

УДК 544.25 + 544.18

А. И. Смирнова¹, Н. И. Гиричева¹, К. М. Солдатова¹,
А. В. Ежов², Е. Г. Глуховской³, Н. В. Усольцева¹

ПРОИЗВОДНЫЕ ФТАЛОЦИАНИНА И ПОРФИРИНА А₃В-ТИПА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИМЕРОВ

¹Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: antonia_smirnova@mail.ru

²МИРЭА – Российский технологический университет,
пр. Вернадского, д. 86, 119571 Москва, Россия

³Саратовский национальный исследовательский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского, ул. Астраханская, д. 83, 410012 Саратов, Россия

Квантово-химическим методом (DFT/B97D/6-311G**) изучена система, состоящая из смеси производных фталоцианина (Pc) и порфирина (P) А₃В-типа. Рассмотрены вопросы о конкуренции взаимодействий между компонентами смеси. Для этого выполнено компьютерное моделирование мономерных структур P и Pc, а также димеров Pc...Pc, P...Pc и P...P. Рассмотрено несколько вариантов геометрического строения димеров каждого типа (Pc...Pc, P...Pc и P...P), отличающихся взаимной ориентацией мономеров в них. Рассчитаны величины относительной энергии и дипольных моментов димеров. Показано, что при ассоциации молекул P их ориентация в надмолекулярном колоночном ассоциате (колонке) P...P...P... может быть разной, но в каждом случае с отсутствием преимущественного направления результирующего дипольного момента. В отличие от P в колонках Pc...Pc...Pc... формируется преимущественно однонаправленное расположение мономеров Pc с одинаковой ориентацией дипольных моментов. Подобные отдельные колонки могут формировать надмолекулярные структуры с определенной упаковкой колонок в мезофазе. Для димеров Pc...Pc, P...Pc и P...P рассчитаны энергии межмолекулярного взаимодействия. Установлено, что наиболее прочные димеры с наименьшим расстоянием между гетероциклами и большей энергией взаимодействия между мономерами образуются молекулами Pc. Поэтому в системе, состоящей из эквимолекулярной смеси P и Pc, наиболее вероятно образование колонок Pc...Pc...Pc....

Экспериментальное изучение смешиваемости исследуемых производных фталоцианина и порфирина подтвердило эти теоретические выводы и показало, что после нагрева и последующего охлаждения смесь P и Pc (с мольным соотношением компонентов 1:1) расслаивается, т.е. в конденсированном состоянии (в объеме) компоненты не смешиваются. Следовательно, получение гомогенных пленок методом спин-коатинга не представляется возможным. Тем не менее создание тонкопленочных материалов на основе исследуемых P и Pc в виде каскадных структур с расширенной областью поглощения видимой части спектра методом Ленгмюра-Шеффера возможно. Расчет граничных орбиталей показал, что для создания оптимальной фотовольтаической ячейки каскадного типа на основании исследуемых соединений они должны быть нанесены на подложку в последовательности понижения энергии LUMO: P / Pc / C₆₀.

Ключевые слова: производные фталоцианина и порфирина, димеры, DFT расчеты, энергия межмолекулярного взаимодействия, энергии граничных орбиталей, тонкие пленки.

DOI: 10.18083/LCAppl.2021.1.50

A. I. Smirnova¹, N. I. Giricheva¹, K. M. Soldatova¹, A. V. Ezhov², E. G. Glukhovskoy³, N. V. Usol'tseva¹

PHTHALOCYANINE AND PORPHYRIN DERIVATIVES OF A₃B-TYPE: QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF DIMERS

¹Nanomaterials Research Institute, Ivanovo State University,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: antonia_smirnova@mail.ru

²MIREA – Russian Technological University, 86 Vernadsky Avenue, Moscow, 119571, Russia

³Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov, 410012, Russia

*A binary system consisting of a mixture of phthalocyanine (Pc) and porphyrin (P) derivatives of the A₃B-type was studied by the quantum-chemical method (DFT/B97D/6-311G**). Competition of interactions between components of the mixture is considered. For this purpose, a computer simulation of P and Pc monomer structures, as well as dimers Pc...Pc, P...Pc, and P...P was carried out. Several variations of the geometric structure of dimers of each type (Pc...Pc, P...Pc and P...P) differing in the mutual orientation of monomers were examined. The values of relative energies and dipole moments of the dimers were calculated. It is shown that during association of P molecules, their orientation in the supramolecular column P...P...P... can be different due to the absence of the preferred direction of resulting dipole moment. In contrast to P, in the Pc...Pc...Pc... columns, a predominantly unidirectional arrangement of Pc monomers with the same orientation of dipole moments is formed. Such individual columns can self-arrange into supramolecular mesophase structures with a certain packing of the columns. For the dimers Pc...Pc, P...Pc and P...P the energies of intermolecular interaction were calculated. It was found that Pc molecules form the most stable dimers with the smallest distance between heterocycles and the highest interaction energy between monomers. Therefore, in the equimolecular system of P and Pc, the Pc...Pc...Pc... column formation will be more preferable.*

Experimental miscibility investigation of the studied phthalocyanine and porphyrin derivatives confirmed these theoretical conclusions and showed that after heating and subsequent cooling, the mixture of P and Pc (molar ratio of components 1: 1) separates, i.e. in a condensed bulk state the components do not mix. Therefore, it is not possible to obtain homogeneous thin films by spin-coating method. Nevertheless, the creation of thin film materials based on the studied P and Pc in the form of cascade structures with an extended absorption region of the visible part of the spectrum is possible by the Langmuir-Schaefer method. The frontier orbitals calculation showed that in order to create an optimal cascade-type photovoltaic cell, the studied compounds should be deposited onto a substrate according to the lowering of LUMO energy in the following sequence: P / Pc / C₆₀.

