

Д.А. Темирбаева, А.К. Нурмаханова, Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан
(E-mail: dilara.temirbayeva@gmail.com)*

Исследование взаимодействия макромолекул полупроводниковых полимеров и цианинового красителя

В статье представлены результаты экспериментального и квантово-химического исследования композита на основе фотопроводящего полимера и цианинового красителя. Экспериментально изучены спектры поглощения и флуоресценции красителя. Результаты показали, что спектры цианинового красителя в полимерной матрице батохромно сдвинуты относительно спектров поглощения и флуоресценции красителя в растворе. Уширение спектров красителя, а также их сдвиг связаны с более плотной упаковкой молекул в твердых пленках. В результате силы межмолекулярного взаимодействия молекул красителя увеличиваются, что проявляется в понижении энергии электронно-возбужденного состояния красителя. Посредством комплексного анализа спектральных данных и квантово-химических расчетов спрогнозированы наиболее оптимальная конфигурация и оптические свойства молекул красителя и полимера. Обнаружено, что наиболее оптимальной является конформация «сэндвич» с расстоянием между взаимодействующими молекулами, равным 2,2–2,4 Å. Расчеты показали, что в комплексах цианинового красителя и фотопроводящего полимера происходит делокализация электронной плотности, а также изменение дипольного момента перехода. При этом наблюдается понижение энергии перехода S_0-S_1 и увеличение интенсивности коротковолнового поглощения, которое пропорционально силе осциллятора перехода. Коэффициент вклада молекулярных орбиталей НОМО-LUMO в исследуемых комплексах достаточно велик. Полученные результаты могут быть использованы для создания систем с прогнозируемыми свойствами.

Ключевые слова: цианин, спектрально-люминесцентные свойства, полимер, макромолекула полимера, квантово-химические расчеты.

Недавний прогресс в разработке полимерных солнечных элементов улучшил эффективность преобразования энергии с 3 % до почти 9 % [1]. Эти солнечные элементы имеют уникальные перспективы для достижения недорогой солнечной энергии благодаря своим материальным и производственным преимуществам [1, 2]. В сравнении с устройствами, основанными на кремниевой технологии, полимерные солнечные батареи легки, доступны, недороги в производстве, гибки, оказывают незначительное влияние на окружающую среду, однако их энергетический выход едва достигает одной четверти обычных кремниевых солнечных батарей [3]. КПД полимерных солнечных элементов обусловлен низкой эффективностью генерации свободных носителей зарядов при поглощении кванта света, малой длиной диффузии экситонов, а также неоптимальной разностью уровней энергии донора и акцептора носителей заряда. Таким образом, для эффективной работы органического солнечного фотоэлемента необходимы сильное поглощение света рабочим слоем, оптимальная разность энергетических уровней донора и акцептора, достаточная подвижность электронов (дырок) в фазе акцептора (донора) и омические контакты акцептора (донора) с катодом (анодом).

В настоящей работе представлены результаты экспериментального и квантово-химического исследования композита на основе фотопроводящего полимера и цианинового красителя. Для исследования были выбраны полимеры поливинилкарбазол (ПВК), поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) и краситель K1 (рис. 1). Для изучения спектрально-люминесцентных свойств красителя были подготовлены образцы красителя в этанольном растворе и пленках ПВК. Спектры поглощения и флуоресценции красителей были измерены на спектрофотометре Cary 300 (Agilent). Спектры флуоресценции были измерены на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent). Для изучения взаимодействия макромолекул полимеров и цианиновых красителей было выполнено моделирование конформации комплексов «краситель – полимерная молекула» методами молекулярной механики с помощью программного пакета HyperChem. Условием оптимальности найденной конформации служит минимальное изменение энергии моделируемого комплекса в процессе поиска его оптимальной геометрии. При этом под конформацией подразумевается взаимное расположение молекул в комплексах «краситель – полимерная молекула». Расчеты спектральных параметров были выполнены для индивидуальных соединений и комплекса «краситель – полимер» методом TD DFT/B3LYP (Gaussian) для молекул ПВК, ПЭПК и K1. Для моделирования было выбрано мономерное звено полимера, поскольку ранее

было показано, что включение большого количества звеньев не приводит к заметному изменению спектральных свойств и энергий молекулярных орбиталей (МО) ПЭПК [4].

