

УДК 544.25 + 544.18

А. И. Смирнова, Н. И. Гиричева, К. М. Солдатова, Н. В. Усольцева

**ПРИМЕНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО ДИЗАЙНА  
ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ КАСКАДНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ  
СМЕШАННО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА**Ивановский государственный университет,  
ул. Ермака, 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: nv\_usoltseva@mail.ru

С целью определения последовательности расположения элементов в фотовольтаической ячейке каскадного типа изучено геометрическое и электронное строение смешанно-замещенных фталоцианинов  $A_3B$ -типа (где  $A$  – донорная группа,  $B$  – акцепторная группа). Методом DFT/B3LYP/6-311++G\*\* выполнена оптимизация геометрических параметров, рассчитана энергия граничных орбиталей и ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  для исследуемых гомологических серий производных фталоцианина «push-pull» типа и фуллерена  $C_{60}$ . Показано, что введение в бензольные фрагменты фталоцианина различных по природе заместителей приводит к заметному изменению длин связей C–C и N–C, а также энергий граничных орбиталей. Замещение только донорными заместителями ( $-OCH_3$ ) существенно повышает энергии граничных орбиталей, а введение заместителей разной природы (донорных и акцепторных) приводит к уменьшению  $\Delta E$  и изменению величины дипольного момента молекулы. Установлено, что удлинение углеводородной цепи алкоксильных заместителей ( $n > 3$ ) практически не влияет на энергии граничных орбиталей и величину  $\Delta E$ , что определяется составом граничных орбиталей, делокализованных в пределах макроциклического фрагмента молекул. На основании расчетов предложен вариант оптимальной последовательности расположения исследуемых производных фталоцианина и фуллерена в фотовольтаическом элементе.

**Ключевые слова:** фталоцианины «push-pull» типа, фуллерен, энергия граничных орбиталей, ширина запрещенной зоны, фотовольтаическая ячейка.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.42

A. I. Smirnova N. I. Giricheva, K. M. Soldatova, N. V. Usol'tseva

**DFT CALCULATIONS FOR DESIGN OF SOLID CASCADE TYPE SOLAR CELLS  
BASED ON MIX-SUBSTITUTED PHTHALOCYANINE DERIVATIVES**Ivanovo State University,  
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: nv\_usoltseva@mail.ru

In order to determine the sequence of elements in a cascade organic photovoltaic cell the geometry and electronic structure of mix-substituted phthalocyanines of  $A_3B$ -type (where  $A$  is a donor and  $B$  is an acceptor group) were studied. The optimization of geometric parameters, the calculation of the frontier orbitals energies and band gaps ( $\Delta E$ ) of the studied homologous series of the "push-pull" type phthalocyanine derivatives and fullerene  $C_{60}$  were performed by the DFT/B3LYP/6-311++G\*\* method. It is shown that the introduction of different nature substituents into benzene fragments of phthalocyanine leads to a significant change in the length of the C–C and N–C bonds as well as influences the energies of the frontier orbitals (HOMO/LUMO). The introduction only of donor substituents ( $-OCH_3$ ) substantially increases energies of frontier orbitals. The substituents of different nature: donor ( $-OCH_3$ ) and acceptor ( $-Cl$ ) introduced simultaneously decrease  $\Delta E$  and change values of the dipole moment of molecules. It is established that the elongation of alkoxy-substituents ( $n > 3$ ) does not affect the HOMO/LUMO energies and  $\Delta E$  values as the frontier orbitals are delocalized within

*macrocyclic fragment of phthalocyanine molecules. On the basis of the performed calculations the optimal sequence of the studied mix-substituted phthalocyanine derivatives and fullerene in photovoltaic cell is proposed.*

**Key words:** «push-pull» phthalocyanines, fullerene, energy of frontier orbitals, band gap, photovoltaic cell.

## Введение

Замещение традиционных источников энергии на дешевую, экологически чистую и практически неисчерпаемую солнечную энергию на сегодняшний день является одной из важнейших задач в области энергетики. Фотовольтаика – область технологий, которая занимается преобразованием солнечной энергии в электрическую, бурно развивается на протяжении последних двух десятилетий. Органические фотовольтаические устройства приобретают все большее распространение в качестве химических сенсоров, светоизлучающих диодов и органических солнечных батарей. Ключевым компонентом фотосенсибилизированной солнечной батареи – *dye-sensitized solar cells (DSSCs)* является фотосенсибилизатор, т. е. органический краситель. При относительной дешевизне производства органические солнечные батареи уже приближаются к значениям превращения энергии света в электрическую, характерным для традиционных неорганических, и более того, имеют перед ними целый ряд неоспоримых преимуществ [1]. Тем не менее, для внедрения в промышленном масштабе необходимо повысить эффективность их работы. В современной науке рассматривается ряд путей, ведущих к совершенствованию органических фотовольтаических устройств, которые базируются на двух основных принципах: 1) создание эффективных материалов, соответствующих задачам фотовольтаики, 2) модифицирование конструкции фотовольтаических устройств [2].

