядів і велику довжину дифузії екситонів [1, 2]. Для підвищення ефективності конверсії серед багатьох інших чинників важливим є вивчення взаємодії фуллеренів з модифікованими функціональними групами барвників у товщі плівки, де можуть реалізуватися різні форми агрегації. Характер агрегатів, у свою чергу, залежить від способів приготування, концентрації тощо та безпосереднім чином впливає на спектральні властивості плівок. Відтак, вивчення механізмів взаємодії фуллеренів C_{60} зі сквараїновими барвниками у плівках є актуальним.

2. МАТЕРІЯЛИ, МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РОЗРАХУНКІВ

Для досліджень взаємодії з фуллеренами C_{60} було обрано трьох сквараїнових барвників, які містять у центральній частині поліметінового ланцюга фрагмент квадратної кислоти та різні кінцеві групи: фенольні групи з атомами Оксигену **1** (рис. 1, *a*), поліметиновий з індолініновими групами **2** (рис. 1, *б*) та з розгалужен-

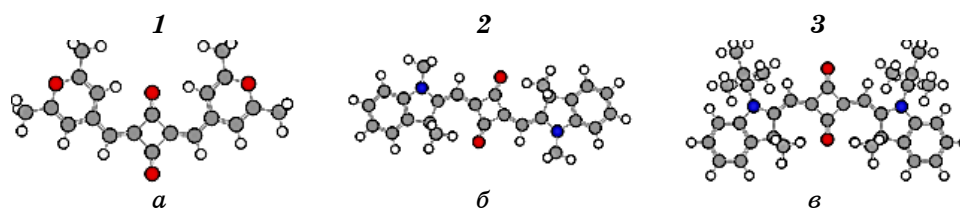


Рис. 1. Структура досліджуваних барвників. Темно-сірим кольором позначено атоми С, синім — N, червоним — O, світло-сірим — атоми H.¹

ням метиленових радикалів в індолінінових групах 3 (рис. 1, в).

Плівки барвників і фуллеренів C_{60} товщиною від 100 до 150 нм на підкладках з кремнію та скла було приготовано методами одночасного вакуумного термічного напорошення, пошарового напорошення, а також поливу з розчину. Спектри оптичного поглинання зразків було одержано за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35, спектри фотолюмінесценції та комбінаційного розсіяння світла — за допомогою мікроспектрометра Jobin Yvon T64000 при довжині хвилі збудження лазера $\lambda = 514,5$ нм.

Для дослідження взаємодії між молекулами C_{60} та сквараїновими барвниками проведено квантово-хімічні розрахунки. Оптимізовану молекулярну геометрію одержано за допомогою методу HF/6-31(d,p) та DFT CAM B3LYP 6-31G; характеристики електронних переходів розраховано *ab-initio*-напівемпіричною методикою ZINDO/S з використанням пакету Gaussian-09 [8]. Кореляція між експериментальними та теоретичними даними є неповною, що типово для даного підходу [9], проте, достатньою для коректної аналізи природи електронних переходів і природи взаємодії між барвником і фуллереновим остовом.

3. РЕЗУЛЬТАТИ

Спектри поглинання досліджуваних плівок наведено на рис. 2. Як було показано у [10], при напорошенні барвників формуються агрегати різних типів, що проявляється гіпсо- та батохромним зсувом відносно максимуму мономерних молекул. Криві, позначені через 1, відображають спектри поглинання плівок чистих барвників [10], що нанесені для порівняння зі спектрами плівок композитів фуллерен-барвник (криві 2); значення максимумів поглинання, згідно з розкладами спектрів на компоненти, наведено у табл. 1. Як видно, в усіх випадках композитних плівок відбуваються зсуви піків поглинання та перерозподіл їх інтенсивності у порівнянні зі спектрами плівок відповідних чистих бар-

вників. Це вказує на те, що присутність молекул фуллеренів поряд із плоскими молекулами барвників приводить до нових ефектів взаємодії.

