



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

И. Б. Захарова, М. А. Елистратова, Н. М. Романов, О. Е. Квятковский, Особенности электронной структуры агрегированных форм ZnTPP по данным оптических измерений и квантово-химических расчетов, *Физика и техника полупроводников*, 2018, том 52, выпуск 13, 1601–1607

DOI: 10.21883/FTP.2018.13.46874.8811

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 3.129.210.36

10 января 2025 г., 08:25:02



Особенности электронной структуры агрегированных форм ZnTPP по данным оптических измерений и квантово-химических расчетов

© И.Б. Захарова¹, М.А. Елистратова², Н.М. Романов^{1,3}, О.Е. Квятковский²

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Lappeenranta University of Technology,
53850 Лаппеенранта, Финляндия

E-mail: zakharova@rphf.spbstu.ru

(Получена 9 апреля 2018 г. Принята к печати 16 апреля 2018 г.)

Пленки тетрафенилпорфирина цинка (ZnTPP) и композитов на его основе являются перспективными материалами органической фотоники. Порфирины склонны к самоорганизации, формированию молекулярных ансамблей или агрегатов различной структуры. Энергии образования агрегатов и упорядоченных структур, изменения их электронной структуры по сравнению с свободной молекулой ZnTPP изучены недостаточно. В работе впервые проведено комплексное исследование структуры, спектров поглощения и фотолюминесценции, кинетики фотолюминесценции полученных в квазиравновесных условиях в вакууме структурно-совершенных тонких пленок ZnTPP. Показано, что изменения спектральных зависимостей поглощения, красное смещение спектров люминесценции пленок на 0.15 эВ по сравнению с наблюдаемыми в растворах ZnTPP в толуоле объясняется образованием в условиях, близких к равновесным, упорядоченной структуры тонкой пленки на основе димеризации планарных молекул порфиринов. Методами DFT и TDDFT рассчитаны оптимальная геометрия, энергия основного состояния и электронный спектр возбуждений димеризованного состояния (ZnTPP)₂. Выигрыш в энергии при образовании димера с симметрией C_i по сравнению с двумя отдельными молекулами составляет 0.23 эВ на димер, зазор HOMO–LUMO для димера уменьшается на 70 мэВ. Время излучательной эмиссии в упорядоченной твердой фазе уменьшается на порядок по сравнению с раствором в толуоле и составляет 277 пс, что характерно для J-агрегатов порфиринов.

DOI: 10.21883/FTR.2018.13.46874.8811

1. Введение

Приборы на основе органических материалов класса порфиринов обладают рядом преимуществ перед классическими полупроводниковыми структурами [1–3] и широко используются в оптоэлектронике. Цветовые свойства порфирина могут быть использованы в устройствах, обладающих оптической памятью [2], а сочетание различных органических материалов позволяет создавать донорно-акцепторные комплексы, молекулярные и объемные гетеропереходы [3–5], в том числе системы искусственного фотосинтеза [6,7], солнечные приемники на нековалентно связанных комплексах на основе порфирина и фуллерена C₆₀ [8].

Порфирины являются производными порфина C₂₀H₁₄N₄, молекула которого состоит из четырех пиррольных колец, скрепленных метинными мостиками. В металлокомплексных соединениях (хелатах) в центр тетрапиррольного макроцикла встраивается ион металла, замещая два атома водорода. В итоге получается макроциклическая структура с большой степенью π-сопряжения, что обуславливает их основные свойства, такие как поглощение света в различных спектральных областях, флуоресценция, и наличие сильных донорных свойств [9,10]. С точки зрения промышленного применения наиболее перспективно исследование не

растворов, а тонких порфириновых и нанокompозитных (комплексных) пленок, полученных методами вакуумного напыления. Известно, что пленки как чистого порфирина, так и диад и композитов порфирин–фуллерен склонны к самоорганизации, формированию молекулярных ансамблей или агрегатов [11,12], а также нанотрубок и нанопроволок [13].