Производные фталоцианина являются весьма перспективными для применения в фотовольтаике, поскольку для них возможна тонкая настройка физических и физико-химических свойств при вариации природы металла-комплексообразователя и заместителей.

Ранее нами было высказано предположение, что использование стеклюющихся мезогенных производных фталоцианина  $A_3B$ -типа, замещенных в непериферических позициях алкилокси-группами в качестве доноров электронов (фрагменты **A**) и атомами хлора (2 или 4 атома в

молекуле – фрагмент **B**), может создать условия для повышения эффективности органических фотовольтаических ячеек в связи с их одномерной проводимостью в колончатой фазе и с батохромным сдвигом максимума Q-полосы поглощения, ведущей к повышению абсорбции света в близкой к ИК-области [3].

В сфере модифицирования общей структуры фотовольтаических ячеек для солнечных батарей одним из перспективных направлений является применение каскадных донорных структур. При этом диффузия экситонов и транспорт зарядов в целом повышаются при строгом взаимодействии комплементарных материалов, организованных в виде многослойной системы [4]. В случае такой системы очень важен низкий барьер для дырочной проводимости между ИТО-покрытием и всеми донорными компонентами каскада.

Данная работа посвящена расчету и анализу зависимостей энергии граничных орбиталей фталоцианина **1** от природы заместителей для определения изменения его окислительно-восстановительных свойств при введении различных заместителей. В качестве объектов исследования выбраны симметрично замещенный в непериферических положениях бензольных колец октаметилокси-фталоцианин **2** и смешанно-замещенные фталоцианины  $A_3B$ -типа **3** с разной длиной алкилоксизаместителей  $n = 1-4$ . Проведена экстраполяция значений энергии низшей занятой и высшей свободной молекулярной орбиталей *HOMO/LUMO* (*HOMO* – *highest occupied molecular orbital* / *LUMO* – *lowest unoccupied molecular orbital*) для восьмого и шестнадцатого гомологов соединений **3a** и **3b**, которые были ранее синтезированы и использованы нами в экспериментах по конструированию фотовольтаического элемента каскадного типа. На основании анализа электронных характеристик соединений **1**, **2** и **3**, а также фуллерена  $C_{60}$ , используемого в качестве акцептора электронов, предложен вариант оптимальной последовательности расположения исследуемых смешанно-замещенных производных фталоцианина типа  $A_3B$  и фуллерена в данном элементе.

### Детали квантово-химических расчетов

Квантово-химические расчеты для **1**, **2**, **3a** и **3b** с  $n = 1-4$ , а также фуллерена  $C_{60}$  выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала *B3LYP* [5] и базисного набора 6-311++G\*\* [6] с помощью программного комплекса *Gaussian03* [7]. Для всех молекул проведена полная геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний с целью определения характера стационарной точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Для выяснения деталей электронного строения применяли анализ в терминах натуральных связевых орбиталей (*natural bond orbitals*, *NBO*) [8–9]. Для

визуализации геометрического строения молекул и вида молекулярных орбиталей использована программа *ChemCraft* [10].

### Результаты и обсуждение

#### Особенности геометрической структуры исследуемых фталоцианинов

Родоначальником всех производных фталоцианина является незамещенный фталоцианин (*Pc*) **1**, молекула которого имеет плоское строение, содержит 186 валентных электронов, принадлежит к точечной группе симметрии  $D_{2h}$ , дипольный момент молекулы равен нулю.