Для більш детальної аналізи процесів агрегації розглянемо

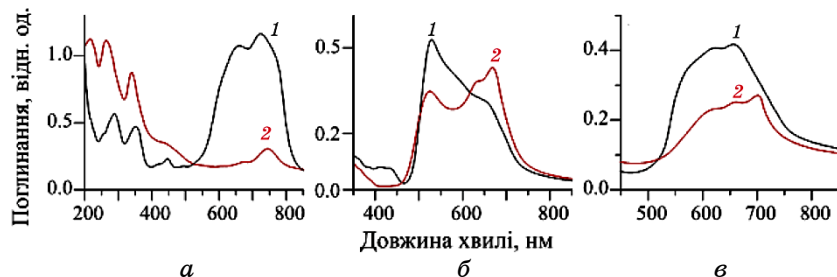


Рис. 2. Спектри поглинання плівок: (а) сквараїнового барвника 1 (крива 1) та фуллеренів C_{60} з барвником 1 (крива 2) на кварці; (б) барвника 2 (1) та C_{60} з барвником 2 (2) на склі; (в) барвника 3 (1) та C_{60} з барвником 3 (2) на склі.²

ТАБЛИЦЯ 1. Значення максимумів поглинання барвників у розчинах, плівках з чистих барвників і плівках з барвників та C_{60} .³

Сполука/ Максимум поглинання	Мономер у розчині CH_2Cl_2	Плівки з барвників	Плівки з барвників та C_{60}
1	710	658, 725	675, 750
2	634	529, 590, 655	530, 635, 670
3	643	570, 625, 655	610, 660, 710

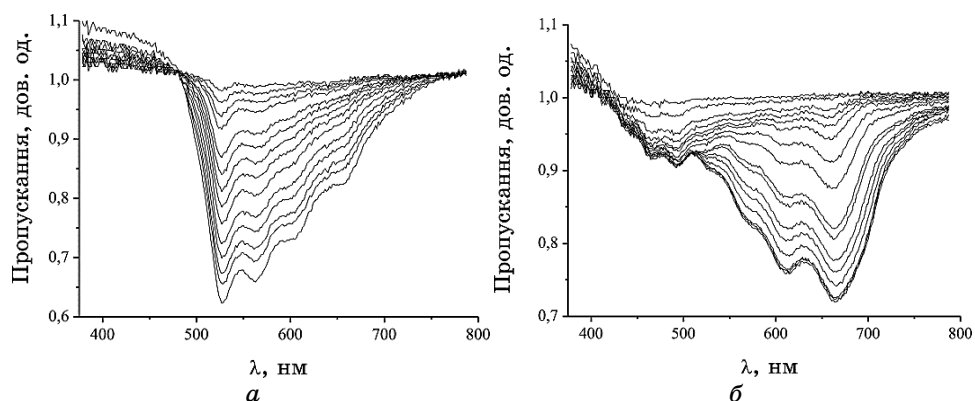


Рис. 3. Спектри пропускання, одержані безпосередньо у процесі росту плівки чистого барвника 2 та плівки композиту фуллеренів C_{60} з барвником 2; підкладинка — скло, товщина плівки — 100 нм.⁴

спектри пропускання плівок барвників **2** під час їх напорошення. Як видно з рис. 3, *a*, вже на початку напорошення формується плівка, яка характеризується максимумом при 520 нм, і при зростанні товщини плівки інтенсивність цього піка зростає і є домінуювальною. Як було встановлено у [10], для барвника **2** відбувається агрегація *J*- та *H*-типу [11]. При одночасному напорошенні даного барвника з молекулами C_{60} на початкових етапах спостерігається формування піків пропускання при 450 та 490 нм, які переважають за інтенсивністю у порівнянні з піком, що виникає при 620 нм. При збільшенні товщини останній пік спочатку вирівнюється за інтенсивністю з максимумом при 490 нм, а потім починає домінувати і зсувається у червону область, що свідчить про взаємодію фуллеренів з барвником. Даний зсув спостерігається й у випадку решти барвників (рис. 2).

Спектри люмінесценції плівок композитів фуллеренів C_{60} і барвника **2** також зсуваються у червону область у порівнянні зі спектрами чистих плівок (рис. 4, *a*): пік при 760 нм у плівки зсувається до 790 нм.

