

PACS numbers: 31.15.-p, 31.70.-f, 33.20.Kf, 33.20.Lg, 33.70.Jg, 61.46.Bc, 78.67.Bf

## Електронна структура основ ціанінових барвників у розчинах і плівках

О. Л. Павленко<sup>1</sup>, А. М. Гапонов<sup>1</sup>, А. І. Лесюк<sup>1</sup>, І. П. Пундик<sup>1</sup>,  
О. П. Дмитренко<sup>1</sup>, М. П. Куліш<sup>1</sup>, П. Ю. Кобзар<sup>1</sup>, В. В. Курдюков<sup>2</sup>,  
О. Д. Качковський<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська 64,  
01033 Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут органічної хімії НАН України,  
вул. Мурманська, 5,  
02000 Київ, Україна

<sup>3</sup>Інститут біоорганічної та нафтохімії НАН України,  
вул. Мурманська, 1,  
02000 Київ, Україна

Проведено систематичне дослідження електронних властивостей серії основ ціанінових барвників, що відрізняються розташуванням двокоординованого атома Нітрогену за допомогою квантово-хімічного моделювання та спектроскопії оптичного поглинання даних речовин у вигляді розчинів і плівок. За допомогою розрахунків одержано рівноважну геометрію, розподіл зарядів, форму молекулярних орбіталей і електронних переходів молекул барвників та їхніх агрегатів. Встановлено, що основним переходом є перехід НЗМО–ВНМО, що підтверджується спектрами оптичного поглинання розчинів. Розширення спектрів поглинання барвників у плівках, порівняно зі спектрами у розчинах, пов'язане з комплексоутворенням молекул барвників.

The systematic investigation of the electronic properties of a series of cyanine dyes' bases, which have different location of two-coordinated nitrogen atom, is performed by quantum-chemistry modelling and optical absorption spectroscopy of those matters within the solvents and films. The calculations yield as a result the equilibrium geometry, the charge distribution, the form of molecular orbitals and the electronic transitions of the dyes' molecules and their aggregates. The LUMO–HOMO transition is revealed to be prevailing, which is verified by the spectra of optical absorption of solvents. The broadening of the dyes' absorption spectra, in comparison with the spectra in solvents, takes place due to the formation of complexes of the dyes' molecules.

Проведено систематическое исследование электронных свойств серии основ цианиновых красителей, которые отличаются расположением двухкоординированного атома азота с помощью квантово-химического моделирования и спектроскопии оптического поглощения данных веществ в виде растворов и плёнок. С помощью расчётов получены равновесная геометрия, распределение зарядов, формы молекулярных орбиталей и электронных переходов молекул красителей и их агрегатов. Установлено, что основным переходом является НЗМО–ВНМО, что подтверждается спектрами оптического поглощения растворов. Уширение спектров поглощения красителей в плёнках по сравнению со спектрами в растворах связано с комплексобразованием молекул красителей.

**Ключові слова:** ціанінові основи, оптичні переходи, електронна будова, квантово-хімічне моделювання.

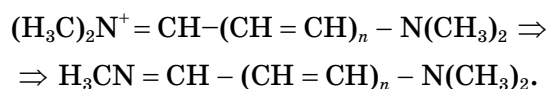
**Key words:** cyanine bases, optical transitions, electronic structure, quantum-chemistry modelling.

**Ключевые слова:** цианиновые основы, оптические переходы, электронное строение, квантово-химическое моделирование.

(Отримано 6 лютого 2019 р.)