При этом чрезвычайно важно понять связь между структурой и оптическими и фотоэлектрическими свойствами агрегатов порфирина. Ранее было показано, что порфириновые димеры в концентрированных растворах образуют „лестничные“ структуры, а в бутандиен-связанных порфириновых олигомерах существует сопряжение порфириновых макроциклов, что проявляется в красном смещении их низших синглетных полос поглощения (Q-полос) [14]. Изучение электронного спектра в основном и возбужденном состояниях для порфириновых димеров недавно показало их существенную зависимость от возможного скручивания [15]. В работе [16] показано, что батохромное (красное) смещение спектра фотолюминесценции (ФЛ) мономера ZnTPP наблюдается при формировании в растворе J-агрегатов, предложена их гипотетическая димерная структура.

Однако изучение этих явлений велось в основном на растворах, при этом зависимость свойств твердотельных самоорганизованных образований порфиринов от

их структуры изучена гораздо слабее. Тонкие пленки, полученные методом нанесения жидкости с дальнейшим высушиванием, а также различными вакуумными методами (неравновесными, квазиравновесными) будут иметь принципиально разные условия для самоорганизации. Процесс изменения конфигурации от мономеров до агрегатов и его влияние на люминесценцию не очень ясны, но, очевидно, он важен для проектирования фотоэлектрических устройств молекулярной электроники. Недавно в работе [17] показано явление агрегации нековалентно связанных молекул ZnTPP, а также влияние этого процесса на электронную структуру и флуоресценцию монослоев на подложке Au(111). Для нескольких упорядоченных монослоев вместо флуоресценции мономеров, т.е. молекул ZnTPP, на длине волны 626 нм проявляется новый пик излучения димеров, связанных π - π -стэкинг-взаимодействием в делокализованной системе электронов макроцикла. Однако в данной работе эффекты агрегации наблюдались только при толщине пленок в несколько монослоев. Свойства достаточно толстых твердотельных самоорганизованных структур ранее не исследовались в связи с трудностью их получения стандартными методиками.

Что касается теоретического обоснования наблюдаемых при агрегации явлений, то до недавнего времени теоретические исследования и квантово-химические расчеты фокусировались на описании электронных спектров свободных порфириновых систем или на расчете характеристик основного состояния порфиринов [18], в том числе при взаимодействии с внешними лигандами [19,20]. Однако квантово-химические расчеты структуры агрегированных форм порфиринов, равно как и спектра возбужденных состояний, не проводились, что не позволяло однозначно связать проявляемые агрегированными формами свойства с их электронной структурой.

В данной работе впервые проведен сравнительный анализ поглощения и фотолюминесценции растворов и самоорганизованных структурно-совершенных пленок ZnTPP, полученных в квазиравновесных условиях, а также проведены квантово-химические расчеты энергии образования и спектра возбуждения агрегированных форм ZnTPP.

2. Методы получения и исследования образцов

Тонкие пленки металлопорфирина ZnTPP были получены термическим испарением в вакууме с использованием модифицированного метода горячей стенки в близких к квазиравновесным условиям. Большая плотность пара и низкие пересыщения способствуют самоорганизации и позволяют формировать упорядоченные структуры органического комплекса [5]. Для получения пленок использовалась шихта, представляющая собой

промышленно доступный мелкокристаллический порошок ZnTPP (Sigma-Aldrich 99% low chlorin). Давление остаточных газов составляло 10^{-6} Торр. В качестве подложки использовался кремний с ориентацией (111) и свежий скол КВт. Испарение порфириносодержащей шихты осуществлялось при температурах 573–623 К, при этом для достижения минимального пересыщения пара температура подложек поддерживалась на уровне \sim (473–523) К. Скорость роста пленок составляла 1–3 нм/с, толщина 300–500 нм. Особенностью метода является также медленное остывание конденсированной пленки после прекращения процесса испарения, что приводит фактически к вакуумному отжигу полученных пленок в течение 20–30 мин при спадающей температуре. Элементный состав, морфология поверхности и равномерность распределения элементов были исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного анализа. Для изучения морфологии поверхности использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390, состав пленок изучался с помощью энергодисперсионной приставки для микроанализа Oxford INCA Energy. Непрерывные спектры фотолюминесценции были получены с помощью автоматизированной установки на базе спектрометра Horiba Jobin Yvon, в состав которого входят: монохроматор FHR 640 с дифракционной решеткой 1200 шт/мм и детектор Symphony II 1024 · 256 Cryogenic Open-Electrode CCD. Возбуждение фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось с помощью непрерывного полупроводникового лазера мощностью 50 мВт, с длиной волны излучения 408 нм, что обеспечивало возбуждение в полосу Core (B-зону) ZnTPP. Кинетика фотолюминесценции изучалась при возбуждении на длине волны 560 нм (соответствующей максимальному поглощению ZnTPP), при этом каждая кривая построена как результат усреднения 30 единичных измерений кинетики спада фотолюминесценции после возбуждающего импульса длительностью $\Delta t = 30$ пс.