Для пояснення ефектів взаємодії молекул фуллеренів C_{60} зі сквараїновими барвниками були проведені квантово-хімічні розрахунки. Результати геометричної оптимізації вказують найбільш ймовірну конфігурацію комплексів у зразках за даних умов виготовлення. Сквараїнові барвники мають два центри взаємодії — кінцеві та сквараїнові групи. Результати оптимізації геометрії вказують, що найбільш енергетично вигідними є комплекси зі стековою взаємодією (зображені на рис. 5, *a*, *b*, *c*), коли сквараїнове кільце барвника розташовується над п'ятикутником фуллерену. Так, для комплексу C_{60} з барвником **1** віддаль між молекулами становить 4,9 Å, для комплексу C_{60} -**2** ця віддаль складає 5,6 Å; наявність у барвника **3** додаткових груп $-CH_3$ приводить зростання цієї віддалі до 5,7 Å. Для усіх випадків відбувається вигинання площин молекул барвників. Це є результатом перенесення заряду та перерозподілу електронної густини, що приводить до зміни довжин зв'язків між атомами як на молекулі C_{60} (рис. 6, *a*), так і у барвників (рис. 6, *b*). Як видно з рис. 6, атоми п'ятикутника у молекулі C_{60} стають позитивно зарядженими. Через перерозподіл електронної густини комплекси, поляризуючись, набувають дипольних моментів, величина яких — 4,29, 1,275 та 1,274 Д для барвників **1**, **2**, **3** відповідно.

Перенесення заряду супроводжується змінами довжин зв'язків для барвників у комплексах у порівнянні з мономерною молекулою (рис. 6, *a*). З аналізу рисунка 6 видно, що для барвника **1** у комплексі відбувається незначне зростання довжини зв'язку між атомами ланцюга в місці локалізації атомів Оксигену, а саме, в шестичленних кільцях і квадратному аніоні.

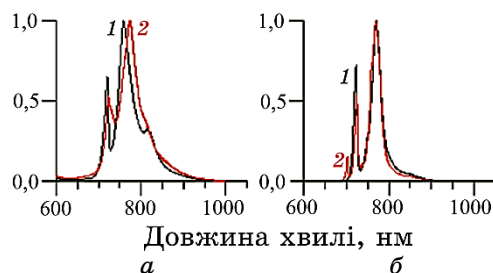


Рис. 4. Спектри фотолюмінесценції плівок: (а) барвника 2 (крива 1) і фуллеренів C_{60} з барвником 2 (крива 2) на склі; (б) барвника 3 (1) і C_{60} з барвником 3 (2) на склі; довжина хвилі лазера збудження — 514,5 нм.⁵

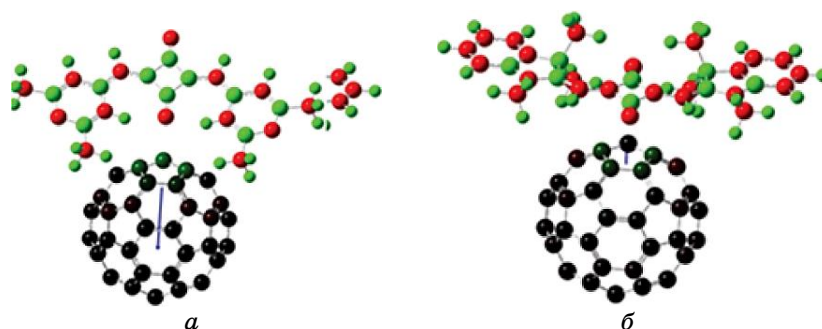


Рис. 5. Оптимізована геометрія та розподіл заряду у комплексах C_{60} -1 (а) та C_{60} -2 (б). Стрілка вказує напрям і величину дипольного моменту. Контраст атомів Карбону молекул відповідає різним знакам і величинам розподіленого заряду.⁶

Поява позитивного заряду на атомах молекул C_{60} спричиняє зміну її геометрії. Так, довжина одинарного зв'язку молекули фуллерену становить 1,45 Å, подвійного — 1,39 Å. Як видно з рис. 6, б, для молекули фуллерену, що знаходиться у комплексі з барвником, має місце зменшення подвійних довжин зв'язків і збільшення одинарних.

Розглянемо, як змінюються електронні рівні комплексів барвників з фуллеренами у порівнянні з енергетичними рівнями барвників (табл. 2). Для барвника 1, що має найпростішу будову та (внаслідок сплюснености) майже нульовий дипольний момент, рівні НОМО та LUMO знаходяться при $-4,32$ і $-2,45$ еВ відповідно. При розташуванні біля фуллерену, який у вільному стані теж має нульовий дипольний момент і відповідні енергетичні рівні при $-7,54$ і $-2,6$ еВ [12], рівні комплексу, що утворюється, зміщуються. Так, НОМО та LUMO знаходяться при $-4,43$ і $-3,15$ еВ.