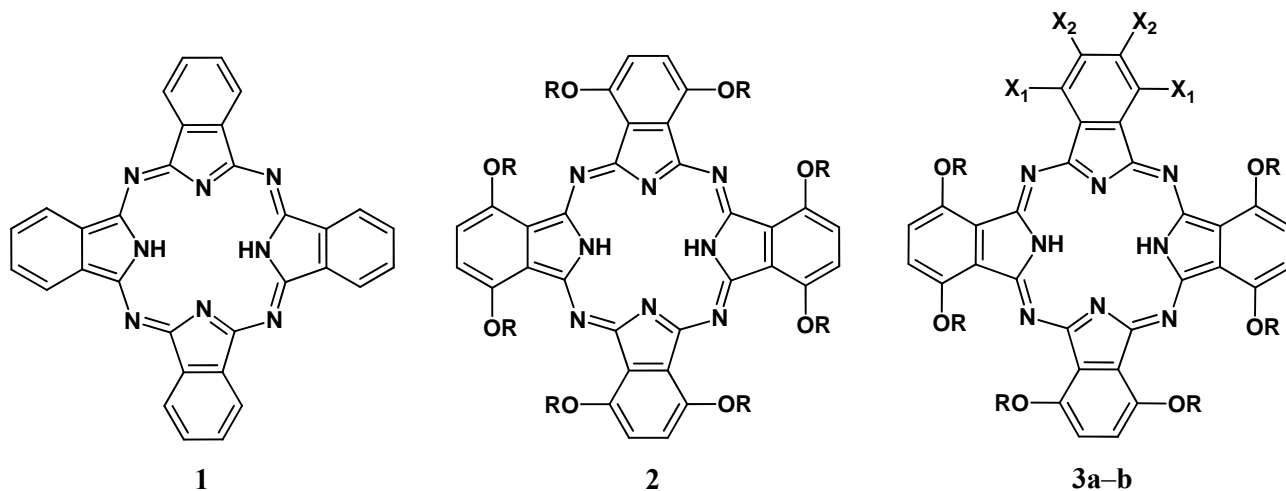


Рис. 1. Структурные формулы фталоцианина **1**, непериферически замещенного фталоцианина **2** и смешанно-замещенных фталоцианинов «push-pull» типа **3** (**3a**:  $X_1 = H$ ,  $X_2 = Cl$ , **3b**:  $X_1 = X_2 = Cl$ ,  $R = C_nH_{2n+1}$ ,  $n = 1-16$ )

С практической точки зрения замещение фталоцианина различными заместителями является важным, так как не только позволяет повысить растворимость молекул в органических растворителях, но и дает возможность направленно манипулировать физико-химическими свойствами данных соединений. Так, введение алкильных и алкоксильных заместителей вызывает появление жидкокристаллических свойств у производных фталоцианина, причем позиция замещения играет в этом процессе очень важную роль. В случае замещения алкоксильными заместителями в периферических позициях производные фталоцианина проявляют колончатую мезофазу [11]. При замещении

алкоксильными заместителями в непериферических положениях (соединение **2**) мезоморфизм исчезает [12]. Замещение же атомами хлора в одном из фталонитрильных фрагментов немезогенного соединения **2** индуцирует появление жидкокристаллических свойств, причем длина алкоксильного заместителя и число атомов хлора в молекуле влияют на тип мезофазы, проявляемой соединениями **3** [13].

С точки зрения теории симметрии, при введении восьми одинаковых заместителей  $-OCH_3$  точечная группа молекулы **2** остается такой же, как и у **1**, т. е. соединения гомологической серии **2**, как и незамещенный фталоцианин **1**, не имеют дипольного момента.

Таблица 1. Зависимость дипольного момента ( $\mu$ ) смешанно-замещенных производных фталоцианина **3** от длины углеводородного радикала

Алкоксильный заместитель	Дипольный момент $\mu$ , D	
	<b>3a</b>	<b>3b</b>
-OCH <sub>3</sub>	7,75	8,78
-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,13	9,20
-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	8,18	9,26
-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	–	9,39

Как следует из табл. 1, введение двух или четырех атомов хлора в один из четырех фталонитрильных фрагментов молекулы фталоцианина (соединения **3a** и **3b**, соответственно) приводит к нарушению высокой симметрии молекулы, однако сохраняется ось 2-го порядка. При этом возникает значительный дипольный момент  $\mu$ , направленный вдоль оси симметрии, который возрастает с увеличением длины углеводородного радикала и при переходе от дихлор- к тетрачлор-замещенному фталоцианину (табл. 1), что, вероятно, и лежит в основе указанных выше особенностей мезоморфизма.

#### Изменение строения макроцикла при введении заместителей

В результате оптимизации геометрических параметров было установлено, что макроциклы всех рассмотренных молекул имеют плоское строение и расстояния C–N внутренней полости макроцикла находятся в диапазоне 1,314–1,377 Å. Причем расстояние C–N<sub>m</sub> (N<sub>m</sub> – атом азота в мезоположении) короче, чем расстояние C–N в

пиррольных фрагментах (рис. 2, табл. 2). Все расстояния C–N меньше, чем длина обычной одинарной связи C–N (~1,47 Å, длина оценена по сумме ковалентных радиусов атомов), но длиннее обычной двойной связи C=N (1,27 Å), что свидетельствует о делокализации  $\pi$ -электронной системы внутреннего контура макроцикла, которая способствует устойчивости его плоского строения.

Расстояние между атомами водорода в полости макроцикла во всех молекулах составляет 2,04 Å, что близко к сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода. В результате стерическое напряжение, вызывающее неплоскую деформацию полости, оказывается слабым, а макроцикл сохраняет плоское строение.