Key words: phthalocyanine and porphyrin derivatives, dimers, DFT calculations, energy of intermolecular interaction, energies of frontier orbitals, thin films.

Введение

Индустриальная революция привела к серьезному недостатку электроэнергии, получаемой за счет полезных ископаемых, во всех развитых странах. Это вызвало потребность к использованию возобновляемых ресурсов – солнечной энергии, энергии ветра и др., среди которых первое место занимает солнечная энергия. Солнечные элементы на кремнии, которые до сих пор занимают большой процент рынка, очень дороги в производстве и утилизации [1]. Перспективной альтернативой

стандартным кремниевым фотоэлектрическим материалам на новом этапе развития оптоэлектроники являются сенсibilизированные красителем солнечные панели и солнечные элементы на основе перовскитов [2]. Каждый из этих двух путей создания материалов оптоэлектроники имеет свои преимущества и недостатки. Так, показано, что перовскиты обладают высокой светособирающей способностью и могут достигать очень высоких значений преобразования световой энергии в электрическую, однако пока недостаточно стабильны [3].

Сенсибилизированные красителем материалы имеют сравнительно узкую область поглощения видимого и близкого к ИК-области спектра солнечного света, но их производство и утилизация не имеют негативного влияния на окружающую среду. При этом, как было ранее показано, эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую даже на уровне 3 % при дешевизне красителя будет достаточна для их конкурентоспособности по сравнению с традиционными кремниевыми [4]. В настоящее время активно развиваются оба этих направления исследований.

Среди сенсибилизированных красителями материалов особое место в развитии оптоэлектроники занимают производные порфина. Это связано с тем, что хлорофилл как производное порфина отобран природой для наиболее эффективного преобразования солнечной энергии и отвечает за главные этапы в этом процессе: поглощение света, перенос энергии и перенос электронов [5]. Такие синтетические аналоги порфина, как фталоцианин, его производные и металлокомплексы [6–8] обладают огромным потенциалом как эффективные светособирающие материалы. Это обусловлено их высокой термостабильностью и значительными величинами молярных коэффициентов экстинкции. Другими представителями активно изучаемых производных порфина для фотовольтаических ячеек являются порфирины – экологически дружелюбные и достаточно эффективные в фотовольтаической технологии. Однако прогресс в повышении их светособирающей способности связан со значительным усложнением их молекулярной структуры путем внедрения в молекулу дополнительных хромофоров [1].

Сенсибилизированные красителями солнечные элементы были созданы О'Риганом и Гретцелем в 1991 г. и вызвали бум дальнейших исследований и разработок [9]. Новизна этих элементов, в частности, была связана с повышенной прочностью красителя. В 2000-х годах это привело к развитию одного из важнейших направлений нанотехнологий – нанофотоники [10].

Ранее нами был проведен большой комплекс исследований по изучению влияния особенностей симметрии замещения, введения различного числа и вида гетерозаместителей на спектральные и электрофизические свойства и структуру производных фталоцианина и их металлокомплексов в объеме и тонких пленках [11–14].

На основе квантово-химических расчетов было установлено влияние природы заместителей различного типа, введенных во фталоцианиновый лиганд в непериферические положения фенильных фрагментов, на их донорно-акцепторные свойства, которые играют определяющую роль при проектировании фотовольтаического элемента [15]. Были исследованы фотополупроводниковые свойства тонкопленочных образцов на основе смешанно-замещенных фталоцианинов (индивидуальных соединений и бинарных гетеросистем) с фуллереном C_{60} в ячейках каскадного типа. При этом для каскадной структуры по-разному замещенных фталоцианинов мы смогли добиться существенно больших значений тока в фотовольтаическом режиме по сравнению с ячейками на основе индивидуальных соединений [16].

В отличие от монохроматических красителей, которые имеют максимум поглощения в достаточно узкой области солнечного спектра, имеется другой путь повышения светособирающей способности материалов фотовольтаических ячеек – введение ко-адсорбентов (ко-сенсибилизаторов), максимумы поглощения которых лежат в различных частях видимой области спектра [17]. Поэтому в данной работе мы поставили задачу исследовать возможность использования в качестве ко-сенсибилизаторов двух дискотических соединений A_3B -типа – 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-н-гексадецилоксифенил)порфина (производное порфирина, Р) и 1,4,8,11,15,18-гексакис(гексадецилокси)-23,24-дихлорфталоцианина (производное фталоцианина, Рс), которые имеют максимумы поглощения в областях 420 и 640–740 нм, соответственно, что может расширить светособирающую способность их смеси. Поскольку изучаемые производные Рс и Р являются дискотическими молекулами, склонными к формированию колончатых ансамблей, целью работы является теоретический анализ смешиваемости данных соединений и предпочтения самосборки данного химического «коктейля» [2] в смешанные или индивидуальные колонны: $Рс \cdots Рс$, $Рс \cdots Р$, $Р \cdots Р$.

Экспериментальная часть

Методом компьютерного моделирования (квантово-химические расчеты) изучена система, состоящая из смеси замещенных фталоцианина (Рс) и порфирина (Р) (рис. 1).