## 1. ВСТУП

Основи ціанінових барвників — це донорно-акцепторні сполуки, які відносяться до йонних поліметинів і яких розглядають як їхні деалкіловані похідні, що містять низькорозташований вакантний рівень. Їх можна представити формулою:



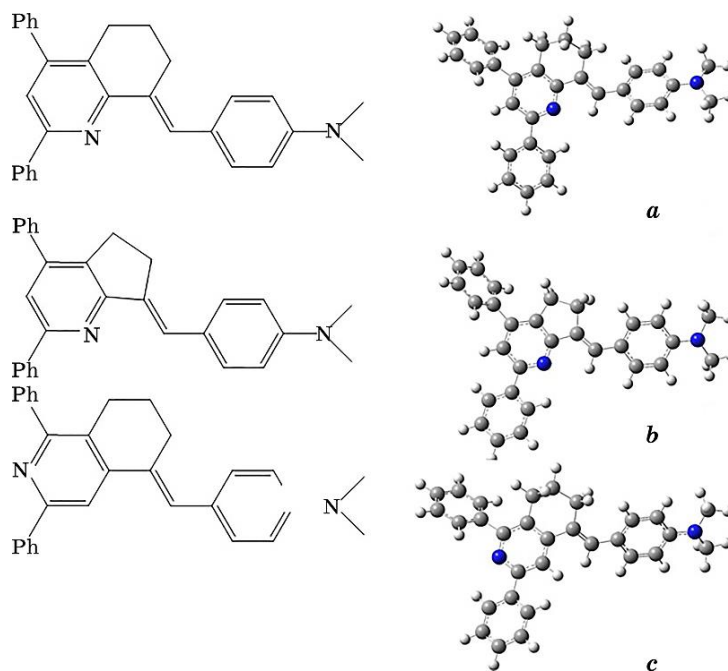
На відміну від оригінальних ціанінових барвників, дані сполуки мають широкі та неструктуровані спектральні смуги і характеризуються значним Стоксовим зсувом.

Основи барвників відносять до класу функціональних барвників, яких активно використовують у різних галузях: у нелінійній оптиці, у якості фотосенсибілізаторів, у сонячній енергетиці та ін. [1–5]. Задані спектральні властивості є основною вимогою для застосування таких функціональних барвників. Втім, властивості у розчинах і плівках можуть істотно змінюватися, залежно від наявних функціональних груп.

У даній роботі розглянемо закономірності зв'язку між спектральними властивостями та будовою барвників, їхню міжмолекулярну взаємодію та поведінку спектрів обраних сполук у твердотільному стані, порівняно з їхніми спектрами у розчинах.

## 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ, МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА МОДЕЛЮВАННЯ

Для дослідження було обрано спряжені системи з молекулярною будовою, наведеною на рис. 1. (За міжнародною номенклатурною системою обрані барвники мають наступні назви: (E)-4-((2,4-дифеніл-6,7-дигідрохінолін-8(5H)-ліден)метил)-N,N-диметиланілін (**a**), (E)-4-((2,4-дифеніл-5,6-дигідро-7H-циклопента[b]піридин-7-лідену)метил)-N,N-диметиланілін (**b**), (E)-4-((1,3-дифеніл-7,8-дигідроізохінолін-5(6H)-ліден)метил)-N,N-диметиланілін (**c**.) Видно, що дані мероціанінові основи відрізняються положенням двокоординованого атома Нітрогену; також у барвнику **b** шестичленний цикл замінено на п'ятичленний, що сприяє зменшенню області π-спряження та приводить до зсуву спектру поглинання. Різні положення двокоординованого атома Нітрогену змінюють ступінь акцепторності молекулі. Розчинення порошоків речовин проводилося у дихлорметані та вимірювалися спектри поглинання розчинів. Концентрація обиралася такою, щоб уникнути агрегації молекул у розчині. Приготування плівок проводили шляхом поливу з розчинів