Енергетичні щілини в усіх комплексах звужуються за рахунок

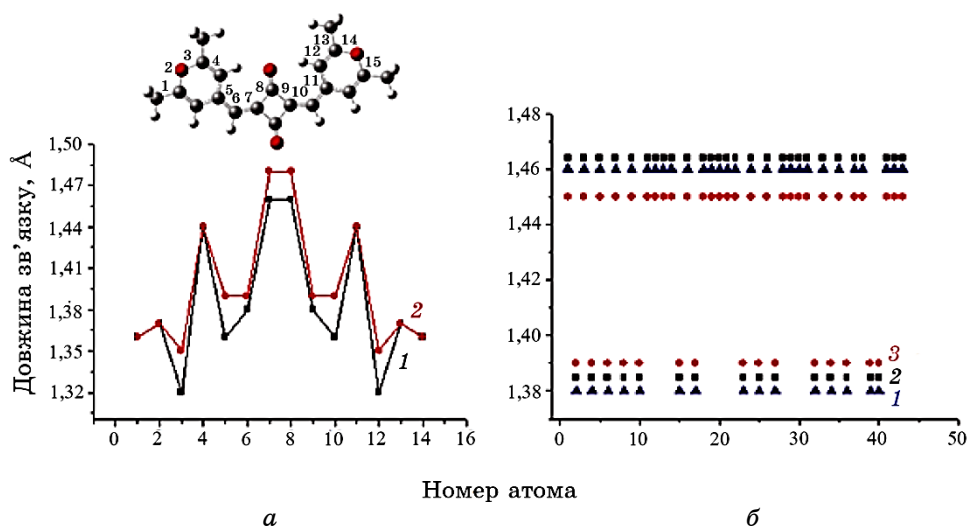


Рис. 6. (а) довжини зв'язків (згідно з нумерацією міжатомових віддалей на вставці) для молекули барвника **1**: крива **1** — без C_{60} та крива **2** — за присутності C_{60} ; (б) — довжини одинарних і подвійних зв'язків у комплексах C_{60} -**1** (**1** — трикутники), C_{60} -**2** (**2** — квадрати) у порівнянні із молекулою C_{60} (**3** — кружечки).⁷

ТАБЛИЦЯ 2. Енергетичні характеристики барвників та їх комплексів із фуллеренами C_{60} (DFT CAM B3LYP 6-31G).⁸

	C_{60} - 1	1	C_{60} - 2	2	C_{60} - 3	3
НОМО	-4,43	-4,32	-4,59	-4,48	-4,59	-4,477
LUMO	-3,15	-2,45	-3,07	-2,17	-3,07	-2,17
Дипольний момент, Д	4,29	0,002	1,275	1,35	1,274	1,34

заповнення їх орбіталями, локалізованими на C_{60} , як видно з рис. 7, а саме, за рахунок розщеплення вироджених рівнів молекули C_{60} [13, 14]. Для барвників **2** та **3** рівні НОМО та LUMO мають майже однакові значення, неістотно відрізняються, а їхні дипольні моменти — 1,35 та 1,34 Д. У випадку формування комплексів з C_{60} дипольні моменти зменшуються і стають рівними 1,275 та 1,274 Д.

Електронні переходи для усіх молекулярних комплексів наведено у табл. 3; найбільш інтенсивні (в усіх випадках комплексів) реалізуються за участю рівнів НОМО (на якому локалізується молекулярна орбіталь барвника, як видно з рис. 7) на LUMO, що локалізований на фуллерені.

Другий $S_0 \rightarrow S_2$ та третій $S_0 \rightarrow S_2$ переходи, у яких задіяні пе-