Синтез 1,4,8,11, 15,18-гексакис(гексадецилокси)-23,24-дихлорфталоцианина (Pc) описан в [18, 19], 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-н-

гексадецилоксифенил)порфин (P) получен согласно методике, представленной в [20].

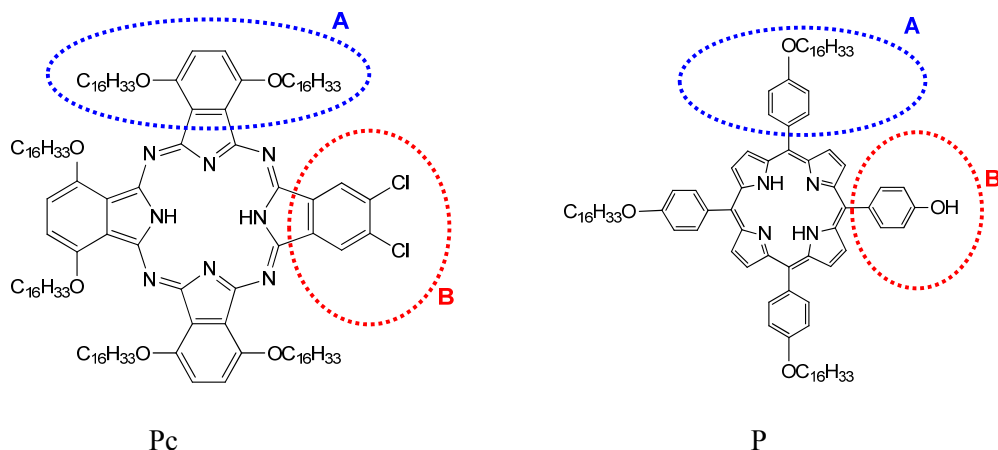


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых 1,4,8,11,15,18-гексакис(гексадецилокси)-23,24-дихлорфталоцианина (Pc) и 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-н-гексадецилоксифенил)порфина (P)

Fig. 1. Structural formulas of 1,4,8,11,15,18-hexakis(hexadecyloxy)-23,24-dichlorophthalocyanine (Pc) and 5-(4-hydroxyphenyl)-10,15,20-tris(4-hexadecyloxyphenyl)porphine (P)

Детали квантово-химических расчетов

В квантово-химических расчетах длинные заместители $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$ в соединениях P и Pc были заменены на более короткие $-\text{OC}_4\text{H}_9$. Несмотря на указанное упрощение, рассматриваемые димеры содержали более 230 атомов, поэтому первоначально для их моделирования использовался наименее затратный метод HF с базисом

6-311G**[21]. Однако поскольку в реальных системах используются соединения с длинными заместителями $-\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$, обладающими гидрофобными свойствами, между которыми возникают сильные дисперсионные взаимодействия, то для димера P-P были выполнены тестовые расчеты методом DFT с использованием функционалов B97D [22] и B3LYP-D3 [23], которые учитывают данное взаимодействие (базис 6-311G**).

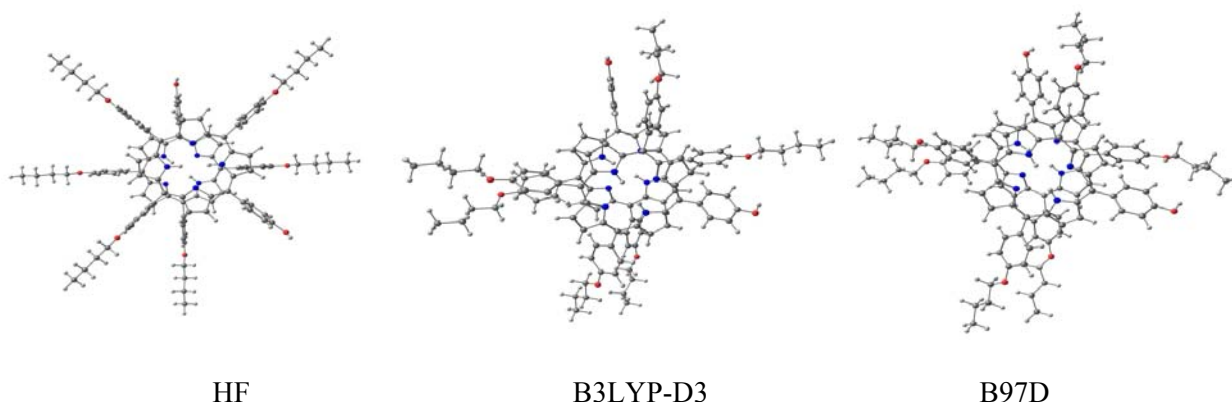


Рис. 2. Оптимизированные структуры димеров P...P, полученные методом HF и DFT методом с учетом дисперсионного взаимодействия (функционалы B3LYP-D3 и B97D). Использован базис 6-311G**

Fig. 2. Optimized structures of P...P dimers obtained by HF method and DFT method taking into account dispersion interaction (B3LYP-D3 and B97D functionals). The calculations were made using the 6-311G** basis set

На рисунке 2 показано строение одного и того же димера Р-Р, полученное при геометрической оптимизации с использованием разных методов. Все три варианта расчетов приводят к структурам, в которых порфириновые макроциклы мономеров расположены друг над другом.

Однако учет дисперсионного взаимодействия приводит к сближению гидрофобных заместителей и нарушению их симметричного строения. При этом расстояние между порфириновыми остовами уменьшается от 5,6 Å (HF) до 3,8 Å (оба функционала B3LYP-D3 и B97D).