3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлена характерная морфологическая картина поверхности пленок ZnTPP, полученная методом РЭМ. Видно, что пленка ZnTPP состоит из хорошо ограненных крупных кристаллитов, шириной \sim (200–300) нм и длиной до 1–2 мкм, в основном параллельных друг другу. Эти данные показывают значительное отличие структуры образцов от структуры пленок, полученных стандартным методом напыления из молекулярного пучка [21], которые обычно имеют аморфную или нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов 20–60 нм. В работе [22] исследованы процессы образования полиморфных фаз ZnTPP и показано, что в диапазоне температур 443–493 К в исходном образце со структурой $I4/m$ происходит зародышеобразование и рост кристаллической фазы $P2_1/n$. Обра-

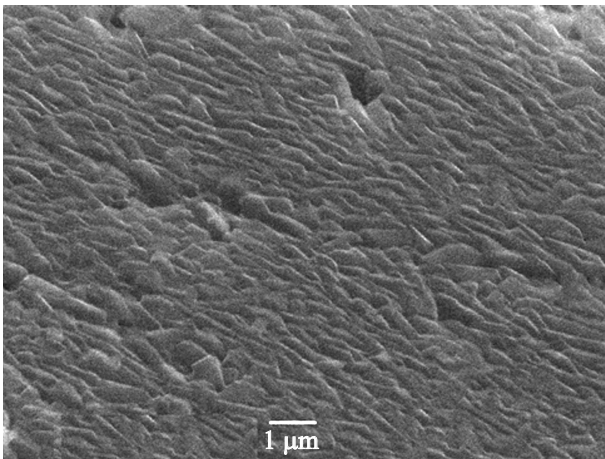


Рис. 1. Морфология поверхности пленок на Si(111), полученных из шихты ZnTPP, по данным РЭМ.

тим внимание, что в использованном в данной работе методе выращивания пленок температура конденсации составляет 450–500 К, в отличие от большинства работ, где пленки конденсируются на подложку при комнатной температуре. Таким образом, в наших образцах можно ожидать образования совершенных упорядоченных структур, отвечающих минимуму энергии.

Исследование состава образцов показало, что отклонение измеренного содержания Zn и N в пленках от стехиометрического составляет 0.6 и 1%, при этом отмечено наличие примеси кислорода (возможно, физически адсорбированного на границах зерен) в количестве 0.65% по массе.

Было проведено сравнение спектральных зависимостей фотолюминесценции и оптического поглощения как растворов ZnTPP, так и полученных тонких пленок порфирина ZnTPP. На рис. 2 приведены зависимости оптической плотности и интенсивности фотолюминесценции в относительных единицах для растворов в толуоле (рис. 2, *a*) и кристаллических пленок (рис. 2, *b*).

Данные для растворов соответствуют известным в литературе спектрам поглощения и фотолюминесценции [23]. В спектре поглощения порфиринов присутствует сильная коротковолновая (около 400 нм) полоса поглощения Sore, или *B*-зона (не показана на рисунке), соответствующая разрешенным переходам, и длинноволновая слабая *Q*-зона поглощения, отвечающая квази-запрещенным переходам [24]. Для порфиринов, содержащих ион металла и имеющих симметрию молекулы D_{4h} , *Q*-зона обычно содержит 2 полосы оптического поглощения, отвечающих квази-запрещенным электронным переходам. Для нашего раствора в толуоле — это полоса с максимумом на длине волны 588 нм (2.11 эВ) и более интенсивная полоса, отвечающая электронно-колебательному (вибронному) повторению на 550 нм (2.25 эВ). Колебания, нарушая равновесную конфигурацию, возмущают систему и снимают запрет, поэтому

эти полосы в спектре ZnTPP гораздо интенсивнее чисто электронных полос. Спектры фотолюминесценции растворов (рис. 2, *a*) зеркально симметричны по положению и примерно симметричны по интенсивности спектрам поглощения (выполняется правило Левшина), что сви-