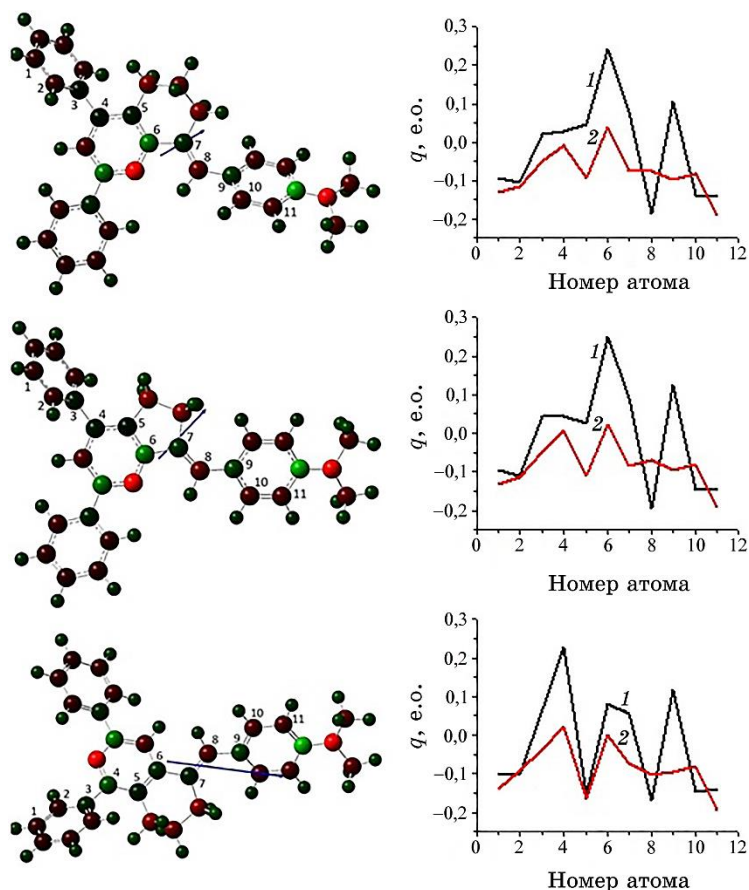


**Рис. 1.** Структурні формули (зліва) та оптимізована молекулярна геометрія (справа) барвників: **a**, **b**, **c**. Атоми Карбону (C) позначено сірим кольором, атоми Нітрогену (N) — синім, атоми Гідрогену (H) позначено світло-сірим кольором).<sup>1</sup>

на скляні підкладки, що швидко оберталися (методом спіноутингу).

Спектри оптичного поглинання зразків одержано за допомогою спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35.

Квантово-хімічне моделювання проводилося за допомогою програмного пакету Gaussian 09 [6]. На першому етапі виконувалася оптимізація молекул напівемпіричною методою AM1, методою Гартрі-Фока HF/6-31G(*d, p*), а також методою функціоналу густини DFT/B3LYP/6-31G(*d, p*). Характеристики електронних переходів розраховано напівемпіричною методою ZINDO/S і TD



**Рис. 2.** (справа). Розподіл зарядів на атомах барвників *a, b, c* (атоми червоного кольору відповідають негативним зарядам, а зеленого — позитивним зарядам). Стрілкою вказано величину та напрям дипольних моментів. (зліва) Чергування зарядів на атомах Карбону основ *a, b, c* (розрахованих з використанням неемпіричної DFT (крива 1) та напівемпіричної AM1 (крива 2) метод).<sup>2</sup>

SCF. Збігу між теоретичними та практичними результатами достатньо для коректної аналізи результатів роботи [7].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Ціанінові барвники характеризуються сильним чергуванням атомових зарядів вздовж поліметинового Карбонового ланцюга [8]. На рисунку 2 наведено розрахований розподіл зарядів вздовж поліметинового хромофору для кожної з молекул. Видно, що перехід від п'яти- до шестичленного циклу молекул *a* та *b* збільшує величину та напрям дипольного моменту молекулі від 2,18 Д до 3 Д, а переміщення атома Нітрогену в область поміж фенольними кільцями зумовлює зростання дипольного моменту майже удвічі до 5,34 Д.