Дальнейшее моделирование всех димеров проведено одним методом DFT/B97D/6-311G**.

Для наиболее энергетически выгодных структур димеров Р...Р, Р...Рс и Рс...Рс рассчитаны энергии межмолекулярного взаимодействия по формуле:

$$E_{\text{ММВ}} = E_{\text{дим}} - E_{\text{мон1}} - E_{\text{мон2}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{ММВ}}$ – полная электронная энергия оптимизированной структуры димера, $E_{\text{мон1}}$ и $E_{\text{мон2}}$ – полная электронная энергия мономеров 1 и 2, рассчитанная с сохранением их геометрии в димере.

При выполнении расчетов был использован программный пакет *Gaussian09* [24], для визуализации результатов расчетов – программа *ChemCraft* [25].

Результаты и их обсуждение

Строение димеров Р...Р, Р...Рс и Рс...Рс

Для димеров Р...Р были рассмотрены разные ориентации мономеров относительно друг друга (рис. 3), зависящие от взаимного расположения фрагментов «В» ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) в мономерях.

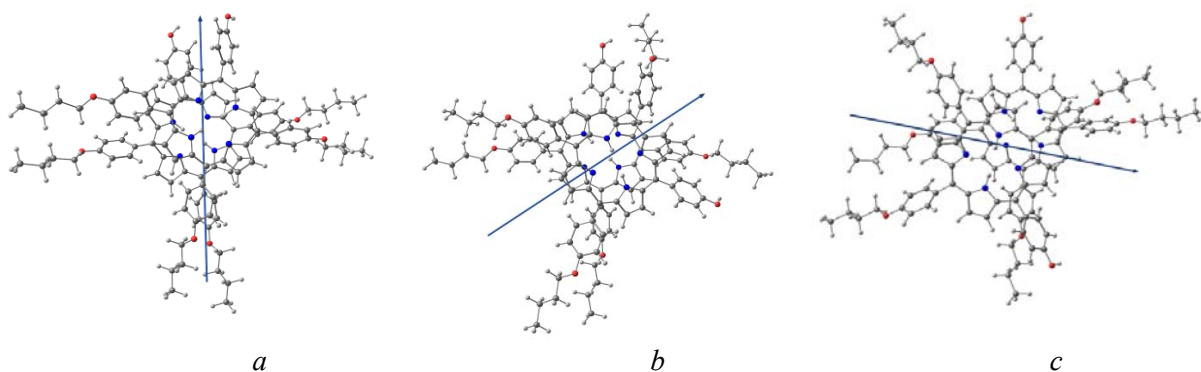


Рис. 3. Возможное строение димеров Р...Р, отличающихся положением фрагмента «В» = $-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ в двух мономерях: *a* – $\varphi = 0^\circ$, фрагменты «В» в мономерях расположены друг над другом; *b* – $\varphi \approx 100^\circ$; *c* – $\varphi \approx 180^\circ$, фрагменты «В» в мономерях расположены в противоположных направлениях. Стрелки указывают направление вектора дипольного момента в димерах Р...Р

Fig. 3. Possible structure of Р...Р dimers, differing in the position of the fragment «В» = $-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ in two monomers: *a* – $\varphi = 0^\circ$, fragments «В» in monomers are located one above the other; *b* – $\varphi \approx 100^\circ$; *c* – $\varphi \approx 180^\circ$, fragments «В» in monomers are located in opposite directions. Arrows indicate the direction of dipole moment in the Р...Р dimers

Энергия структур, приведенных на рис. 3, отличается не более чем на 4 ккал/моль. Это может соответствовать тому, что при ассоциации молекул Р их ориентация в надмолекулярном колоночном агрегате (колонке) может быть разной (рис. 3). Следует отметить меньшую величину дипольных моментов в димерах Р...Р по сравнению с таковой в свободном мономере Р ($\mu = 4,6$ D). Это связано с тем, что при оптимизации геометрии димеров за-

местители $-\text{OC}_4\text{H}_9$ обоих мономеров существенно изменяют свое независимое пространственное положение, которое сопровождается увеличением дисперсионного взаимодействия между ними.

Поскольку направление дипольного момента в димерах *a*, *b* и *c* различно (рис. 3), то в колонке типа Р...Р...Р... может отсутствовать преимущественное направление результирующего дипольного момента (табл. 1).

Таблица 1. Параметры димеров P...P, отличающихся относительным расположением гидроксифенильных фрагментов «В» в мономерях

Table 1. Parameters of P...P dimers, differing in the relative position of hydroxyphenyl fragments «В» in monomers

	Димер	r , Å	ΔE , ккал/моль	μ , D	$E_{НОМО}$, эВ	$E_{ЛУМО}$, эВ	$E_{ЛУМО} - E_{НОМО}$, эВ
<i>a</i>	$\varphi = 0^\circ$	3,80	0	2,22	-4,12	-2,58	1,54
<i>b</i>	$\varphi \approx 100^\circ$	4,07	3,95	3,02	-4,09	-2,57	1,52
<i>c</i>	$\varphi \approx 180^\circ$	3,87	3,95	2,01	-4,17	-2,64	1,53

φ – угол поворота между заместителями «В» в двух мономерях АзВ типа, r – кратчайшее расстояние между атомами двух порфириновых остовов, ΔE – относительная энергия димеров, μ – величина дипольного момента, $E_{НОМО}$ и $E_{ЛУМО}$ – энергия граничных орбиталей

Для димеров $Pc...Pc$ выполнены аналогичные расчеты. В отличие от димеров P...P разная относительная ориентация мономеров Pc приводит к димерным структурам $Pc...Pc$, значительно отличающимся по энергии (табл. 2).