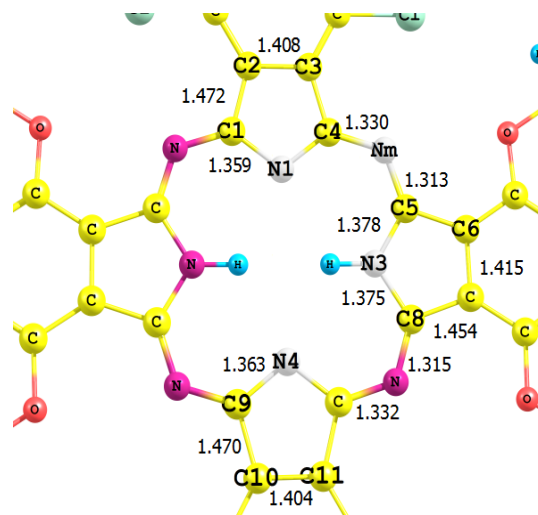


Рис. 2. Фрагмент внутренней полости молекулы соединения **3b** с нумерацией атомов

Таблица 2. Межъядерные расстояния в макроциклическом фрагменте соединений **1**, **2**, **3a** и **3b**

Соединение	Алкоксильные заместители -OR	Межъядерные расстояния, Å						
		C1–N1, N4–C9	C5–N3, N3–C8	C4–Nm, C9–Nm	Nm–C5, Nm–C8	C1–C2	C5–C6	C9–C10
<b>1</b>	–	1,363	1,377	1,334	1,315	1,466	1,452	1,466
<b>2</b>	-OCH <sub>3</sub>	1,362	1,377	1,333	1,314	1,469	1,454	1,469
<b>3a</b>	-OCH <sub>3</sub>	1,363	1,376	1,330 1,333	1,314 1,316	1,466	1,450	1,470
<b>3b</b>	-OCH <sub>3</sub>	1,359 1,363	1,378 1,375	1,330 1,332	1,313 1,315	1,472	1,454	1,470

Таблица 2 показывает, что при введении заместителей разной природы: как электронодонорных ( $-\text{OCH}_3$ ), так и электроноакцепторных ( $-\text{Cl}$ ), – величины межъядерных расстояний N–C и C–C в макроциклическом фрагменте изменяются не более, чем на 0,006 Å.

Рассмотрение геометрии алкоксильных заместителей, присоединенных к бензольным фрагментам, показывает, что расстояние  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}$  короче, чем  $\text{O}-\text{C}_{\text{Me}}$  (рис. 3). Кроме того, валентный угол  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}-\text{C}_{\text{Me}}$  близок к  $120^\circ$  и составляет  $118^\circ$ , что может свидетельствовать о  $\text{sp}^2$ -гибридизации атомных орбиталей (АО) кислорода. В этом случае

$p_\pi$ -орбиталь атома O может перекрываться с  $\pi$ -орбиталями бензольного кольца, что может приводить к дополнительному усилению связи  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}$  и ее сокращению по сравнению со связью  $\text{O}-\text{C}_{\text{Me}}$ , в которой данный эффект отсутствует (по данным расчета длина связи  $\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}$  составляет 1,35 Å, а длина связи  $\text{O}-\text{C}_{\text{Me}}$  – 1,42 Å). Данное рассмотрение подтверждает, что атомы кислорода алкоксильных заместителей входят в общую  $\pi$ -систему фталоцианинового макроцикла (рис. 6), что согласуется с экспериментальными результатами [14].

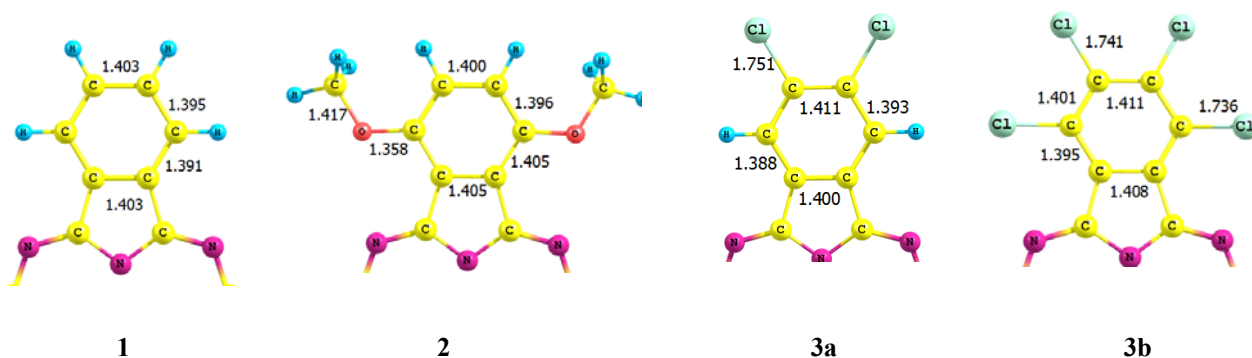


Рис. 3. Длины связей в бензольных фрагментах фталоцианинов **1**, **2**, **3a** и **3b**. Величины средних расстояний C–C составляют 1,396; 1,401; 1,394 и 1,404 Å, соответственно

Введение в бензольные фрагменты различных по природе заместителей приводит к заметному изменению длин связей C–C в этих фрагментах (рис. 3). Так, введение двух донорных заместителей  $-\text{OCH}_3$  (**2**) увеличивает среднее расстояние C–C, т. е. расширяет бензольное кольцо. Введение двух акцепторных заместителей  $-\text{Cl}$  (**3a**) приводит к наиболее значительной неравноценности связей C–C в бензольном фрагменте, а дальнейшее добавление атомов хлора (**3b**) вызывает как расширение кольца, так и сокращение расстояний C–Cl (рис. 3).