Незважаючи на різні методи розрахунку, якісна картина розподілу зарядів на атомах Карбону зберігається. Найбільші значення позитивних зарядів зосереджені на 6-му та 9-му атомах, а також локальний екстремум на 3-му та 4-му атомах. Зміни між кривими розподілів заряду *a*, *b*, *c* зумовлені розміщенням атома Нітрогену: в молекулі *a* 6-й атом знаходиться поруч з атомом Нітрогену та 9-й атом знаходиться навпроти Нітрогену в донорній частині; у молекулі *b* картина чергування зарядів схожа із *a*; у *c* 4-й і 6-й атоми підпадають під вплив близького розташування Нітрогену біля себе і тому мають високий позитивний заряд.

З використанням метод AM1, DFT розраховано значення потенціалів йонізації, відповідальних за передачу електронів іншим сполукам: так, для молекулі *a* потенціал йонізації становить 8,01 та 6,01 еВ, для молекулі *b* — 7,97 та 5,93 еВ, для *c* — 8,13 та 6,19 еВ відповідно. Видно значну розбіжність результатів, одержаних різними методами. Водночас, помітно, що, незалежно від метод розрахунків, енергія йонізації відповідає значенням, потрібним для застосування даних речовин як донорів електронів для фуллеренів C<sub>60</sub>, що слугують акцепторами їх у сонячних елементах [8, 9].

На рисунку 3 показано енергетичні рівні для окремих основних ВЗМО і збуджених НВМО та локалізації молекулярних орбіталей на компонентах структури молекул *a*, *b*, *c*, розраховані з використанням методи DFT.

Молекулярні  $\pi$ -орбіталі для всіх спряжених систем відрізняються, але для ВЗМО всі орбіталі локалізовані на донорній частині молекулі (рис. 3). Різною є локалізація молекулярних орбіталей на окремих складових структур молекул. Ще в більшій мірі проявляються зміни локалізації молекулярних орбіталей у збуджених станах (НВМО), які розташовуються ближче до ланцюга, але також присутні на донорній та акцепторній частинах. Описані вище відмінності у розподілі заряду та рівноважній мо-