Установлено, что наиболее выгодное расположение мономеров в димере $Pc...Pc$ соответствует расположению их фрагментов «В» в одинаковом

направлении ($\varphi = 0^\circ$). Подобный димер имеет большой дипольный момент. Энергетически невыгодное расположение мономеров в димере $Pc...Pc$ возникает, когда фрагменты «В» в мономерях расположены в противоположном направлении ($\varphi = 180^\circ$). Подобный димер имеет дипольный момент, близкий к нулю (табл. 2).

Таблица 2. Параметры димеров $Pc...Pc$ и $P...Pc$, отличающихся относительным расположением фрагментов «В» в мономерях

Table 2. Parameters of $Pc...Pc$ and $P...Pc$ dimers, differing in the relative position of «В» fragments in monomers

	r , Å	μ , D	ΔE ккал/моль
Димеры $Pc...Pc$			
$\varphi = 0^\circ$	2,98	13,6	0
$\varphi \approx 100^\circ$	3,12	8,2	8,8
$\varphi = 180^\circ$	3,82	0,7	55,4
Димеры $P...Pc$			
$\varphi = 0^\circ$	3,21	8,49	3,4
$\varphi = 180^\circ$	3,06	6,05	0

φ – угол поворота между заместителями «В» в двух мономерях АзВ типа, r – кратчайшее расстояние между атомами двух макроциклических остовов, ΔE – относительная энергия димеров, μ – величина дипольного момента димера

Можно предположить, что в отличие от колонок $P...P...P...$, в которых молекулы P могут по-разному ориентироваться относительно друг друга, в колонках $Pc...Pc...Pc...$ будет формироваться преимущественное расположение мономеров Pc с $\varphi = 0^\circ$ (рис. 4, димер $Pc...Pc$). Более того, подобные отдельные колонки будут формировать надмолекулярные структуры с определенной упаковкой колонок, что делает фазу Pc устойчивой.

В смешанных димерах $P...Pc$ структуры со значениями $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 180^\circ$ отличаются по энер-

гии незначительно. Обе структуры имеют большой дипольный момент (табл. 2).

На рисунке 4 показаны две проекции геометрического строения наиболее энергетически выгодных структур димеров $P...P$ ($\varphi = 0^\circ$), $P...Pc$ ($\varphi = 180^\circ$) и $Pc...Pc$ ($\varphi = 0^\circ$), которые имеют различные по величине дипольные моменты (табл. 3). Как видно, в димерах $P...P$ и $Pc...Pc$ вектор дипольного момента направлен вдоль одной оси внутренней системы координат, в то время как в гетеродимере $P...Pc$ вектор μ имеет две составляющие.