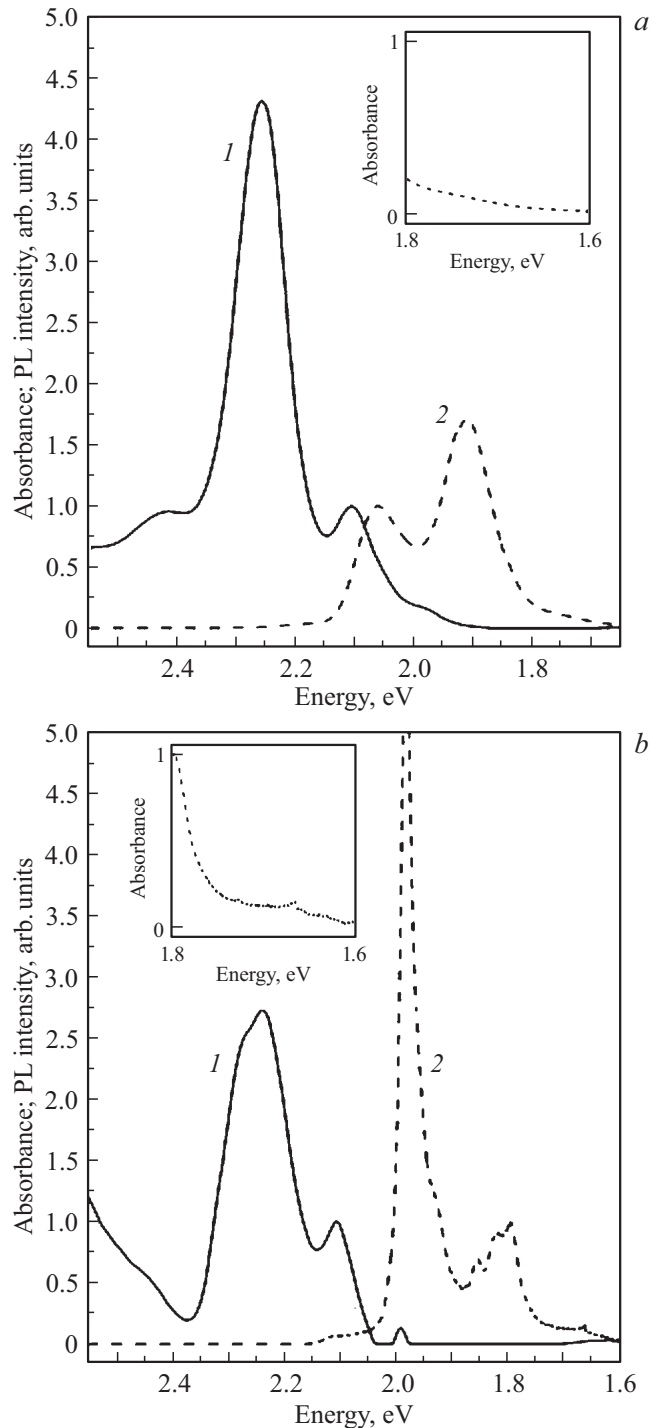


Рис. 2. Спектральные зависимости оптической плотности (1) и фотолюминесценции (PL) (2): *a* — раствор ZnTPP в толуоле; *b* — пленка ZnTPP толщиной 300 нм на подложке Si(111). На вставках *a, b* — участок спектра в области фосфоресценции в увеличенном масштабе.

детельствует о примерно одинаковом распределении колебательных энергий в основном и возбужденном состояниях. Положение точки пересечения может быть интерпретировано как частота чисто электронного перехода и, по нашим данным, составляет для раствора 2.1 эВ.

При изучении аналогичных спектров поглощения и излучения тонких структурно-совершенных кристаллических пленок картина существенно усложняется (рис. 2, *b*). У коротковолновой полосы Соре появляется урбаховский „хвост“ вплоть до длин волн ~ 525 нм, а вибронная полоса поглощения уширяется и состоит из двух пиков с энергиями 2.22 и 2.27 эВ, что свидетельствует о расщеплении в молекулярном кристалле соответствующего вырожденного уровня.

