

PACS numbers: 61.48.-c, 71.20.Tx, 78.30.Na, 78.40.Ri, 81.05.ub, 81.07.Nb, 81.16.Fg

Електронна структура молекулярної системи фуллерену C_{60} з індопентаметинцианіновим барвником при стековій і ковалентній взаємодіях

Г. М. Зарицька¹, В. А. Брусенцов¹, О. Л. Павленко¹, О. П. Дмитренко¹,
М. П. Куліш¹, О. Д. Качковський², Ю. Л. Брікс³

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

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
вул. Мурманська, 1,
02660 Київ, Україна

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

За допомогою квантово-хемічних розрахунків вивчено особливості електронної будови та її спектральні прояви для молекулярної системи фуллерену C_{60} із індопентаметинцианіновим барвником при стековій і ковалентній взаємодіях. Досліджено розподіл зарядів у таких системах, встановлено природу електронних переходів у спектрах поглинання зазначених об'єктів. Показано, що у випадку ковалентного зв'язку барвника з фуллереном смугу поглинання з максимальною інтенсивністю зумовлено поглинанням хромофора барвника, а при стековій взаємодії спектр характеризується наявністю смуг поглинання в інфрачервоній області.

Quantum-chemical calculations are applied for the determination of electronic-structure features and its spectral manifestations for the molecular system of the C_{60} fullerene with the indopentamethinecyanine dye under the stacking and covalent interactions. Distribution of charges in such systems and nature of electronic transitions in the absorption spectra are established. As shown, in the case of a covalent bonding of the dye with fullerene, the maximal absorption band is caused by absorption of the dye chromophore, while, under a stack interaction, the spectrum is characterized by the presence of absorption bands in the infrared region.

С помощью квантово-химических расчётов изучены особенности электронного строения и его спектральные проявления для молекулярной системы фуллерена C_{60} с индопентаметинцианиновым красителем при

стековом и ковалентном взаимодействиях. Исследовано распределение зарядов в таких системах, установлена природа электронных переходов в спектрах поглощения указанных объектов. Показано, что в случае ковалентной связи красителя с фуллереном полоса поглощения с максимальной интенсивностью обусловлена поглощением хромофора красителя, в то время как при стековом взаимодействии спектр характеризуется наличием полос поглощения в инфракрасной области.

Ключові слова: фуллерен C_{60} , барвники, електронні переходи, напівемпіричні розрахунки.

Key words: C_{60} fullerene, dyes, electron transitions, semi-empirical calculations.

Ключевые слова: фуллерен C_{60} , красители, электронные переходы, полумпирические расчёты.

(Отримано 22 березня 2017 р.; після доопрацювання — 7 вересня 2017 р.)

1. ВСТУП

Взаємодія молекул фуллеренів з поліметиновими барвниками викликає значний інтерес, оскільки такі системи молекул мають значні перспективи застосування у сонячній енергетиці, молекулярній електроніці, а також як фотосенсибілізатори для фотодинамічної терапії [1–3]. Такі можливості обумовлено специфікою електронної структури фуллеренів і барвників, яку, при взаємодії вказаних молекул, можна цілеспрямовано модифікувати. Так, наприклад, барвники мають вузькі інтенсивні смуги поглинання світла у видимому діапазоні [4], максимум яких можна зсунути в область фототерапевтичного вікна, проте для них відсутня емісія в інфрачервоному діапазоні внаслідок малого Стоксового зсуву. Ікосаедрична симетрія фуллеренів $C_{60} I_h$ дає надзвичайно високу щільність електронних станів, поглинання у вказаному діапазоні не проявляється. Водночас для молекули C_{60} спостерігається емісія, пов'язана з переходами з триплетних станів, яку за рахунок розщеплення π -спряження, можна зсунути в ІЧ-область [5]. Саме тому можна припустити, що ковалентний зв'язок між молекулами C_{60} і барвниками може забезпечити збудження сполук на їх основі в області фототерапевтичного вікна і, як наслідок, одержати зсув емісії C_{60} в ІЧ-область.