Безусловно, изменение геометрического строения ведет к изменению электронных характеристик молекул.

### Влияние заместителей разной природы на энергию граничных орбиталей

Для того чтобы предложить последовательность расположения производных фталоцианина в элементах солнечных ячеек каскадного типа, необходимо знать энергии граничных орби-

талей этих материалов и ширину запрещенной зоны. Данную информацию получают как экспериментально электрохимическими измерениями (напр., методом вольтамперии), так теоретическим расчетом энергий *HOMO/LUMO*.

На рис. 4 представлены энергии граничных орбиталей для незамещенного фталоцианина **1**, а также замещенного донорными группами фталоцианина **2** и смешанно-замещенного производного *Pc* **3b** с  $n = 1$ . Видно, что при введении восьми донорных заместителей (соединение **2**) энергия  $E_{\text{HOMO}}$  существенно повышается по сравнению с **1**, уменьшается энергия ионизации и усиливается электронодонорная способность соединения.

Замена двух донорных заместителей ( $-\text{OCH}_3$ ) на два или четыре атома хлора, которые являются акцепторами электронов (соединения **3**), приводит к заметному понижению энергий *LUMO* и уменьшению  $\Delta E$  по сравнению с соединением **2**, и тем более – с соединением **1**. Кроме того, молекулы соединений **3** приобретают дипольный момент.

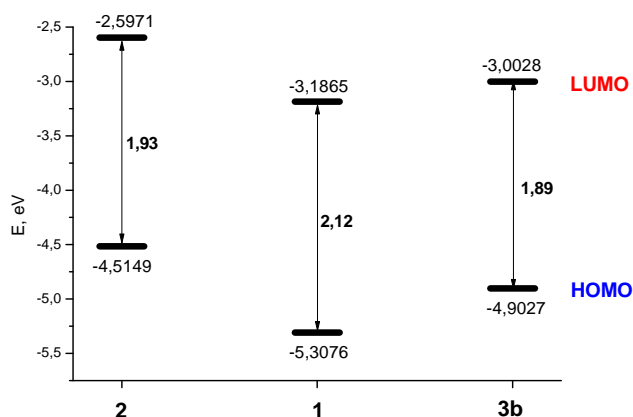


Рис. 4. Энергии граничных орбиталей (HOMO/LUMO) и ΔE незамещенного фталоцианина **1** ( $n = 0$ ), гомо-замещенного фталоцианина **2** ( $n = 1$ ) и смешанно-замещенного фталоцианина с тетрахлофталонитрильным фрагментом **3b** ( $n = 1$ ), где  $n$  – число атомов углерода в алифатическом заместителе  $R = C_nH_{2n+1}$

Таким образом, смешанно-замещенные фталоцианины **3** имеют наименьшую величину ΔE по сравнению с соединениями **1** и **2**.

### Влияние длины углеводородного заместителя на энергии граничных орбиталей

Ранее было установлено, что длина углеводородного радикала и место замещения (периферическое или непериферическое) оказывают существенное влияние на физико-химические свойства исследуемых производных фталоцианина **3**: температуры фазовых переходов, спектральные характеристики (спектры поглощения и люминесценции), мезоморфные свойства и др. [3, 13]. Для практических применений в области оптоэлектроники необходимо использовать соединения с протяженными углеводородными заместителями (что придает производным фталоцианина хорошую растворимость в органических растворителях).

Углеводородная часть алкокси-заместителя обладает существенной структурной жесткостью. Барьеры внутреннего вращения относительно связей C–C составляют по данным работы [15] не более 3 ккал/моль, в результате чего максимально вытянутая *транс*-конформация углеводородного радикала нарушается и углеводородные цепи могут изгибаться, приводя к локальной разупорядоченности системы. Это, в свою очередь, отражается на физико-химических

свойствах. При этом центральная часть молекулы (макроцикл) при всех пространственных трансформациях заместителей остается неизменной.

В расчетах удлинение даже одного углеводородного радикала приводит к большим затратам компьютерного времени, что не всегда оправдано для решения конкретных задач, в которых определяемое свойство больше зависит от строения и природы центральной части молекулы, чем от длины углеводородного радикала. Поэтому в данной работе для определения влияния длины углеводородного заместителя на значения энергий граничных орбиталей выполнены расчеты для соединений **3a** и **3b** с  $n = 1-4$ . Оказалось, что при переходе от первого гомолога ко второму энергия HOMO/LUMO заметно повышается. Дальнейшее удлинение алкоксильных заместителей приводит к плавному и незначительному повышению этих энергий (рис. 5).

На основании рассчитанных энергий граничных орбиталей смешанно-замещенных производных **3a** и **3b** с  $n = 1-4$ , а также зависимости  $E_{HOMO/LUMO}$  от числа атомов углерода  $n$  в алифатическом заместителе для гомологического ряда алкилоксибензойной кислоты, где  $n = 3-16$  [15], произведена экстраполяция значений энергии HOMO/LUMO для гомологов соединений **3a** и **3b** с  $n = 8$  и 16.