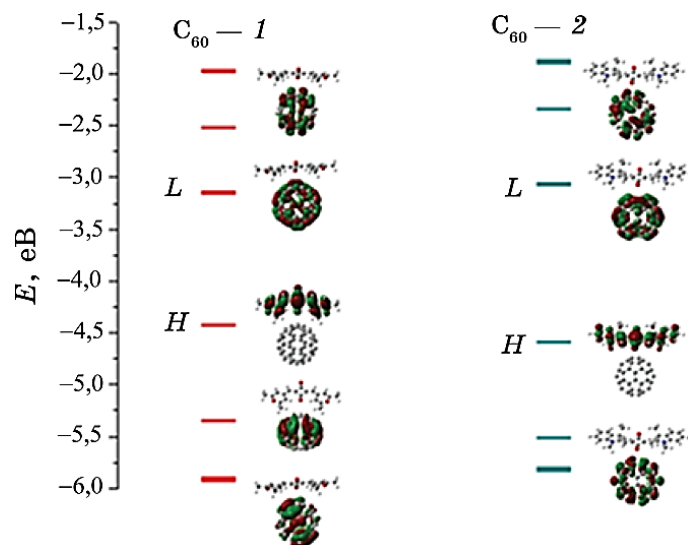


Рис. 7. Енергетичні рівні та локалізація молекулярних орбіталей у комплексах C_{60} з барвниками 1 та 2.¹⁰

реходи з НОМО(-2), НОМО(-3) НОМО(-4) на найближчі вакантні рівні, що здебільшого локалізовані на фуллеренах, є забороненими, оскільки, згідно з розрахунками, сили осциляторів дорівнюють нулеві.

4. ВИСНОВКИ

Однотимчасне напорошення сквараїнових барвників з фуллеренами C_{60} приводить до формування плівок, спектри поглинання яких

ТАБЛИЦЯ 3. Характеристики електронних переходів у комплексах барвників з фуллеренами C_{60} .⁹

ZINDO	$S_0 \rightarrow S_i$	λ , нм	Енергія, еВ	f_{osc}	Основна конфігурація $N_k \rightarrow N_m$	Тип
C_{60-1}	$S_0 \rightarrow S_1$	715,83	1,73	1,31	НОМО \rightarrow LUMO	$\pi \rightarrow \pi$
	$S_0 \rightarrow S_2$	553,12	2,24	0,0	НОМО(-4) \rightarrow LUMO(+1)	$\pi \rightarrow \pi$
	$S_0 \rightarrow S_3$	552,99	2,24	0,0	НОМО(-4) \rightarrow LUMO (+3)	$\pi \rightarrow \pi$
C_{60-2}	$S_0 \rightarrow S_1$	628,66	1,97	1,23	НОМО \rightarrow LUMO	$\pi \rightarrow \pi$
	$S_0 \rightarrow S_2$	553,35	2,240	0,0	НОМО(-3) \rightarrow LUMO(+2)	$\pi \rightarrow \pi$
	$S_0 \rightarrow S_3$	553,13	2,241	0,0	НОМО(-4) \rightarrow LUMO(+1)	$\pi \rightarrow \pi$
C_{60-3}	$S_0 \rightarrow S_1$	638,4	1,94	1,2	НОМО \rightarrow LUMO	$\pi \rightarrow \pi$
	$S_0 \rightarrow S_2$	553,33	2,240	0,0	НОМО(-2) \rightarrow LUMO(+1)	$\pi \rightarrow \pi$
	$S_0 \rightarrow S_3$	553,17	2,241	0,0	НОМО(-4) \rightarrow LUMO (+2)	$\pi \rightarrow \pi$

характеризуються наявністю нових абсорбційних смуг у порівнянні зі спектрами плівок барвників, що свідчить про виникнення взаємодії між барвниками та фуллеренами.

За допомогою квантово-хемічних розрахунків встановлено, що найбільш енергетично вигідно барвнику розташуватися біля п'ятичленного кільця фуллерену C_{60} . При цьому відбувається перенесення заряду від молекули барвника до фуллерену, про що свідчить розподіл зарядів у комплексах і відповідна зміна довжин зв'язків як на барвниках, так і C_{60} .

Показано зменшення енергетичної щільності комплексів у порівнянні із щільностями барвників за рахунок заповнення рівнями, зумовленими розщепленням вироджених рівнів C_{60} .