При збудженні фуллеренів і барвників, що мають стекову взаємодію, можуть виникати нелінійні оптичні ефекти [6, 7]. Ці та інші особливості поведінки молекулярних систем на основі фуллеренів C_{60} та барвників вимагають більш детального вивчення їх електронної будови.

Метою даної роботи є квантово-хімічне дослідження будови,

геометрії, електронної структури та спектральних характеристик молекулярної системи фуллерену C_{60} з індопентаметинцианіновим барвником при їх стековій і ковалентній взаємодіях.

2. МЕТОДИ

Оптимізовану молекулярну геометрію досліджуваних систем одержано за допомогою напівемпіричної методи AM1, а також методи DFT/CAM-B3LYP//6-31G(*d*, *p*). Характеристики електронних переходів розраховано неемпіричною ZINDO-методом з використанням пакету Gaussian-09 [8]. Досконалої збіжності між розрахованими й експериментальними значеннями нема, проте метода є достатньо точною для аналізу природи електронних переходів і природи взаємодії між цианіновим барвником і фуллереновим остовом [9].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ (ОПТИМІЗОВАНА ГЕОМЕТРІЯ МОЛЕКУЛ)

На рисунку 1 показано оптимізовану геометрію сполуки C_{60} -індопентаметинцианін при стековій взаємодії (молекулярна система I) та сполуки C_{60} - C_{32} - H_{38} - N_3 , у якій барвник під'єднано до подвійного зв'язку молекули C_{60} , що знаходиться на межі двох шестикутників через місток $-C_5NH_8-$ (молекулярна система II).

У першій сполуці барвник розташовується симетрично щодо подвійного зв'язку на межі двох шестикутників молекули фуллерену на віддалі у 4,7 Å. У другому випадку, внаслідок наявності містка, кінцеві групи барвника віддалені від розірваного подвійного зв'язку фуллерену на різних віддальях у 6,66 і 7,65 Å відповідно (за точку відліку вибиралися атоми N на кінцевих

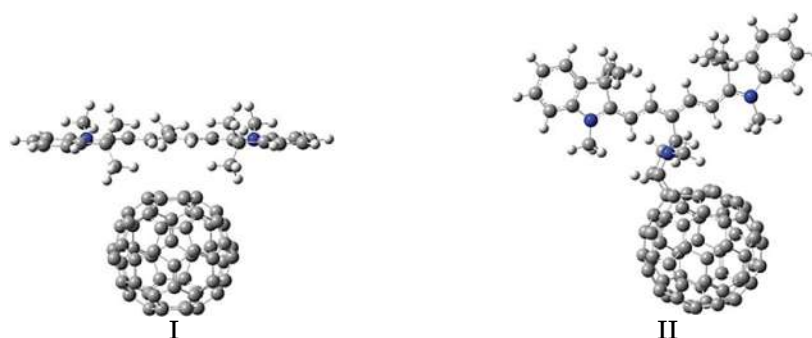


Рис. 1. Геометрія систем C_{60} -індопентаметинцианін при стековій (I) і ковалентній C_{60} - C_{32} - H_{38} - N_3 (II) взаємодіях.¹

групах).

Важливо визначити вплив відмінностей у геометрії сполук на розподіл заряду молекулярних систем. На рисунку 2 показано розподіл зарядів та напрямок дипольного моменту в обох системах. Відомо, що молекула фуллерену внаслідок симетрії має рівномірний розподіл заряду на кожному з атомів і нульовий дипольний момент. Втім, у випадку наближення барвника на відстань 4,7 Å, навіть без утворення хемічного зв'язку, молекула поляризується, величина дипольного моменту становить 4,71 Д (табл. 1). Дипольний момент напрямлений від барвника до C₆₀. При ковалентному зв'язуванні компонент виникає значний дипольний момент. При розрахунку методом AM1 він складає 27,39 Д, а у випадку розрахунку методом функціоналу густини дипольний момент дорівнює 23,2 Д. Дипольний момент напрямлений від фуллерену C₆₀ до барвника.