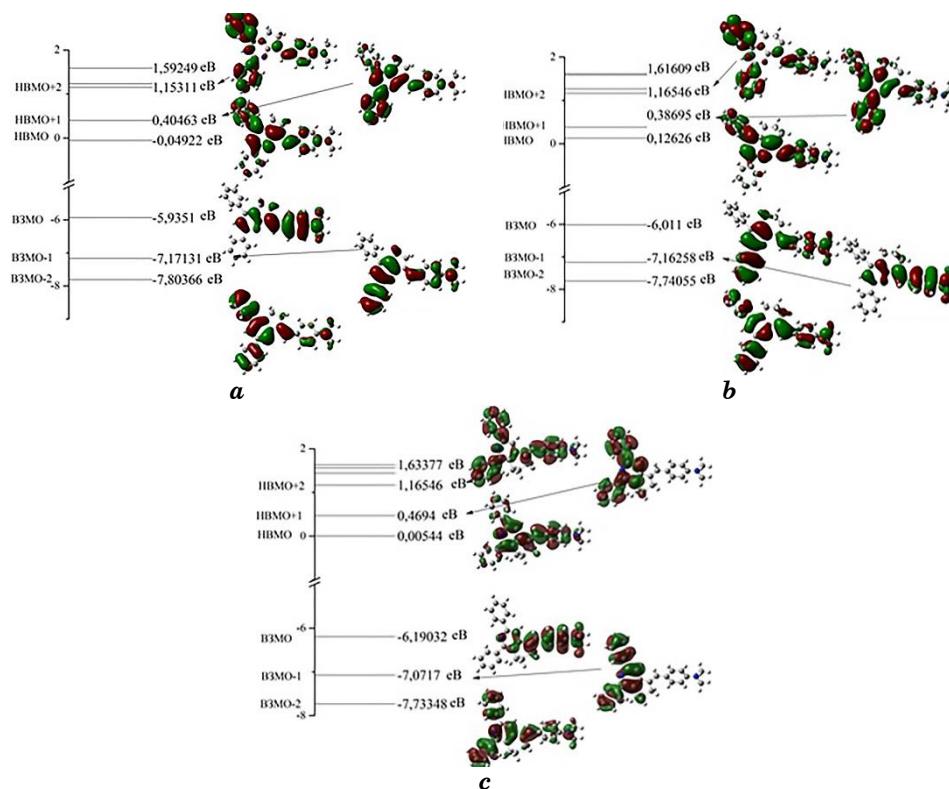


Рис. 3. Схема енергетичних рівнів і локалізація молекулярних орбіталей для молекул *a*, *b*, *c* в області енергетичної щілини.<sup>3</sup>

лекулярній геометрії обраних барвників, а також локалізація молекулярних орбіталей мають проявитися й у електронних переходах, що відображаються у спектрах поглинання.

Видно, що локалізація молекулярних орбіталей ВЗМО та НВМО у випадку *a* та *c* змінюється в сторону акцепторної частини. Для молекули *b* відбувається зміщення локалізації між фенольними кільцями на акцепторній частині між ВЗМО та НВМО; орбіталь ВЗМО-1, на відміну від інших молекулярних орбіталей, має чітко виражене розташування саме на донорній частині. Нерівномірним є розподіл енергетичних рівнів між різними молекулярними орбіталями, що істотно впливає на значення енергетичних щілин і сил осциляторів електронних переходів.

В таблиці представлено основні конфігурації електронних переходів, типи переходів, значення енергетичних щілин, сили осциляторів і довжини хвиль для молекул *a*, *b*, *c*. Розрахунок проведено із застосуванням методи TD SCF.

Видно, що для всіх молекул найбільші значення сили осци-

ТАБЛИЦЯ. Характеристики електронних переходів у молекулах *a*, *b*, *c* (за методом TD SCF).<sup>4</sup>

<i>a</i>	Основна конфігурація	Тип переходу	<i>E</i> , еВ	<i>f</i>	$\lambda$ , нм
$S_0 \rightarrow S_1$	ВЗМО $\rightarrow$ НВМО	$\pi \rightarrow \pi$	3,7551	1,0332	330
$S_0 \rightarrow S_3$	ВЗМО-2 $\rightarrow$ НВМО	$\pi \rightarrow \pi$	5,4204	0,4817	229
$S_0 \rightarrow S_2$	ВЗМО $\rightarrow$ НВМО + 1	$\pi \rightarrow \pi$	4,3772	0,3515	283
$S_0 \rightarrow S_3$	ВЗМО-1 $\rightarrow$ НВМО + 1	$\pi \rightarrow \pi$	5,1712	0,2938	240

<i>b</i>	Основна конфігурація	Тип переходу	<i>E</i> , еВ	<i>f</i>	$\lambda$ , нм
$S_0 \rightarrow S_1$	ВЗМО $\rightarrow$ НВМО	$\pi \rightarrow \pi$	3,5724	0,8866	347
$S_0 \rightarrow S_3$	ВЗМО $\rightarrow$ НВМО + 1	$\pi \rightarrow \pi$	4,0247	0,4381	308
$S_0 \rightarrow S_2$	ВЗМО-2 $\rightarrow$ НВМО	$\pi \rightarrow \pi$	4,9177	0,3268	252
$S_0 \rightarrow S_3$	ВЗМО-1 $\rightarrow$ НВМО + 1	$\pi \rightarrow \pi$	4,4331	0,2514	280