На рис. 5 показаны энергии HOMO/LUMO для представителей гомологического ряда соединений **3b**, а в табл. 3 – энергии граничных орбиталей (HOMO/LUMO) для гомологических серий дихлоро-замещенного фталоцианина **3a** и тетрахло-замещенного фталоцианина **3b**.

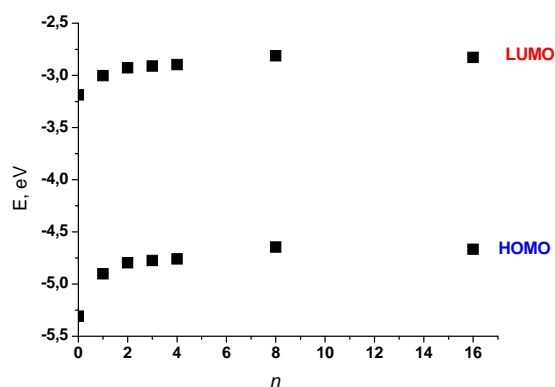


Рис. 5. Энергии граничных орбиталей (HOMO/LUMO) для гомологической серии тетрахло-замещенного фталоцианина **3b**



Таблица 3. Энергии граничных орбиталей и их разница  $\Delta E$  (эВ) для гомологических серий дихлоро-замещенного **3a** и тетрахлоро-замещенного **3b** фталоцианина

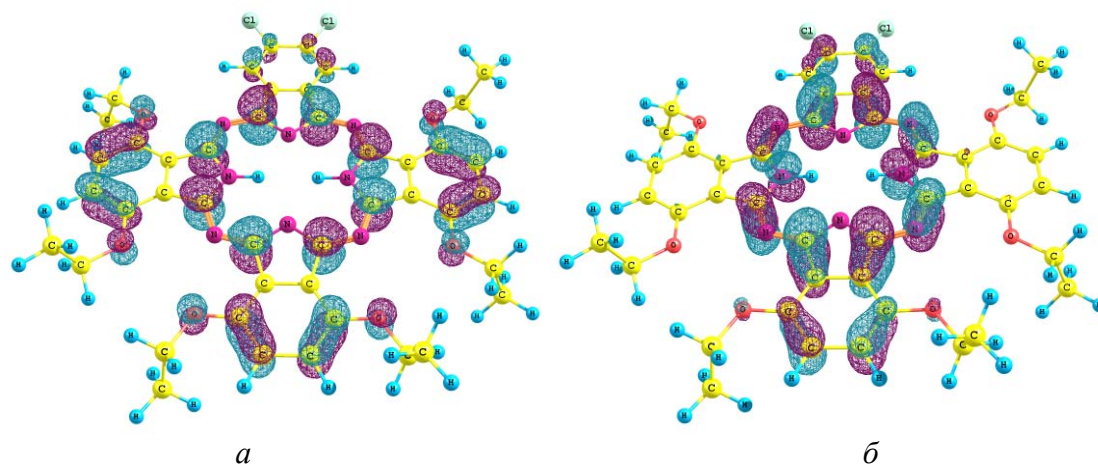
<i>n</i>	Соединение					
	<b>3a</b>			<b>3b</b>		
	$E_{\text{HOMO}}$ , эВ	$E_{\text{LUMO}}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ	$E_{\text{HOMO}}$ , эВ	$E_{\text{LUMO}}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ
0	-5,48	-3,38	2,10	-5,56	-3,49	2,07
1	-4,84	-2,90	1,94	-4,90	-3,00	1,90
2	-4,73	-2,82	1,91	-4,80	-2,93	1,87
3	-4,71	-2,80	1,91	-4,77	-2,91	1,86
4	–	–	–	-4,76	-2,90	1,86
8	-4,61	-2,72	1,89	-4,67	-2,83	1,84
16	-4,59	-2,71	1,88	-4,65	-2,81	1,84

Из табл. 3 и рис. 5 следует, что величины  $E_{\text{HOMO}}$  и  $E_{\text{LUMO}}$ , а также  $\Delta E$  для 8 и 16 гомологов очень близки.

На рис. 6 приведен вид *HOMO/LUMO*, который позволяет понять причину слабого влияния длины углеводородного радикала на энергии граничных орбиталей. Как следует из рисунка, электронная плотность на *HOMO* распределена по атомам центральной части молекулы, включая атомы кислорода алкоксильного заместителя, но не находится на атомах углеводородной части заместителя.

Поэтому удлинение заместителей не приводит к значительному изменению вида и энергии *HOMO*. Аналогичные выводы следуют из рассмотрения *LUMO*.

Таким образом, в изменение физико-химических свойств исследуемых производных фталоцианина **3** (8 и 16 гомологов) основной вклад вносит не электронная структура гомологов и взаимодействия в самой молекуле, а межмолекулярные взаимодействия (диполь-дипольные,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия и слабые межмолекулярные связи).