Очевидно, що в обох випадках має місце перенесення заряду

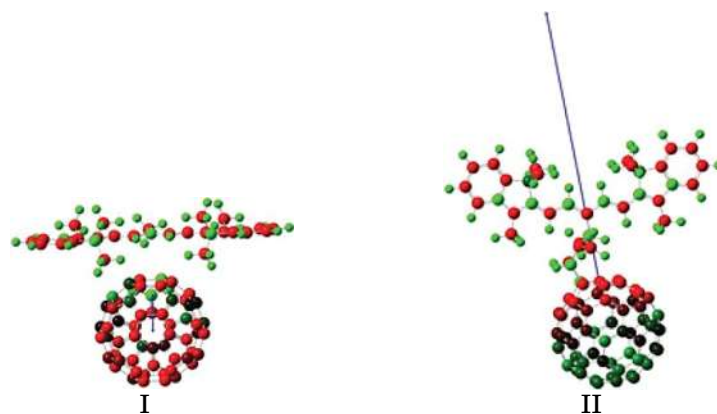


Рис. 2. Розподіл зарядів та напрямок дипольних моментів в системах C₆₀-індопентаметинцианін при стековій (I) і ковалентній C₆₀-C₃₂-H₃₈-N₃ (II) взаємодіях.²

ТАБЛИЦЯ 1. Енергетичні характеристики молекулярних систем I та II, одержані методом AM1 (для порівняння у випадку ковалентно зв'язаної C₆₀ з барвником в дужках курсивом наведено значення, одержані методом функціоналу густини).³

AM1(DFT)	<i>D</i> , Д	<i>E</i> _{ВЗМО} , eV	<i>E</i> _{НВМО} , eV	<i>E</i> _{<i>g</i>} , eV
Сполука I	4,71	-3,11	-0,73	2,38
Сполука II	27,39 (23,24)	-10,42 (-8,38)	-4,63 (-4,14)	5,79 (4,24)
C ₆₀	0,00	-5,99	-3,22	2,77
C ₂₈ -N ₂ -H ₃₂	2,25 (1,42)	-2,63 (-0,29)	3,00 (4,07)	5,63 (4,36)

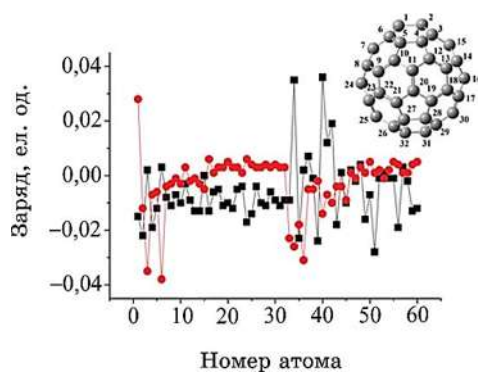


Рис. 3. Розподіл зарядів на молекулі фуллерену C₆₀ у системах C₆₀-індопентаметинцианін при стековій (■) і ковалентній (●) взаємодіях.⁴

від барвника до молекули C₆₀. Розглянемо окремо розподіл зарядів на молекулах фуллеренів і хромофорах барвників.

У випадку стекової взаємодії більша частина атомів С фуллерену отримує негативний заряд. Позитивними залишаються атоми, що знаходяться найближче до площини барвника. Розкид значень зарядів змінюється від 0 до 0,036 ел.од. і є більшим, ніж у випадку ковалентного зв'язування (від 0 до 0,028 ел.од.).

В околі розриву π-спряження фуллерену, що приєднався до барвника, з'являються атоми, на яких відбувається чергування значень зарядів: максимально позитивний заряд отримує атом С, що знаходиться найближче до місця розриву (рис. 3); наступні за ним атоми стають негативно зарядженими, а ще більш віддалені від місця під'єднання барвника — знову позитивно заряджені