Существенным образом изменяется и спектр фотолюминесценции пленок по сравнению с раствором ZnTPP. В отличие от растворов в спектральной зависимости флуоресценции структурно-совершенных пленок наиболее интенсивно проявляется чисто электронный переход, что может свидетельствовать о том, что данный переход перестает быть квазизапрещенным при формировании молекулярного кристалла. Полоса излучения Q -зоны сдвигается в длинноволновую сторону — энергия, отвечающая электронному переходу, уменьшается на 0.15 эВ, а симметричность по интенсивности и форме существенно нарушается. Расщепление электронно-колебательной полосы в спектре поглощения проявляется расширением и появлением тонкой структуры соответствующей полосы в спектре ФЛ.

В длинноволновой области (см. вставки на рис. 2, *a, b*) в кристаллических пленках по сравнению с раствором проявляется слабый пик фосфоресценции на длине волны 745 нм, связанный, по-видимому, с запрещенным триплетным переходом $T1-S0$. В растворах такие переходы обычно проявляются при низких температурах на длинах волн ~ 785 нм. Положение отмеченной нами линии совпадает с данными работы [25], полученными для триплетного перехода в ковалентно связанных димерах порфиринов, что приводит к частичному снятию интеркомбинационного запрета.

Ранее такого различия в характеристиках излучения тонких пленок и растворов не наблюдалось, что мы связываем с особенностями структурного упорядочения при конденсации тонких пленок. Отличие наших образцов в том, что при конденсации в квазиравновесных условиях имеется возможность самоорганизации. Смещение максимума спектральной зависимости ФЛ примерно на те же величины наблюдалось, например, для J -агрегатов в насыщенных растворах ZnTPP [16], а в работе [13] показано, что спектральные зависимости порфириновых нанотрубок и нанопроволок, отличаясь от спектров мономеров, в основном совпадают с спектрами J -агрегатов (смещенный максимум на длине волны 621 нм). Анализ наших экспериментальных результатов в сравнении с данными [17] по ФЛ упорядоченных монослоев позволяет сделать вывод, что электронные, $Q_x(0, 0)$, и электронно-колебательные, $Q_x(0, 1)$, линии

Таблица 1. Разность между волновых чисел энергетического положения линий излучения электронного и электронно-колебательного пика фотолюминесценции пленок ZnTPP

Переход $Q_x(0, 1)$	668 нм (14970 cm^{-1})	681 нм (14684 cm^{-1})	690 нм (14493 cm^{-1})
626 нм (15974 cm^{-1})	1004 cm^{-1}	1290 cm^{-1}	1481 cm^{-1}
636 нм (15723 cm^{-1})	753 cm^{-1}	1039 cm^{-1}	1230 cm^{-1}

излучения мономеров ZnTPP (на длинах волн 600 и 650 нм в растворе) в спектре ФЛ наших кристаллических образцов не проявляются, а основной вклад в излучение дают агрегированные состояния, причем максимум излучения близок к максимуму фотолюминесценции димеров ZnTPP. Пик эмиссии находится на длине волны 628 нм (1.97 эВ) для электронного перехода $Q_x(0, 0)$ и хорошо воспроизводится в независимости от толщины пленок. При этом дальнейшего красного смещения энергии основного перехода до 636 нм для более толстых пленок, наблюдаемого авторами [17], нами не отмечено. Однако при разложении полосы электронного перехода проявляется плечо, отвечающее слабому пику ФЛ с максимумом при 636 нм (1.95 эВ), его относительная интенсивность в образцах разных серий может значительно различаться в зависимости от условий конденсации. Тонкая структура второй, электронно-колебательной, полосы позволяет разложить эту полосу на несколько переходов с энергиями 1.86 эВ (668 нм), 1.82 эВ (681 нм) и 1.80 эВ (690 нм). В табл. 1 приведены в позициях на пересечении строк и столбцов разности соответствующих энергий, показывающие различные комбинации колебательных энергий.

В измеренных спектрах инфракрасного поглощения крупнокристаллических пленок ZnTPP на КВг в этой области проявляется набор пиков колебательного спектра при 752, 800, 995, 1001, 1065, 1174, 1204, 1338, 1439, 1484 cm^{-1} , которые частично совпадают с данными табл. 1. Некоторые из измеренных линий (1174, 1204, 1338, 1439, 1484 cm^{-1}) существенно, более чем на 30–40 cm^{-1} , не совпадают с расчетными положениями линий колебательного спектра для мономеров ZnTPP и могут отвечать колебательному спектру димеров или более сложных упорядоченных структур.