Рис. 6. Вид граничных орбиталей соединения **3a** ( $n = 2$ ): *a* – *HOMO*, *б* – *LUMO*

### Фуллерен как акцептор электронов

В качестве акцептора электронов фотовольтаического элемента каскадного типа должно выступать соединение с более низкой энергией *LUMO*, чем у рассмотренных представителей донорного слоя – **3a** и **3b**. В выполненных

нами экспериментах акцептором электронов являлся фуллерен  $C_{60}$ . Благодаря своей уникальной структуре и физическим свойствам фуллерены и их производные часто используются в электронике и солнечной энергетике в качестве одних из лучших акцепторов электронов [16, 17].

На рис. 7 приведен фрагмент диаграммы МО молекулы фуллера, рассчитанных методом DFT/B3LYP/6-311++G\*\*. Граничные орбитали *HOMO* и *LUMO* являются дважды вырожденными. Орбитали *HOMO*-1 и *HOMO*-2 имеют очень близкую энергию к энергии *HOMO*, а энергия

орбитали *LUMO*+1 к энергии *LUMO*. Т.е. дополнительный электрон, приходящий из донорного слоя, может занимать любую из квазивырожденных *LUMO* фуллера, что увеличивает вероятность процесса переноса заряда.

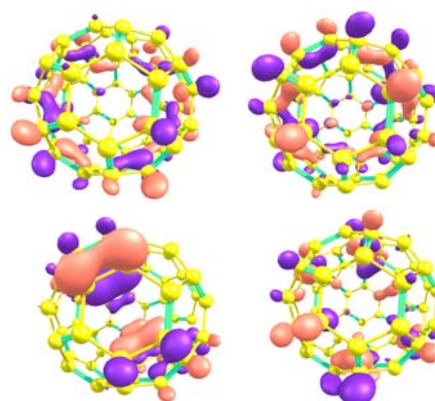
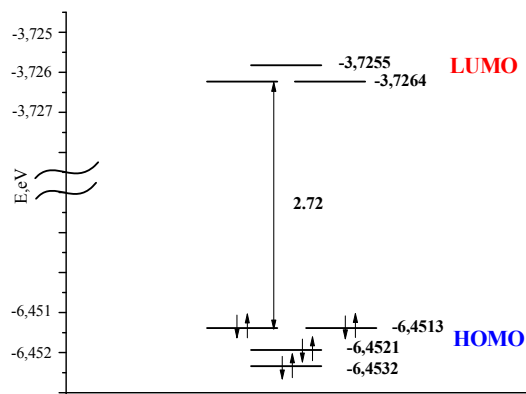


Рис. 7. Фрагмент диаграммы МО молекулы фуллера и вид вырожденных граничных орбиталей

Как следует из рис. 8, энергия *LUMO* фуллера существенно ниже энергий *LUMO* молекул производных фталоцианина **3**, что также способствует этому процессу.

быть оптимальной при создании фотовольтаической ячейки каскадного типа.

### Заключение

1. Показано влияние природы заместителей различного типа, введенных во фталоцианин **1** в непериферические положения бензольных колец, на его донорно-акцепторные свойства, которые играют определяющую роль при проектировании фотовольтаического элемента каскадного типа. Введение только донорных заместителей ( $-\text{OCH}_3$ ) существенно повышает энергии граничных орбиталей (соединение **2**), особенно энергию *HOMO*, и сокращает разницу энергий граничных орбиталей  $\Delta E$ . Введение заместителей разной природы (соединение **3**) еще больше сокращает  $\Delta E$  и увеличивает величину дипольного момента молекулы. Таким образом, можно выполнять тонкую настройку величины  $\Delta E$ , направления и величины дипольного момента молекул «*push-pull*» типа путем варьирования числа и природы заместителей.

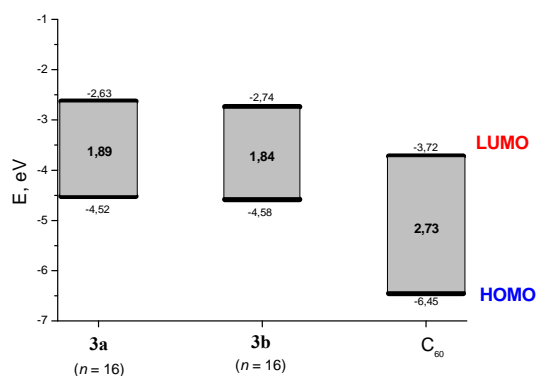


Рис. 8. Энергии граничных орбиталей соединений **3a**, **3b** и фуллера

На рис. 8 соединения **3a**, **3b** и фуллерен показаны в последовательности понижения энергии *LUMO*. Такая последовательность может



2. Установлено, что удлинение углеводородной цепи алкоксильных заместителей ( $n > 3$ ) практически не влияет на энергии граничных орбиталей и величину  $\Delta E$ , что определяется составом (видом) граничных орбиталей. В то же время у производных фталоцианина **3** длина заместителя играет важную роль в межмолекулярных взаимодействиях, растворимости соединения, проявлении жидкокристаллических свойств (типа мезофаз, температур фазовых переходов).