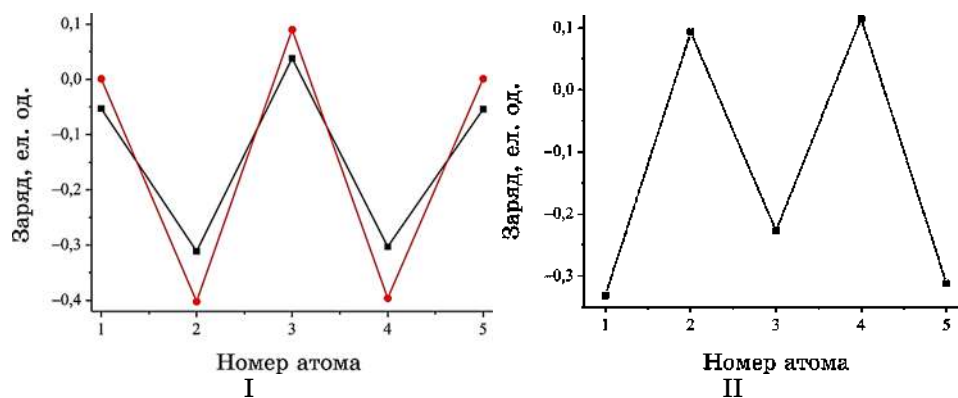


Рис. 4. Розподіл зарядів у хромофорі індопентаметинцианінового барвника при стековій (I) і ковалентній (II) взаємодії з фуллереном, а також у хромофорі барвника C₂₈-N₂-H₃₂ (●).⁵

атоми зі значеннями зарядів, що поступово прямують до нуля.

Можна очікувати зміни розподілу зарядів у хромофорі барвника в обох випадках. Як видно з рис. 4, наявність стекової взаємодії приводить до зменшення величин зарядів у порівнянні з окремим барвником. Більше того, у випадку хромофора барвника, що ковалентно прив'язаний до фуллерену спостерігається зміна знаків зарядів на протилежні у порівнянні з випадком стекової взаємодії. Так, центральний атом хромофора має позитивний заряд при стековій взаємодії, величина якого становить 0,038 ел.од., а у випадку сполуки II значення цього заряду стає негативним — -0,227 ел.од.

Очевидно, що геометричні параметри та зміни розподілу зарядів, що з ними пов'язані, проявляються в електронній структурі

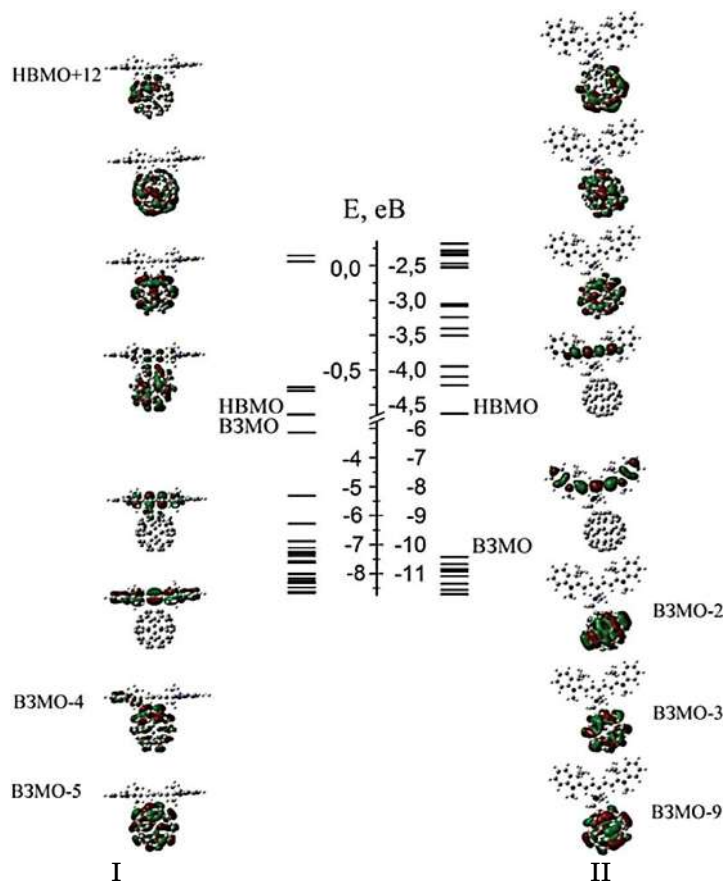


Рис. 5. Розподіл електронних рівнів і форми молекулярних орбіталей систем C_{60} -індопентаметинціанін при стековій (I) і ковалентній C_{60} - C_{32} - H_{38} - N_3 (II) взаємодіях в області енергетичної щілини.⁶

досліджених молекулярних систем. У таблиці 1 наведено розраховані значення величин вищої зайнятої на найнижчій вільній молекулярних орбіталей, також значень енергетичних щілин E_g у порівнянні з окремою молекулою C_{60} та індопентаметинціаніновим барвником $C_{28}-N_2-H_{32}$.