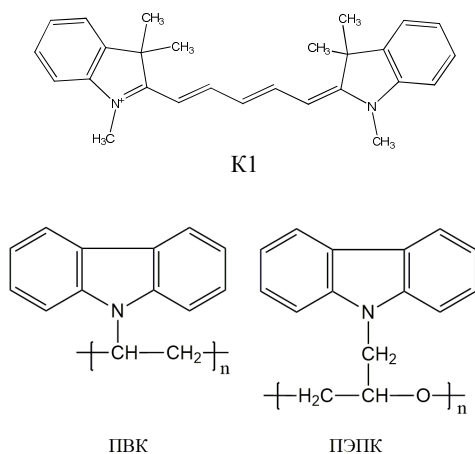


Рисунок 1. Структурные формулы красителя и полимеров

Были измерены спектры поглощения и флуоресценции красителя K1 в этаноле и в матрице ПВК (рис. 2).

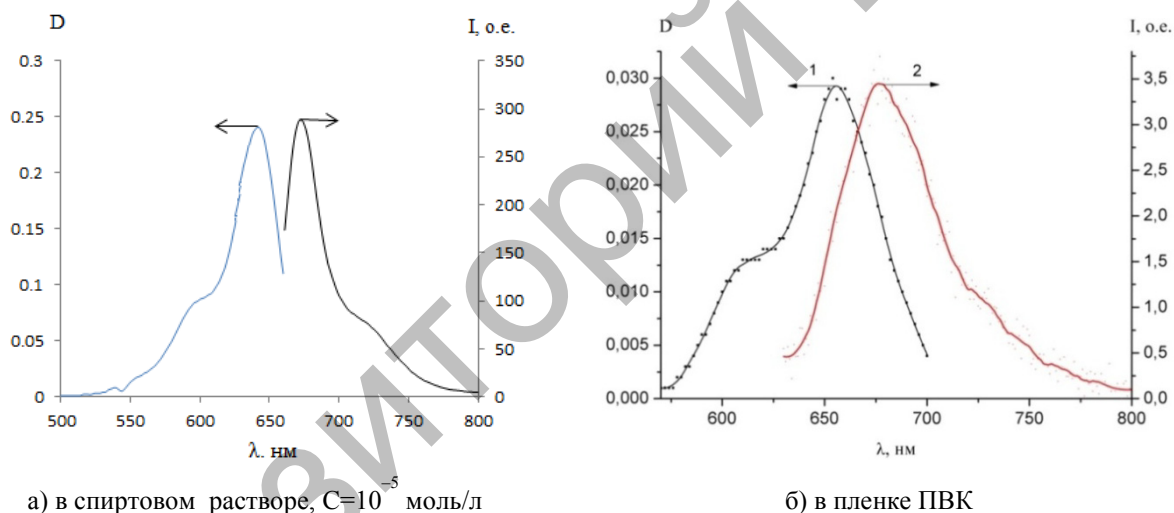


Рисунок 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2, $\lambda_{\text{в}} = 630$ нм) красителя K1

Результаты измерений показали, что спектры K1 в пленке батохромно сдвинуты относительно спектров поглощения и флуоресценции красителя в растворе (табл. 1). Сдвиг максимума полосы поглощения составляет 24 нм относительно спектров K1 в растворах, а максимум флуоресценции сдвинулся на 19 нм. Спектры возбуждения в пленках ПВК красителя совпадают со спектрами поглощения.

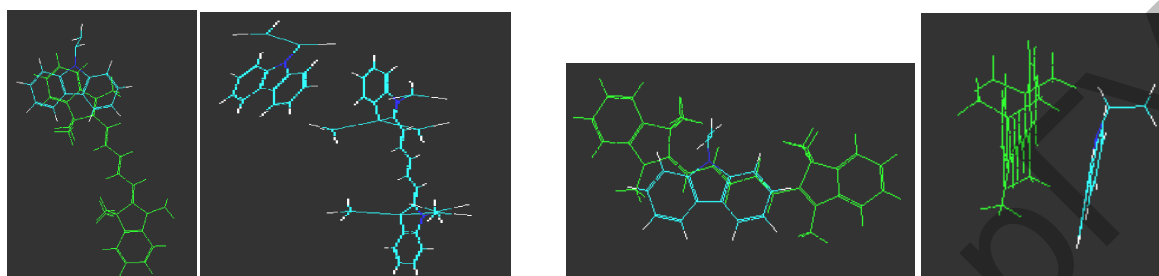
Т а б л и ц а 1

Спектральные параметры красителя K1

Спектры	^a $\lambda_{1 \text{ max}}$, нм	^a $\lambda_{2 \text{ max}}$, нм	D	^f $\lambda_{\text{ max}}$, нм	^f $\lambda_{\text{ max}}$, нм	I, отн. ед.	$\Delta\lambda_{\text{st}}$, нм
В растворе	642	590	0,25	660	720	290	18
В пленке ПВК	666	610	0,03	679	740	3,5	13