<i>c</i>	Основна конфігурація	Тип переходу	<i>E</i> , еВ	<i>f</i>	$\lambda$ , нм
$S_0 \rightarrow S_1$	ВЗМО $\rightarrow$ НВМО	$\pi \rightarrow \pi$	3,6978	1,2019	335
$S_0 \rightarrow S_3$	ВЗМО-2 $\rightarrow$ НВМО + 1	$\pi \rightarrow \pi$	4,8070	0,4401	258
$S_0 \rightarrow S_2$	ВЗМО-1 $\rightarrow$ НВМО + 1	$\pi \rightarrow \pi$	4,3712	0,2931	284
$S_0 \rightarrow S_3$	ВЗМО-1 $\rightarrow$ НВМО	$\pi \rightarrow \pi$	3,855	0,2804	322

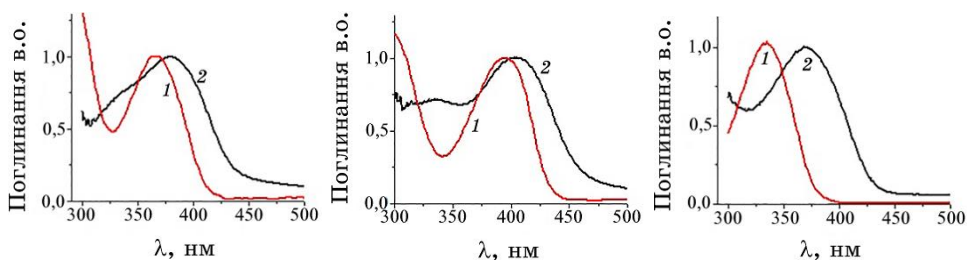
лятора  $f$  властиві переходам ВЗМО  $\rightarrow$  НВМО. Для молекул *a*, *b*, *c* ці переходи реалізуються за довжин хвиль у 330, 347, 335 нм відповідно. Очевидно, що саме для таких довжин хвиль можна очікувати найбільш виражені смуги електронного поглинання. Нижчі  $\pi$ - $\pi$ -переходи мають значно менші значення сили осцилятора. Смуги електронного поглинання для таких переходів можуть з'являтися при істотно менших довжинах хвиль, розміщених в області глибокого УФ-поглинання. Для барвника *c* наступним інтенсивним переходом є  $S_0 \rightarrow S_2$  при 322 нм.

Спектри оптичного поглинання для розчинів молекул *a*, *b*, *c* у розчиннику дихлорметані наведено на рис. 4. Максимуми смуги поглинання для молекул *a*, *b*, *c* знаходяться при  $\lambda_{\max} = 393$  нм,  $\lambda_{\max} = 366$  нм,  $\lambda_{\max} = 338$  нм відповідно, що у середньому на 10% відрізняється від значень довжин хвилі спектрального переходу  $S_0 \rightarrow S_1$  з таблиці, розрахованих методами TD SCF. Як встановлено з розрахунків, максимуми поглинання для усіх барвників зумовлені переходами з вищих зайнятих на найнижчі вільні молекулярні орбіталі.

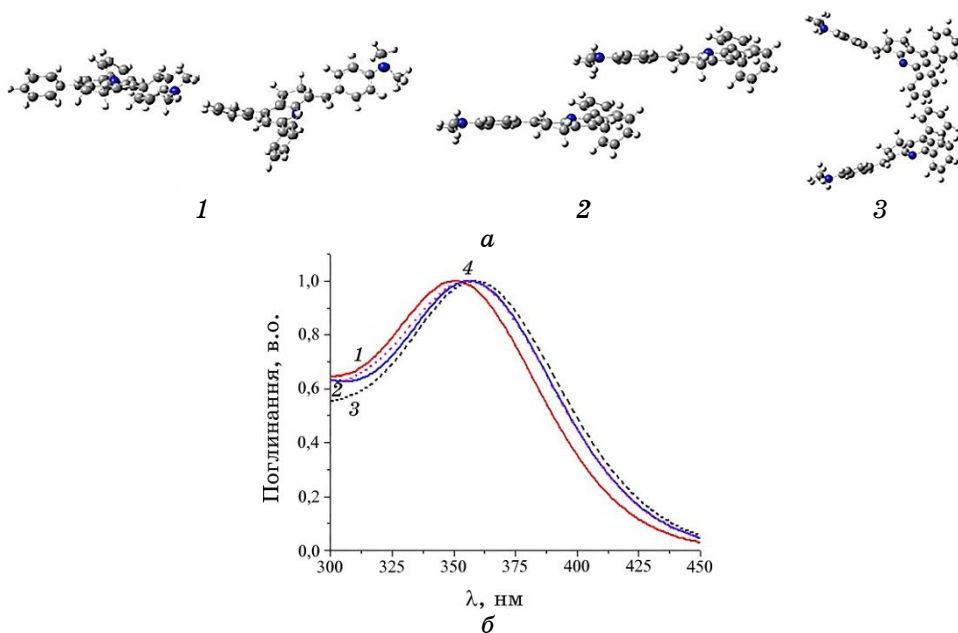
Таким чином, молекулам основ барвників, залежно від їхньої будови, властиві інтенсивні та достатньо широкі смуги електрон-