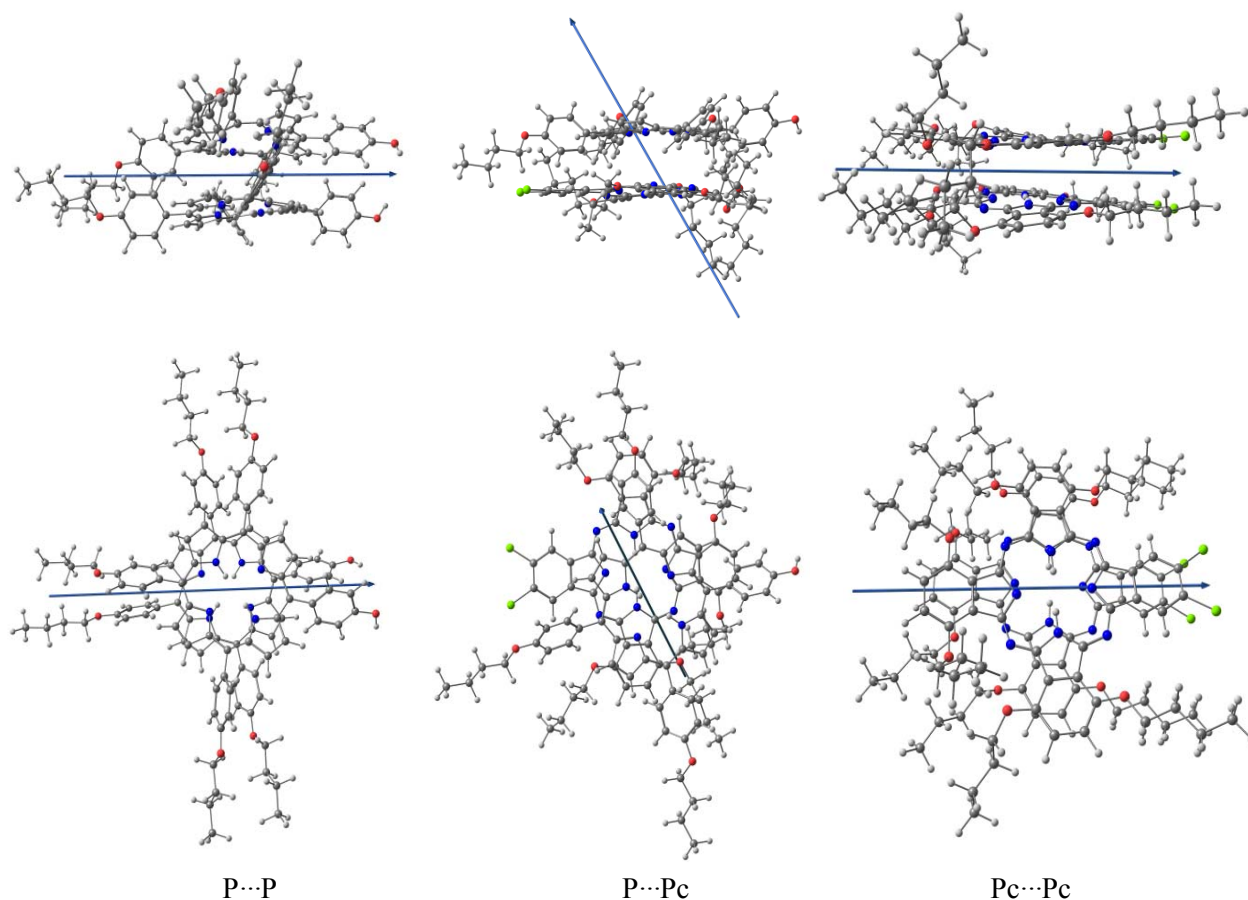


Рис. 4. Геометрия наиболее энергетически выгодных структур димеров P...P, P...Pc и Pc...Pc.
Стрелки указывают направление вектора дипольного момента в димерах

Fig. 4. Geometry of the most energetically favorable structures of dimers P...P, P...Pc and Pc...Pc.
Arrows indicate direction of dipole moment in dimers

В ходе проведенных расчетов было установлено, что наиболее прочные димеры с наименьшим расстоянием между гетероциклами и большей энергией взаимодействия между мономерами образуются молекулами Pc (табл. 3). Поэтому в си-

стеме, состоящей из эквимолекулярной смеси Р и Рс, наиболее вероятно образование колонок Рс...Рс...Рс..., которые выделяются в отдельную фазу, а оставшийся компонент Р составляет вторую фазу.

Таблица 3. Параметры мономеров P и Pc, а также наиболее энергетически выгодных структур димеров Pc...Pc, P...Pc и P...P

Table 3. Parameters of monomers P and Pc, and the most energetically favorable structures of dimers Pc...Pc, P...Pc, and P...P

Соединение	Ориентация мономеров	r , Å	μ , D	E_{HOMO} , эВ	E_{LUMO} , эВ	$E_{LUMO} - E_{HOMO}$, эВ	E_{MMB} , ккал/моль
Мономер							
P			4,6	-4,28	-2,60	1,68	
Pc			5,4	-4,24	-3,09	1,15	
Димер							
P...P	$\varphi = 0^\circ$	3,80	2,2	-4,12	-2,58	1,54	63,0
P...Pc	$\varphi = 180^\circ$	3,06	6,1	-4,07	-3,07	1,00	65,3
Pc...Pc	$\varphi = 0^\circ$	2,98	9,2	-4,18	-3,13	1,05	91,7

φ – угол поворота между заместителями «В» в двух мономерах АзВ типа, r – кратчайшее расстояние между атомами двух макрогетероциклических остовов, μ – величина дипольного момента, E_{HOMO} и E_{LUMO} – энергия граничных орбиталей и их разница, E_{MMB} – энергия взаимодействия между мономерами (см. формулу 1)

Для экспериментального подтверждения несмешиваемости исследуемых производных фталоцианина и порфирина и определения типа надмолекулярных структур, формируемых ими в смеси, была приготовлена бинарная система Pc/P с мольным соотношением компонентов 1:1. Смешение осуществлялось в растворе хлороформа, после

чего растворитель выпаривался. Методом оптической поляризационной микроскопии было установлено, что после нагрева и последующего охлаждения смесь расслаивается, т.е. в конденсированном состоянии (в объеме) компоненты не смешиваются, наблюдается четкая граница между компонентами (рис. 5).

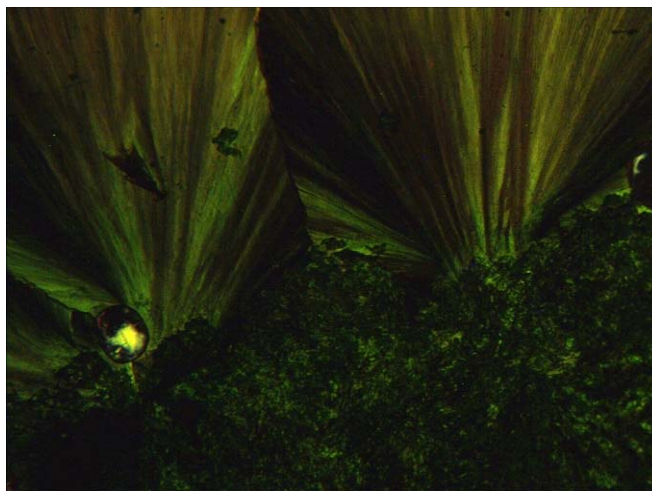


Рис. 5. Микрофотография бинарной системы Pc...P (мольное соотношение компонентов 1:1). Расслоение образца после нагрева до изотропной фазы и последующего охлаждения, $T = 89^\circ\text{C}$, поляризаторы скрещены, $\times 100$. Производное порфирина (Cr фаза) – сверху, производное фталоцианина (Col мезофаза) – внизу

Fig. 5. Microphotograph of the binary system Pc...P (molar ratio of components is 1:1). Demixing of the sample after heating to isotropic phase and subsequent cooling, $T = 89^\circ\text{C}$, crossed polarizers, $\times 100$. Porphyrin derivative (Cr phase) is at the top, phthalocyanine derivative (Col mesophase) is at the bottom

Таким образом, поскольку компоненты не смешиваются, а при попытке смешения через раствор (с дальнейшим испарением растворителя) расслаиваются, то получение однородных пленок как материалов электрооптики методом спин-коатинга не представляется возможным. В то же время является перспективным получение материалов пленочного типа методом Ленгмюра – Шеффера в виде каскадных структур с расширенной областью поглощения видимой части спектра.