При этом деформации спектра зарегистрировано не было, что подтверждает симметричный сдвиг не только максимума полосы поглощения, но и коротковолнового плеча. В пленке происходит уширение спектра поглощения красителя.

Были рассчитаны энергии молекулярных комплексов при изменении расстояния между мономерным звеном полимера и молекулой красителя при их различном расположении друг относительно друга. Эти расположения, конформация 1 и конформация 2, показаны ниже для комплекса ПВК-К1 (рис. 3).



а) конформация 1 ($E=40,91$ ккал/моль)

б) конформация 2 ($E=39,45$ ккал/моль)

Рисунок 3. Оптимальные конфигурации ПВК и красителя К1

При оптимизации молекулы располагаются в одной из указанных конформаций, представленных на рисунке 3. Конформация 2, как видно из данных, является энергетически выгодной. Молекулы при этом образуют структуру типа «сэндвич». При расчете оптимального расстояния между взаимодействующими молекулами показано, что оптимальная дистанция между молекулами в моделируемых комплексах равна 2,2–2,4 Å. При дальнейшем увеличении расстояния энергия таких комплексов возрастает, что указывает на нестабильность комплексов.

При расчете комплексов К1 с ПЭПК были получены аналогичные результаты. Характерно, что для ПЭПК, в структуре которых есть атомы кислорода, молекулярная энергия исследуемого комплекса типа «сэндвич» меньше, чем для ПВК. Это является результатом дополнительного вклада кулоновского взаимодействия между разноименно заряженными атомами молекул красителя и полимера.

Для моделирования спектральных параметров были выбраны комплексы молекул красителя К1 и полимера ПЭПК в конформации «сэндвич». Расчеты показали, что у индивидуальных молекул энергия НОМО орбитали ПЭПК равна -5,54 эВ, а LUMO орбитали -0,85 эВ, что согласуется с работами [5, 6]. Для К1 данные энергии равны -5,94 и -3,54 эВ, соответственно. В комплексе «краситель-полимерная молекула» происходит понижение энергии молекулярных орбиталей. Так, НОМО орбиталь расположена около -7,59 эВ, а LUMO – около -5,2 эВ. Однако разница между энергиями данных молекулярных орбиталей, которая и определяет максимальную длину волны поглощения света комплексом, как и в случае К1, равна 2,4 эВ.

Дипольный момент ПЭПК равен 2,18 Д, а красителя – 31,98 Д. В исследуемом комплексе дипольный момент имеет промежуточное значение, равное 5,42 Д. Поскольку дипольный момент зависит от распределения электронной плотности и зарядов в молекуле, это значит, что в данном комплексе обеспечивается сильное взаимодействие между полимером и красителем, приводящее к увеличению электронной плотности в молекуле полимера и, соответственно, ее уменьшению на молекуле красителя.

Чтобы спрогнозировать, как влияет такое взаимодействие на спектральные свойства красителя, был проведен расчет спектральных параметров для индивидуальных молекул ПЭПК и К1, а также комплекса ПЭПК-К1. Результаты расчета показаны в таблице 2. Из таблицы видно, что рассчитанные положения энергий электронно-возбужденных состояний хорошо коррелируют с экспериментом. Наблюдаемый длинноволновый сдвиг измеренного спектра поглощения связан с тем, что расчет проведен для молекул в вакууме, а спектры измерены в растворителе.