ного поглинання, положення максимумів яких змінюється в широкій межі, залежно від розташування атомів Нітрогену.

На рисунку 4 зображено спектри поглинання плівок. При формуванні плівок у випадку кожної молекули має місце зсув максимуму поглинання у довгохвильову область у порівнянні з положенням відповідних максимумів у розчинах. Так, спектр поглинання барвника *a* у розчині має максимум поглинання при 367 нм; для



**Рис. 4.** Спектри оптичного поглинання плівок барвників *a*, *b*, *c* (підкладка — скло) (крива 2) та розчинів у дихлорметані (1).<sup>5</sup>



**Рис. 5.** Геометрична оптимізація методом АМ1 комплексів з барвників *b* при їх наступних взаємних розташуваннях: 1 — «хвіст до голови», 2 — паралельне розташування хромофорів, 3 — «голова до голови» (а). Спектри поглинання відповідних комплексів 1, 2, 3 молекулі *b* у порівнянні зі спектром мономерної молекулі 4 (б).<sup>6</sup>



плівки даний пік зсувається до 378 нм. Для барвника *b* для розчину максимум поглинання знаходиться на 393 нм, в той час як барвник на склі має максимум при 405 нм; для барвника *c* значення зсуву найбільші і, відповідно, становлять 333 та 370 нм. Дані зміщення спектрів є істотними та мають враховуватися при використанні даних молекул у виготовленні плівкових пошарових композитів для сонячних елементів, органічних світлодіодів.

Очевидно, що дані зсуви максимумів поглинання у плівках зумовлені взаємодією між молекулами. Для прикладу ми розглянули кілька варіантів взаємного розташування між ними: 1 — «хвіст до голови»; 2 — паралельне розташування хромофорів; 3 — «голова до голови» (рис. 5, *a*). Результати розрахунків спектрів поглинання для відповідних комплексів у порівнянні зі спектром мономерної молекули для випадку барвника *b* наведено на рис. 5, *б*.

На відміну від сквараїнових барвників, для яких типовим є формування різного типу агрегатів, залежно від взаємодії донорно-акцепторних груп, та їх відповідній прояв у спектрах поглинання у вигляді як бато-, так і гіпсохромного зсуву, для всіх типів міжмолекулярної взаємодії обраної групи молекул одержано зсув максимуму поглинання лише у сторону більших довжин хвиль відносно мономерної молекули. Так, для мономерної молекули максимум поглинання становить 347 нм, а при паралельному розташуванні хромофорів барвників пік поглинання зсувається на 11 нм у сторону довших довжин хвиль і сягає значення 358 нм; при розташуванні донорної групи навпроти акцепторної має місце зсув на  $9 \text{ см}^{-1}$  до 356 нм; при розташуванні «голова до голови» зсув найменший і сягає значення 350 нм. Розраховані значення зсувів якісно збігаються зі спостережуваними експериментально і у більшій мірі вказують на природу зміщення в результаті формування агрегатів при комплексоутворенні та можуть бути враховані у технологічних процесах виготовлення плівкових композитів.