Як видно з табл. 1, рівень ВЗМО сполуки I знаходиться близько до енергії рівня барвника, але зсунутий від нього на 0,48 еВ. Як видно з рис. 5, даний рівень локалізований на барвнику.

Рівень НВМО, який відповідає значенню $-0,73$ еВ, а також вищі вільні орбіталі локалізовані на молекулі фуллерену. Енергетична щілина при стековій взаємодії C_{60} з індопентаметинціаніном становить 2,38 еВ. У випадку ковалентної взаємодії рівень ВЗМО значно знижується відносно відповідного рівня сполуки I, і його енергія становить $-10,42$ еВ. Пониження підтверджується і розрахунками методом функціоналу густини і є більшим на 2,04 еВ. Рівень НВМО також опускається до значення $-4,63$ еВ. Величина енергетичної щілини сполуки II зростає до 5,79 еВ.

При цьому, на відміну від сполуки I, обидва фронтальні рівні локалізовані на барвниках. Орбіталі, що оточують ВЗМО та НВМО локалізовані на C_{60} і є результатом розщеплення вродження рівнів фуллерену, на відміну від сполуки I, де вже рівень ВЗМО-4 локалізується одночасно на C_{60} та фрагменті барвника.

Відмінності електронної будови проявляються у розрахованих спектрах поглинання обох сполук (рис. 6). Як видно з рис. 6, I, спектр сполуки I характеризується максимумом при 767 нм, що відповідає за перехід електрона з орбіталі, локалізованої на барвнику на орбіталі, що локалізована на фрагменті C_{60} (табл. 2). Також спектр має високоінтенсивну та широку смугу в інфрачервоній області біля 1584 нм.

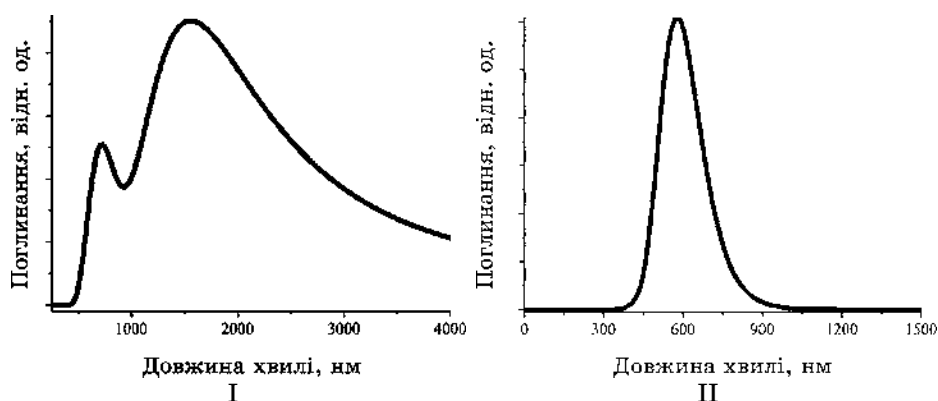


Рис. 6. Спектри поглинання систем C_{60} -індопентаметинціанін при стековій (I) і ковалентній (II) взаємодіях.

ТАБЛИЦЯ 2. Характеристики електронних переходів у системах C_{60} -індопентаметинцианін при стековій (I) і ковалентній ($C_{60}-C_{32}-H_{38}-N_3$) (II) взаємодіях, одержані методом ZINDO.⁸