Для предсказания последовательности формирования каскадных структур нами рассмотрены диаграммы граничных орбиталей мономеров Р и Рс, димеров Р...Р, Р...Рс и Рс...Рс, а также фуллерена C_{60} , который служит акцептором в фотовольтаической ячейке каскадного типа (рис. 6).

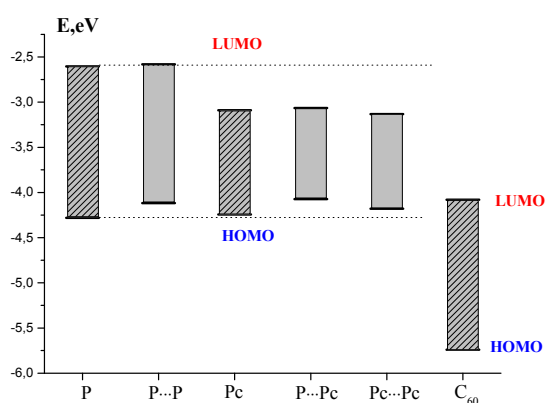


Рис. 6. Энергии граничных орбиталей мономеров Р и Рс, энергетически выгодных структур димеров Рс...Рс, Р...Рс, Р...Р и фуллерена C_{60}

Fig. 6. Energies of frontier orbitals of monomers P and Pc, energetically favorable structures of dimers Рс...Рс, Р...Рс, Р...Р and fullerene C_{60}

Из рисунка 6 следует, что при образовании димеров Р...Р, Р...Рс и Рс...Рс энергетическая щель незначительно уменьшается по сравнению с величиной $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ для соответствующих мономеров. Энергия $LUMO$ для Р и Р-Р намного выше, чем для Рс и димеров Р...Рс и Рс...Рс. В качестве примера акцептора электронов фотовольтаического элемента каскадного типа выбран фуллерен C_{60} с более низкой энергией $LUMO$, чем у рассмотренных представителей донорного слоя Р и Рс и их димеров. Фуллерены и их производные часто используются в электронике и солнечной энергетике

в качестве одних из лучших акцепторов электронов [16, 17].

Таким образом, для создания оптимальной фотовольтаической ячейки каскадного типа исследуемые соединения должны быть нанесены в последовательности понижения энергии $LUMO$: Р / Рс / C_{60} .

Заключение

Методами квантовой химии определено строение димеров, которые моделируют различные варианты самосборки в двухкомпонентной системе, состоящей из производных порфирина и фталоцианина (Рс) АЗВ-типа: 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-н-гексадецилоксифенил)порфина (Р) и 1,4,8,11,15,18-гексакис(гексадецилокси)-23,24-дихлорфталоцианина (Рс). Показано, что из димеров Рс...Рс, Р...Рс и Р...Р первые обладают энергией межмолекулярного взаимодействия, значительно превышающей энергию взаимодействия между Р и Рс, а также между двумя мономерами Р и Р. Поэтому в эквимолекулярной системе Р/Рс наиболее вероятно образование колонок Рс...Рс...Рс..., которые составляют отдельную колончатую мезофазу. Эксперименты по смешиваемости исследуемых компонентов Рс и Р подтвердили теоретические предположения. Анализ энергий граничных орбиталей мономеров Р, Рс и димеров типа Рс...Рс, Р...Рс и Р...Р показал, что при использовании компонентов Р и Рс для создания фотовольтаической ячейки каскадного типа оптимальной является последовательность: Р / Рс / акцептор электронов (C_{60}).

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (проект № FZZM-2020-0006) и частично подержана грантом РФФИ № 19-03-00763а.

Список литературы / Reference

1. Zeng R., Tong Z., Ma L., Zhu W-H., Wu W., Xie Y. Molecular engineering strategies for fabricating efficient porphyrin-based dye-sensitized solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2020, **13**, 1617–1657.
2. Urbani M., Ragoussi M-E., Nazeeruddin M.K., Torres T. Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **381**, 1–64.
3. Zhou D., Zhou T., Zhu T., Tian Y., Tu Y. Perovskite-Based Solar Cell: Materials, methods, and future perspective. *J. of Materials*, 2018, **18**, 1–15.