#### 4. ВИСНОВКИ

Для молекул спряжених ціанінових основ, залежно від будови поліметинового ланцюга, донорних і акцепторних груп та положення атома Нітрогену, встановлено зміни дипольного моменту, розподілу зарядів на атомах та електронної густини. У кожній із розглянутих молекулярних структур має місце зростання негативного заряду поблизу атомів Нітрогену.

Визначено, що для даної групи молекул основний внесок в інтенсивність спектрів поглинання дає перший збуджений перехід  $S_0 \rightarrow S_1$  типу  $\pi \rightarrow \pi$  з ВЗМО  $\rightarrow$  НВМО, що не залежить від зміни будови розглядуваних молекул.

Розширення спектрів поглинання барвників у плівках у порів-

нянні зі спектрами у розчинах є результатом міжмолекулярної взаємодії, а саме, формування агрегатів різного типу.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. P. Venkatakrisnan , P. Ravindra, K. D Puspendu, C. Frédéric, and B.-D. Mireille, *Chemphyschem.*, **19**: 187 (2018).
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. Energy Mater.*, **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. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., *Gaussian 03, Revision A.1* (Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc.: 2003).
7. 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).
8. P. Y. Kobzar, E. L. Pavlenko, V. A. Brusentsov, O. P. Dmytrenko, N. P. Kulish, J. L. Bricks, Yu. L. Slominskii, V. V. Kurdyukov, O. I. Tolmachev, and O. D. Kachkovsky, *J. Adv. Phys.*, **6**: 334 (2017).
9. O. L. Pavlenko, V. A. Brusentsov, O. P. Dmytrenko, M. M. Seryk, V. A. Sendiuk, M. P. Kulish, A. M. Gaponov, Yu. L. Slominskyy, V. V. Kurdyukov, and O. D. Kachkovsky, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, Iss. 4: 589 (2017) (in Ukrainian).

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv,

64, Volodymyrska Str.,  
UA-01033 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Organic Chemistry of the N.A.S. of Ukraine,  
5, Murmanska Str.,  
UA-02000 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the N.A.S. of Ukraine,  
1, Murmanska Str.,  
UA-02000 Kyiv, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Structural formulas (left) and optimized molecular geometry (right) of the *a*, *b*, *c* dyes. The atoms of carbon (C) are denoted by grey colour, nitrogen (N) atoms are blue, and hydrogen (H) atoms are indicated by light grey colour.

<sup>2</sup> Fig. 2. (Right). Distribution of charges on the atoms of the *a*, *b*, *c* dyes (red coloured atoms correspond to negative charges, and green ones correspond to positive charges). The arrows indicate the magnitude and direction of the dipole moments. (Left) Alternating of the charges on the carbon atoms of the *a*, *b*, *c* bases (calculated using DFT (curve 1) and AM1 (curve 2) methods).

<sup>3</sup> Fig. 3. Scheme of energy levels and localization of molecular orbitals for the *a*, *b*, *c* molecules in the region of the energy gap.

<sup>4</sup> TABLE. The TD SCF method characteristics of electronic transitions in the *a*, *b*, *c* molecules.

<sup>5</sup> Fig. 4. Absorption spectra of the *a*, *b*, *c* dye films (glass substrate) (curve 2) and solutions in dichloromethane (1).

<sup>6</sup> Fig. 5. Geometric optimization (by means of AM1 method) of complexes of the *b* dye with different configurations: 1—‘tail-to-head’; 2—the parallel arrangement of the chromophores; 3—‘head-to-head’ (*a*). Absorption spectra of the 1, 2, 3 complexes of the *b* molecule compared to the spectrum of the monomeric molecule (curve 4) (*b*).