Как видно из расчетов, в результате взаимодействия с полимером происходит изменение спектральных параметров и понижение энергии S_1 - состояния красителя, что выражается в сдвиге полос поглощения. Аналогичный эффект для данного красителя показан нами экспериментально в работе [7]. При этом в молекулярном комплексе «краситель – полимер» поглощение и спектральные па-

раметры определяются соответствующими характеристиками красителя, поскольку в данном случае поглощение света в видимой области осуществляется именно молекулой К1. Так, для комплекса ПЭПК–К1 наиболее разрешенными являются переходы между состояниями S_0 – S_2 и S_0 – S_3 . При этом энергия данных состояний, а значит и поглощение света, происходит на более коротких длинах волн, по сравнению с индивидуальной молекулой красителя. Ранее разрешенный переход около 18000 см^{-1} для молекулы стал слабозапрещенным в молекулярном комплексе.

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета спектральных характеристик индивидуальных молекул ПЭПК и К1 и их комплекса

Состояние	$E, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ нм}$	F	$D, \text{ Д}$	$\lambda_{\text{эксп}}, \text{ нм}$
ПЭПК					
$S_1 (\pi\pi^*)$	33094	302	0,299	2,18	347
$S_2 (\sigma\pi^*)$	40670	246	0,326		–
К1					
$S_1 (\pi\pi^*)$	18051	554	1,000	31,98	640
$S_2 (\pi\pi^*)$	28818	347	0,019		–
$S_3 (\pi\pi^*)$	32895	304	0,023		
ПЭПК-К1					
$S_1 (\pi\pi^*)$	18430	543	0,078	5,42	670
$S_2 (\pi\pi^*)$	18730	534	0,690		
$S_3 (\pi\pi^*)$	20920	478	0,700		

Далее было рассчитано распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях молекул ПЭПК и К1 (рис. 4). На рисунке показаны только те молекулярные орбитали, которые дают максимальный вклад в формирование спектральных свойств молекул.

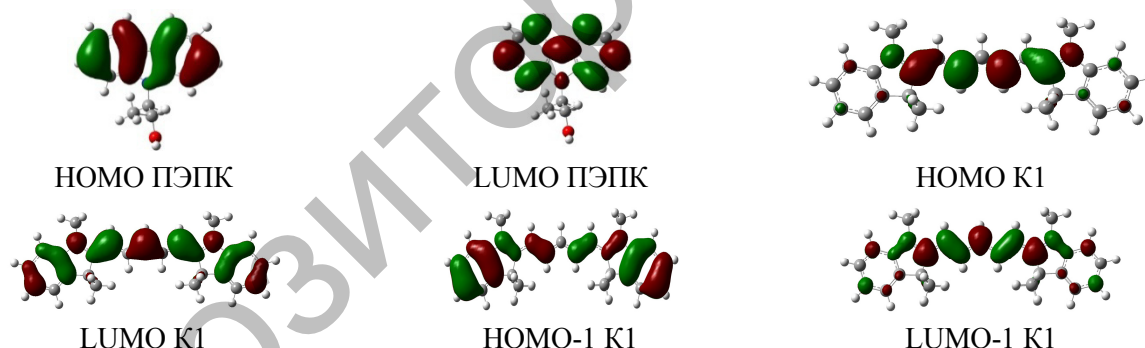


Рисунок 4. Распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях индивидуальных молекул ПЭПК и К1

Из рисунка видно, что основная часть электронной плотности НОМО орбитали ПЭПК сконцентрирована вдоль короткой оси карбазольного цикла по связям между углеродными атомами. При поглощении фотона происходит перераспределение электронной плотности по связям атомов углерода и атомов водорода, входящих в карбазольный остаток. Анализируя тип НОМО/LUMO орбиталей, можно сделать вывод о донорно-акцепторных свойствах молекулы. В нашем случае LUMO орбиталь является разрыхляющей, что говорит о хороших акцепторных свойствах данной молекулы. В молекуле К1 электронная плотность в основном состоянии локализована на метиленовой цепочке, которая перераспределяется по всей молекуле вдоль короткой оси молекулы.

Разложение волновых функций по возбужденным конфигурациям комплекса полимер — краситель представлено ниже, где 1, 2, 3 – нумерация занятых МО, начиная с верхней МО, а нумерация свободных МО начинается с нижней свободной МО и обозначена как 1'.

$$\Psi(S_1) = 0,669|2 \rightarrow 1' \rangle + 0,212|1 \rightarrow 1' \rangle$$

$$\Psi(S_2) = 0,324|3 \rightarrow 1' \rangle - 0,224|2 \rightarrow 1' \rangle + 0,588|1 \rightarrow 1' \rangle$$

$$\Psi(S_3) = 0,622|3 \rightarrow 1' \rangle - 0,332|1 \rightarrow 1' \rangle$$

Как видно из данных, в формировании электронно-возбужденных состояний комплекса ПЭПК–К1 максимальный вклад дают молекулярные орбитали, представленные на рисунке 5.