4. Парашук Д. Ю., Кокорин А. И. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2008. Т. LII, № 6. С. 107–117. [Parashchuk D.Yu., Kokorin A.I. Modern photovoltaic and photochemical methods for converting solar energy. *J. Russ. Chem. Soc. nat. D.I. Mendeleev*, 2008, **LII** (6), 107–117. (in Russ.)].
5. Milgrom L.R. The Colors of Life: An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds. Oxford, University Press: New York, 1997, 256 p.
6. Травкин В. В., Федосеев А. Н., Сачков Ю. И., Пахомов Г. Л. Влияние фталоцианинового красителя на фотоотклик перовскитных солнечных ячеек в ближней ИК области // *Макрогетероциклы*. 2019. Т. 12, № 2. С. 198–201. [Travkin V.V., Fedoseev A.N., Sachkov Yu.I., Pakhomov G.L. NIR photoresponse of perovskite solar cells with titanyl phthalocyanine. *Macroheterocycles*, 2019, **12** (2), 198–201 (in Russ.)].
7. Коптыев А. М., Хамдуш М., Федосеев А. М., Травкин В. В., Пахомов Г. А. Фотовольтаический эффект в изотипных фталоцианиновых переходах // *Макрогетероциклы*. 2018. Т. 11, № 4. С. 412–417. [Koptyaev A.M., Khamdoush M., Fedoseev A.M., Travkin V.V., Pakhomov G.A. Photovoltaic effect in isotype phthalocyanine heterojunctions. *Macroheterocycles*, 2018, **11** (4), 412–417 (in Russ.)].
8. Косов А. Д., Дубинина Т. В., Селиванова Т. Ю., Томилова Л. Г., Зефилов Н. С. Синтез и спектральные свойства новых октаметилзамещенных тетрапиразинопорфиразинов // *Макрогетероциклы*. 2016. Т. 9, № 2. С. 201–205. [Kosov A.D., Dubinina T.V., Selivanova T.Yu., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Synthesis and spectral properties of new octamethyl substituted tetrapyrazinoporphyrazines. *Macroheterocycles*, 2016, **9** (2), 201–205 (in Russ.)].
9. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 1991, **353** (24), 737–740. DOI: 10.1038/353737a0.
10. Терехов А. И. Появляющиеся ответвления нанотехнологий: нанофотоника // *Экономика науки*. 2018. Т. 4, № 4. С. 297–308. [Terekhov A.I. Emerging offshoots of nanotechnology: nanophotonics. *Economics of Science*, 2018, **4** (4), 297–308. (in Russ.)].
11. Smirnova A.I., Usol'tseva N.V., Heinrich B., Donnio B. Mesomorphic structure peculiarities of two mix-substituted phthalocyanines of the A₃B type. *Liq. Cryst.*, 2018, **45** (4), 625–633. DOI: 10.1080/02678292.2017.1395484.
12. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Smirnova A.I., Seregin A.Yu., Rogachev A.V., Warias J., Murphy B., Tereschenko E.Yu., Usol'tseva N.V. Supramolecular organization of mesogenic mixed-substituted phthalocyanine derivative of “push – pull” type in floating layers. *Mendeleev Communications*, 2020, **30** (1), 52–54. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.01.017.
13. Kazak A.V., Marchenkova M.A., Dubinina T.V., Smirnova A.I., Tomilova L.G., Rogachev A.V., Chausov D.N., Stsiapanau A.A., Usol'tseva N.V. Self-organization of octa-phenyl-2,3-naphthalocyaninato zinc floating layers. *New J. Chem.*, 2020, **44**, 3833–3837. DOI: 10.1039/c9nj06041c.
14. Kazak A.V., Smirnova A.I., Marchenkova M.A., Seregin A.Yu., Rogachev A.V., Klechkovskaya V.V., Arkharova N.A., Warias J., Murphy B., Tereschenko E.Yu., Usol'tseva N.V., Kovalchuk M.V. Floating monolayers and thin films of mesogenic mix-substituted phthalocyanine holmium complex. *Thin Solid Films*, 2020, 704, 137952. DOI: 10.1016/j.tsf.2020.137952.
15. Смирнова А. И., Гиричева Н. И., Солдатова К. М., Усольцева Н. В. Применение расчетных методов для направленного дизайна твердотельных солнечных батарей каскадного типа на основе смешанно-замещенных фталоцианинов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 4. С. 42–51. [Smirnova A.I., Giricheva N.I., Soldatova K.M., Usol'tseva N.V. DFT calculations for design of solid cascade type solar cells based on mix-substituted phthalocyanine derivatives. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2016, **16** (4), 42–51 (in Russ.)]. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.4.42].
16. 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 A₃B // *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 mix-substituted phthalocyanine ligands and their metal complexes of the A₃B type. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2015, **15** (4), 56–71 (in Russ.)].
17. Cole J.M., Pepe G., Al Bahri O.K., Cooper Ch.B. Co-sensitization in dye-sensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 7279–7327.
18. De la Torre G., Torres T. Synthesis and characterization of highly conjugated unsymmetrically substituted phthalocyanines. *J. Porph. Phthal.*, 1997, **1** (3), 221–226.
19. Lawrence D.S., Whitten D.G. Photochemistry and photophysical properties of novel, unsymmetrically substituted metallophthalocyanines. *Photochem. and Photobiology*, 1996, **64** (6), 923–935.

20. Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V., Bragina N.A., Zhizhin K.Yu., Ushakova I.P., Mironov A.F., Kuznetsov N.T. Synthesis of amino-containing *meso*-aryl-substituted porphyrins and their conjugates with the closo-decaborate anion. *Russ. Chem. Bull.*, 2014, **63** (1), 194–200.
21. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z=11-18$. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.
22. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comp. Chem.*, 2006, **27**, 1787–1799. DOI: 10.1002/jcc.20495.
23. Gino A. DiLabio, Mohammad Koleini, Edmanuel Torres, Extension of the B3LYP – Dispersion-Correcting Potential Approach to the Accurate Treatment of both Inter- and Intramolecular Interactions. *Theor. Chem. Acc.*, 2013, 132:1389, DOI: 10.1007/s00214-013-1389-x.
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., in, *Program pack Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
25. Zhurko G.A., Zhurko D.A. *ChemCraft Program* – URL: <http://www.chemcraftprog.com/>

Поступила 5.02.2021 г.

Received 5.02.2021

Принята 03.03.2021 г.

Accepted 03.03.2021