3. На основании расчетов предложен вариант оптимальной последовательности расположения исследуемых производных фталоцианина и фуллерена в фотовольтаическом элементе.

*Работа поддержана программой Минобрнауки РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ (грант № 4.106.2014/К) и РФФИ (грант № 16-03-00883а).*

#### Список литературы / References

1. Signerski R., Jarosz G. Effect of buffer layers on performance of organic photovoltaic devices based on copper phthalocyanine-perylene dye heterojunction. *Opto-Electronic. Rev.*, 2011, **19**(4), 468–473.
2. Hohnholz D., Steinbrechts S., Hanack M. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices. *J. Mol. Struct.*, 2000, **521**, 231–237.
3. Усольцева Н. В., Смирнова А. И., Казак А. В., Соцкий В. В., Лукьянов И. Ю., Галанин Н. Е., Шапошников Г. П. Наноструктурированные материалы на основе мезогенных смешанно-замещенных фталоцианинов // *Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения: монография* / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2015. Гл. 13. С. 557–623. [Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Sotsky V.V., Luk'yanov I.Yu., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P. Nanostructured materials based on mesogenic mix-substituted phthalocyanines. *Organic and Hybrid Nanomaterials: preparation and application prospects: Monograph* / ed. by V.F. Razumov, M.V. Klyuyev. Ivanovo: IvSU, 2015, Ch. 13, 557–623. (in Russ.)].
4. Schlencken C.W., Barlier V.S., Chin S.W., Whited M.T., McAnally R.E., Forrest S.R., Thompson M.E. Cascade organic solar cells. *Chem. Mater.* 2011, **23**, 4132–4140.
5. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
6. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 650–654.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr.J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. *Program package Gaussian 03, Revision B.04*. Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
8. Carpenter J.E., Weinhold F.J. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure. *Mol. Struct. (Theochem)*, 1988, **169**, 41–62.
9. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 899–926.
10. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft Program <http://www.chemcraftprog.com>.
11. Piechocki C., Simon J., Skoulios A., Guillon D., Weber P. Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5245–5247.
12. Cook M.J., Daniel M.F., Harrison K.J., McKeown N.B., Thomson A.J. 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-alkyl phthalocyanines: new discotic liquid crystal materials. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 14, 1086–1088. DOI: 10.1039/C39870001086.

13. Усольцева Н. В., Смирнова А. И., Казак А. В., Ковалева М. И., Галанин Н. Е., Шапошников Г. П., Боднарчук В. В., Яблонский С. В. Оптические, мезоморфные и фотоэлектрические свойства лигандов и металлокомплексов смешанно-замещенных фталоцианинов типа А<sub>3</sub>В // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2015. Т. 15, № 4. С. 56–71. [Usol'tseva N.V., Smirnova A.I., Kazak A.V., Kovaleva M.I., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P., Bodnarchuk V.V., Yablonskii S.V. Optical, mesomorphic and photoelectric properties of the mixed-substituted phthalocyanine ligands and their metal complexes of the A<sub>3</sub>B type. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015. **15** (4), 56–71 (in Russ.). DOI: 10.18083/LCAppl.2015.4.56].
14. Wu Y., Tian H., Chen K., Liu Y., Zhu D. Synthesis and properties of soluble metal-free phthalocyanine containing tetra- or octa-alkyloxy substituents. *Dyes and Pigments*, 1998, **37** (4), 317–325.
15. Гиричева Н. И., Федоров М. С., Шпилевая К. Е., Сырбу С. А., Дицина О. Ю. Характеристики водородной связи и строение Н-комплексов *n-n*-пропилоксибензойной кислоты и *n-n*-пропилокси-*n'*-цианобифенила // *Журн. структ. химии*. 2017. Т. **58**, № 1. С. 15–22. [Giricheva N.I., Fedorov M.S., Shpilevaya K.E., Syrbu S.A., Ditsina O.Yu. Characteristics of the hydrogen bond and the structure of H-complexes of *p-n*-propyloxybenzoic acid and *p-n*-propyloxy-*p'*-cyanobiphenyl. *J. Struct. Chem.*, 2017, **58** (1), in press].
16. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения : *монография* / под ред. В. Ф. Разумова и М. В. Ключева. Иваново : Иван. гос. ун-т, 2015. 675 с. [Organic and Hybrid Nanomaterials: preparation and application prospects: *Monograph* / Ed. by V.F. Razumov, M.V. Klyuyev. Ivanovo : IvSU, 2015, 675 p. (in Russ.)].
17. He M., Qiu F., Lin Z. Conjugated rod-coil and rod-rod block copolymers for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 17039–17048.

Поступила в редакцию 25.11.2016 г.  
Received 25 November 2016