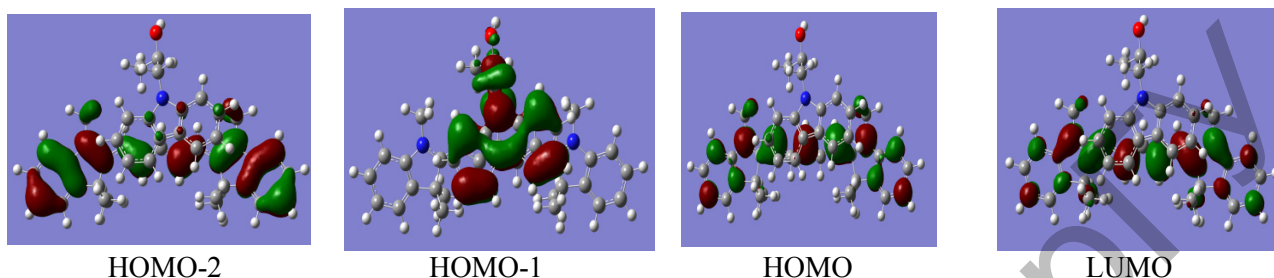


Рисунок 5. Распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях комплекса ПЭПК–К1

В частности, в образовании состояний S_2 и S_3 комплекса ПЭПК–К1 принимают участие МО, локализованные на обеих молекулах молекулярного агрегата. В основном состоянии электронное облако локализовано преимущественно на молекуле красителя (НОМО). Поглощение света на длине волны 534 нм приводит, прежде всего, к локализации электронной плотности на ПЭПК (LUMO) и образованию смешанных состояний, сформированных переходами с более низких молекулярных орбиталей (НОМО-1, НОМО-2). Состояние S_3 сформировано теми же молекулярными орбиталями, что и в индивидуальной молекуле К1. При этом коэффициент вклада молекулярных орбиталей НОМО–LUMO достаточно велик.

Таким образом, как показали результаты моделирования, при взаимодействии красителя К1 с полимером ПЭПК происходит делокализация электронной плотности, а также изменение дипольного момента перехода, выражающееся в понижении энергии перехода S_0 – S_1 , и увеличение интенсивности коротковолнового поглощения на 534 и 480 нм, которая пропорциональна силе осциллятора перехода. Конформационный анализ комплексов проводящих полимеров с молекулой красителя показал, что оптимальными являются структуры типа «сэндвич» с расстоянием между взаимодействующими молекулами 2,2–2,4 Å. В макромолекуле ПВК при моделировании происходит упорядочивание структуры и выстраивание мономерных звеньев вдоль сшивающего мостика. При этом энергетически более выгодной конформацией является конформация с расположением молекулы красителя параллельно мономерным молекулам полимера.

Список литературы

- 1 Li, G., Zhu, R., & Yang, Y. (2012). Polymer solar cells. *Nature Photonics*, 6, 153–161.
- 2 Kulkarni, A.P., Noone, K.M., Munchika, K., Guyer, S.R., & Ginger, D.S. (2010). Plasmon-enhanced charge carrier generation in organic photovoltaic films using silver nanoprisms. *Nano Letters*, 10, 1501–1505.
- 3 Sugawa, K., Akiyama, T., Kawazumi, H., & Yamada, S. (2009). Plasmon-enhanced photocurrent generation from self-assembled monolayers of phthalocyanine by using gold nanoparticle films. *Journal Colloids and Surfaces*, 25, 3887–3893.
- 4 Ibrayev, N.Kh., Afanasyev, D.A., Ishchenko, A.A., & Davidenko, N.A. (2013). Role of triplet states of polymethine dyes in photogeneration of electron–hole pairs in poly(N-epoxypropylcarbazole) films. *High Energy Chemistry*, 47, 2, 41–45.
- 5 Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kulinich A.V., & Studzinsky S.L. (2012). Effect of concentration of anionic polymethine dye in poly-N-epoxypropylcarbazole polymer film composite on the spectral-luminescent properties and photoconductivity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 98, 271–274.
- 6 Mokrinskaya E.V., Studzinsky S.L., Davidenko N.A., Davidenko I.I., Ishchenko A.A., Grabchuk G.P., & et al. (2012). Internal photoeffect in films of poly-N-epoxypropylcarbazole with high concentration of anion polymethine dye. *Proceedings of the international conference nanomaterials: applications and properties*, 1, 1–4.
- 7 Temirbaeva, D., Seliverstova, E., Ibrayev, N., & Ishchenko, A. (2016). Experimental study and calculations of spectral-luminescence properties of cyanine dye. *Bulletin of the Karaganda State University. Physics series*, 3, 52–59.