ZINDO	Сполука I				
	Ел. перехід	Тип	λ , нм	f	Головна конфігурація
	$S_0 \rightarrow T_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	2594	0	$0,6 H \rightarrow L$
	$S_0 \rightarrow T_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1988	0	$0,5 H \rightarrow L + 2$
	$S_0 \rightarrow S_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1837	0,002	$0,5 H \rightarrow L + 2$
	$S_0 \rightarrow T_3$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1637	0	$0,5 H \rightarrow L$
	$S_0 \rightarrow S_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1584	0,076	$0,5 H \rightarrow L$
	$S_0 \rightarrow T_4$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1576	0	$0,2 H - 1 \rightarrow L + 2$
	$S_0 \rightarrow T_5$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1510	0	$0,2 H \rightarrow L + 1$
	$S_0 \rightarrow S_3$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1509	0,033	$0,5 H \rightarrow L + 1$
	$S_0 \rightarrow S_4$	$\pi \rightarrow \pi^*$	767	0,023	$0,5 H \rightarrow L + 12$
	Сполука II ($C_{60}-C_{32}-H_{38}-N_3$)				
	$S_0 \rightarrow T_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1445	0	$0,3 H \rightarrow L + 2$
	$S_0 \rightarrow T_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1306	0	$0,4 H - 2 \rightarrow L + 1$
	$S_0 \rightarrow T_3$	$\pi \rightarrow \pi^*$	1223	0	$0,3 H - 3 \rightarrow L + 2$
	$S_0 \rightarrow S_1$	$\pi \rightarrow \pi^*$	610	0	$0,7 H \rightarrow L$
	$S_0 \rightarrow S_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	579	1,457	$0,6 H - 9 \rightarrow L$
	$S_0 \rightarrow T_{31}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	570	0	$0,5 H - 9 \rightarrow L + 3$
	$S_0 \rightarrow S_3$	$\pi \rightarrow \pi^*$	569	0,008	$0,6 H \rightarrow L + 1$
	$S_0 \rightarrow S_4$	$\pi \rightarrow \pi^*$	563	0	$0,5 H \rightarrow L + 2$

Примітка. *H — ВЗМО; L — НВМО.

Розрахунки вказують, що в інтенсивність цієї смуги робить внесок перехід, що відбувається з НОМО, локалізованої на барвнику, на ЛУМО, локалізовану на C_{60} . Про це свідчить максимальна сила осцилятора f , що дорівнює 0,076. Згідно з розрахунками, це є другий збуджений стан. Наступний перехід з меншою силою осцилятора при 1509 нм реалізується за участю орбіталі $H-L+1$, що також локалізована на C_{60} . Перехід при 767 нм також відбувається з орбіталі, локалізованої на барвнику, на орбіталь, що локалізована на фрагменті C_{60} і визначається електронною конфігурацією $H-L+12$. Усі переходи, що дають внесок у інтенсивність, реалізуються з барвника на фуллерен C_{60} . Згідно з розрахунковими даними, в діапазоні від 1500 нм можуть відбуватися й триплетні переходи (табл. 2).

На відміну від системи зі стековою взаємодією, максимум поглинання у сполуці II зміщений у короткохвильову область і розміщений біля 579 нм. Він представляє собою окремих високоін-

тенсивний пік, що реалізується за рахунок переходу з $H-9$ -орбіталі, яка локалізована на C₆₀, на LUMO, локалізовану на барвнику. Інші переходи, що дають менший внесок в інтенсивність даної смуги, відповідають електронним конфігураціям $H-L$ (610 нм). Обидві орбіталі локалізовані на барвнику та $H-L+1$ (569 нм), що відповідає переходу електрона з барвника на фуллеренів компонент. Триpletні переходи відбуваються в діапазоні 1223–1445 нм, і вони можливі як за участю переходу з орбіталі, локалізованої на барвнику, на орбіталі, що локалізовані на фуллерені, так і переходів за участю орбіталей, локалізованих на C₆₀. Найменш енергетичний триpletний перехід при 563 нм можливий з рівня НОМО на $L+2$.

4. ВИСНОВКИ

Квантово-хімічні розрахунки геометрії систем фуллерену C₆₀ з індопентаметинціаніновим барвником при їх стековій і ковалентній взаємодіях уможливили дослідити прояви електронної будови у спектрах поглинання. Показано, що при стековій взаємодії більша частина атомів Карбону на молекулі фуллерену має негативний заряд, що значно більший за їх значення у випадку ковалентного зв'язування фрагментів.