Основний внесок в інтенсивність дають переходи НОМО (на якому локалізується молекулярна орбіталь барвника) на LUMO, що локалізований на фуллерені.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Wang, E. Mayo, D. P. L. Griffe, G. Wei, P. I. Djurovich, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, **94**: 233304 (2009).
2. G. Chen, D. Yokoyama, H. Sasabe, G. Chen, D. Yokoyama, H. Sasabe, Z. Hong, Y. Yang, and J. Kido, *Appl. Phys. Lett.*, **101**: 083904 (2012).
3. G. Wei, S. Wang, K. Sun, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Adv. En. Mat.*, **1**, No. 2: 184 (2011).
4. G. Chen, H. Sasabe, Z. Wang, X. Wang, Z. Hong, J. Kido, and Y. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**: 14661 (2012).
5. K. Graf, M. Rahim, S. Das, and M. Thelakkat, *Dyes. Pigm.*, **99**: 1101 (2013).
6. S. Paek, H. Choi, C. Kim, N. Cho, S. So, K. Song, M. K. Nazeeruddin, and J. Ko, *Chem. Commun.*, **47**, No. 10: 2874-6 (2011).
7. J. Park, C. Barolo, F. Sauvage, N. Barbero, C. Benzi, P. Quagliotto, S. Coluccia, D. Di Censo, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, and G. Viscardi, *Chem. Commun.*, **48**: 2782 (2012).
8. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., *Gaussian 03, Revision A.1* (Pittsburgh, PA: Gaussian Inc.: 2003).
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. L. Pavlenko, V. A. Brusentsov, O. P. Dmytrenko, M. M. Seryk, V. A. Sendiuk, M. P. Kulish, A. M. Gaponov, Yu. L. Slominsky, V. V. Kurdyukov, and O. D. Kachkovsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, Iss. 4: 589 (2017) (in Ukrainian).
11. B. I. Shapiro, *Uspekhi Khimii*, **75**, No. 5: 484 (2006) (in Russian).
12. R.-H. Xie, G. W. Bryant, L. Jensen, J. Zhao, and V. H. Smith Jr., *J. Chem. Phys.*, **118**: 8621 (2003).
13. F. Riox, *J. Chem. Educ.*, **71**, No. 6: 464 (1994).
14. N. E. Kornienko, N. P. Kulish, S. A. Alekseev, O. P. Dmitrenko, and E. L. Pavlenko, *Opt. Spectr.*, **109**, No. 5: 742 (2010).

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64, Volodymyrska Str.,
01033 Kyiv, Ukraine*

²*V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, N.A.S. of Ukraine,
41, Nauky Ave.,
03028 Kyiv, Ukraine*

³*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, N.A.S. of Ukraine,
1 Murmanska Str.,
02660 Kyiv, Ukraine*

⁴*Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
5, Murmanska Str.,
02094 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Structure of the studied dyes. Dark grey colour denotes C atoms, blue one—N atoms, red one—O atoms, light grey one—H atoms.

² Fig. 2. Absorption spectra of films: (a) squaraine dye **1** (curve 1) and fullerenes C₆₀ with dye **1** (curve 2) on a quartz substrate; (б) dye **2** (1) and C₆₀ with dye **2** (2) on a glass; (в) dye **3** (1) and C₆₀ with dye **3** (2) on a glass.

³ TABLE 1. Absorption maximum values for the dyes in solutions, in the films of pure dyes and with C₆₀.

⁴ Fig. 3. Transmission spectra obtained directly in the process of growth of film of a pure dye **2** and film of composite of fullerenes C₆₀ with dye **2**; a substrate is a glass, film thickness is 100 nm.

⁵ Fig. 4. Photoluminescence spectra of films: (a) dye **2** (curve 1) and fullerenes C₆₀ with dye **2** (curve 2) on a glass; (б) dye **3** (1) and C₆₀ with dye **3** (2) on a glass. The laser excitation wavelength is 514.5 nm.

⁶ Fig. 5. Optimized geometry and charge distribution in complexes C₆₀-**1** (a) and C₆₀-**2** (б). The arrows indicate the direction and magnitude of the dipole moment. The contrast of carbon atoms in the molecules corresponds to different signs and quantities of charges.

⁷ Fig. 6. (a) Length of the bonds (according to the numbering of the interatomic distances on the insert) for the dye molecule **1**: curve 1—without C₆₀, and curve 2—in presence of it; (б) lengths of the single and double bonds in complexes C₆₀-**1** (1—triangles), C₆₀-**2** (2—squares) in comparison with the C₆₀ molecule (3—circles).

⁸ TABLE 2. Energy characteristics of dyes and their complexes with fullerenes C₆₀ (DFT CAM B3LYP 6-31G).

⁹ TABLE 3. Characteristics of electronic transitions in complexes of dyes with fullerenes C₆₀.

¹⁰ Fig. 7. Energy levels and localization of molecular orbitals in complexes C₆₀ with dyes **1** and **2**.