Д.А. Темирбаева, А.К. Нурмаханова, Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев

Жартылайөткізгішті полимерлер мен цианин бояғыштарының макромолекулаларының өзара әрекеттесуін зерттеу

Мақалада фотоөткізгішті полимер мен цианинді бояғыштың негізіндегі композиттің тәжірибелік және кванттық-химиялық зерттеу нәтижелері ұсынылған. Бояғыштың жұтылу және флуоресценция спектрлері тәжірибе жүзінде зерттелді. Нәтижелер, полимерлі матрицада цианинді бояғыштың жұтылу және флуоресценция спектрлері бояғыштың ерітіндідегі спектрлеріне қарағанда, батохромды жылжығанын көрсетті. Спектрлердің енінің өсуі мен олардың жылжуы қатты қабыршақтарда молекулалардың тығыз орналасуымен байланысты. Нәтижесінде бояғыш молекулаларының молекулааралық әрекеттесу күштері артады, ол бояғыштың электрондық-қозған күйлерінің энергиясының төмендеуінен байқалады. Тәжірибелік және кванттық-химиялық есептеулердің кешенді талдау көмегімен полимер молекулалары мен бояғыштың оңтайлы конфигурациясы мен оптикалық қасиеттері болжалды. Ең оңтайлы болып өзара әрекеттесетін молекулалар арасы 2,2–2,4 Å-ге тең «сэндвич» конфигурациясы болып табылады. Есептеулер цианиді бояғыш пен фотоөткізгіш полимер кешенінде электрондық тығыздықтың делокализациясы болатынын және алмасудың дипольдік моментінің өзгеретінін көрсетті. Сонымен бірге S_0 - S_1 өтуінің энергиясының төмендеуі және өтудің осциллятор күшіне пропорционал қысқатолқынды жұтылудың қарқындылығының өсуі байқалды. Зерттелген кешенде HOMO-LUMO молекулалық орбитальдардың үлесі үлкен. Алынған нәтижелер болжамды қасиеттері бар жүйелер жасау үшін қолданылу мүмкін.

Кілт сөздер: цианин, спектрлік-люминесценттік қасиеттер, полимер, полимер макромолекуласы, кванттық-химиялық есептеулер.

D.A. Temirbayeva, A.K. Nurmakhanova, E.V. Seliverstova, N.Kh. Ibrayev

Investigation of the interaction of macromolecules of semiconductor polymers and cyanine dye

In the article the results of experimental and quantum-chemical study of a composite based on a photoconductive polymer and a cyanine dye are presented. The absorption and fluorescence spectra of the dye were studied experimentally. The results showed that the spectra of the cyanine dye in the polymer matrix are bathochromatically shifted with respect to the absorption and fluorescence spectra of the dye in the solution. The broadening of the dye spectra, as well as their shift, is associated with a more dense packing of molecules in solid films. As a result, the forces of intermolecular interaction of the dye molecules increase, which is manifested in a decrease in the energy of the electronically excited state of the dye. Through the comprehensive analysis of spectral data and quantum chemical calculations, the most optimal configuration and optical properties of the dye and polymer molecules are predicted. It was found that the conformation of the «sandwich» with the distance between interacting molecules equal to 2.2–2.4 Å is the most optimal. The calculations showed that in the complexes of the cyanine dye and photoconductive polymer the delocalization of the electron density, as well as a change of the dipole moment of the transition occurs. In this case, the energy of the S_0 - S_1 transition is decreased and the intensity of the short-wave absorption is increased, which is proportional to the oscillator strength for the transition. The contribution coefficient of the HOMO-LUMO molecular orbitals in the studied complexes is quite large. The obtained results can be used to create systems with predictable properties.

Keywords: cyanine, spectral-luminescent properties, polymer, polymer macromolecule, quantum-chemical calculations.