Для хромофора барвника, ковалентно прив'язаного до фуллерену, спостерігається зміна знаків зарядів на протилежні відносно знаків барвника, що знаходиться поряд. Такий розподіл зарядів також проявляється у зміні напрямку дипольного моменту і його зростанні майже у 6 разів. Енергетична щільність збільшується майже вдвічі для сполуки з ковалентним зв'язком. При цьому змінюються форми молекулярних орбіталей та їх локалізація. Такі зміни приводять до значних відмінностей у спектрах поглинання, зокрема виникнення високоінтенсивної інфрачервоної смуги у випадку сполуки зі стековою взаємодією та зміщенням триpletних переходів для ковалентно зв'язаної сполуки.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Yu. Belik, A. Yu. Rybkin, I. I. Voronov, N. S. Goryachev, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius, P. A. Troshin, and A. I. Kotelnikov, *Dyes and Pigments*, **139**: 65 (2017).
2. G. Chen, D. Yokoyama, H. Sasabe, Z. Hong, Y. Yang, and J. Kido, *Appl. Phys. Lett.*, **101**: 083904 (2012).
3. M. A. M. Al-Alwani, A. B. Mohamad, N. A. Ludin, Abd. A. H. Kadhum, and K. Sopian, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **65**: 183 (2016).
4. J. L. Bricks, A. D. Kachkovskii, Y. L. Slominskii, A. O. Gerasov, and S. V. Popov, *Dyes and Pigments*, **121**: 238 (2015).
5. O. P. Dmytrenko, N. P. Kulish, N. M. Belyi, Yu. I. Prylutskyy, L. V. Poperenko,

- V. S. Stashchuk, V. G. Poroshin, E. L. Pavlenko, V. V. Shlapatskaya, H. Bernas, and P. Scharff, *Thin Solid Films*, **495**: 365 (2006).
6. M. D. Zidan, M. B. Alsous, A. W. Allaf, A. Allahham, A. Al-Zier, *Optics & Laser Technology*, **44**, Iss. 7: 2282 (2012).
 7. M. D. Zidan, A. W. Allaf, A. Allahham, and A. Al-Zier, *Optics & Laser Technology*, **68**: 60 (2015).
 8. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Jr., J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *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. Struct.*, **1076**: 583 (2014).

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64, Volodymyrs'ka Str.,
UA-01033 Kyiv, Ukraine

²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, N.A.S. of Ukraine,
1, Murmans'ka Str.,
UA-02660 Kyiv, Ukraine

³Institute of Organic Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
5, Murmans'ka Str.,
UA-02660 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Optimized geometry of the C₆₀-indopentamethinecyanine dye molecular systems for cases of the stacking (I) and covalent C₆₀-C₃₂-H₃₈-N₃ (II) interactions.

² Fig. 2. Distribution of charges and directions of dipole moments for the C₆₀-indopentamethinecyanine dye molecular systems for cases of the stacking (I) and covalent C₆₀-C₃₂-H₃₈-N₃ (II) interactions.

³ TABLE 1. Energy characteristics of the I and II molecular systems obtained by the AM1 method (data obtained with the density functional method for the covalently bonded molecular system are presented in the brackets).

⁴ Fig. 3. Distribution of charges on fullerene molecule in C₆₀-indopentamethinecyanine dye systems for cases of the stacking (■) and covalent (●) interactions.

⁵ Fig. 4. Distribution of charges in the indopentamethinecyanine dye chromophores under the stacking (1) and covalent (2) interactions with fullerene and single dye C₂₈-N₂-H₃₂ (●).

⁶ Fig. 5. Distribution of frontier electron levels and forms of molecular orbitals for the C₆₀-indopentamethinecyanine dye systems in cases of the stacking (I) and covalent C₆₀-C₃₂-H₃₈-N₃ (II) interactions.

⁷ Fig. 6. Absorption spectra for the C₆₀-indopentamethinecyanine dye system for cases of the stacking (I) and covalent C₆₀-C₃₂-H₃₈-N₃ (II) interactions.

⁸ TABLE 2. Characteristics of electronic transitions for the C₆₀-indopentamethinecyanine dye systems in cases of the stacking (I) and covalent C₆₀-C₃₂-H₃₈-N₃ (II) interactions (calculated by the ZINDO method).