Нами была проведено сравнение кинетики флуоресценции раствора ZnTPP в толуоле (рис. 3, *a*) и пленки на подложке Si (рис. 3, *b*). Видно, что кинетика излучения раствора и пленки существенно различается. Постоянная времени, описывающая экспоненциальный спад излучения, для раствора составляет 2.4 нс. Для пленки кинетика излучения хорошо описывается двумя экспонентами с временами 277 и 468 пс, что, по-видимому, можно связать с временами электронных и электронно-колебательных переходов. В работе [25] было показано, что время эмиссии для электронного перехода в случае раствора ZnTPP в зависимости от растворителя

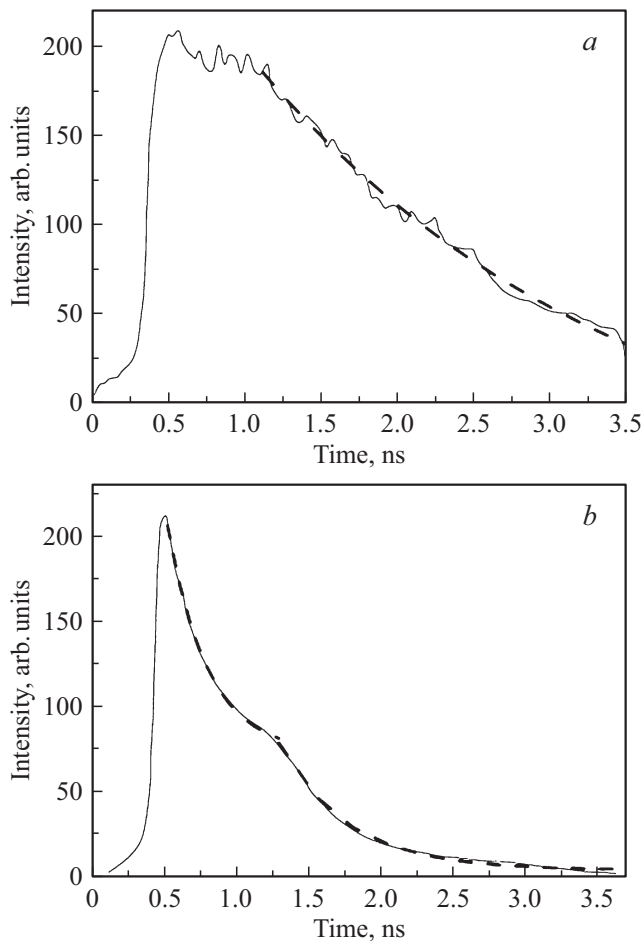


Рис. 3. Кинетика излучения раствора ZnTPP (a) и тонкой пленки (b) при возбуждении на длине волны 560 нм импульсом длительностью 30 пс. Сплошная линия — эксперимент, штриховая — аппроксимация экспоненциальной функцией.

составляет ~ 2 нс, в то время как при формировании ковалентно связанного димера ZnTPP–H₂TPP это время уменьшается до 120 пс. Уменьшение на порядок постоянной времени ФЛ тонкопленочных образцов также отвечает представлениям об упорядоченной (в основе своей димерной) структуре пленок.

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что для структурно-совершенных пленок ZnTPP, полученных в квазиравновесных условиях, вид спектра ФЛ в основном соответствует упорядоченным агрегатам — нековалентно связанным димерам ZnTPP (или, возможно, более сложным упорядоченным структурам). При этом нам удастся при нашем методе напыления получить полностью упорядоченную структуру не только в монослоях, но и в толстых пленках, толщиной ~ 500 нм, в которой излучение мономеров ZnTPP, в отличие от аморфных пленок, практически отсутствует. Можно предположить, что в полученных нами спектрах ФЛ основная, смещенная к красную сторону, линия излучения, соответ-

ствующая электронному переходу $Q(0,0)$, на 626 нм отвечает структуре димера, а слабая линия с более сильным красным смещением на 636 нм — более сложным упорядоченным структурам. Соответствующие линии электронно-колебательного (вибронного) перехода имеют сложную форму, часть линий в которой отвечает колебательному спектру молекулы ZnTPP.

4. Квантово-химические расчеты

Для объяснения результатов были проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности для свободных молекул ZnTPP и димеров (ZnTPP)₂. Решение электронной задачи и оптимизация геометрии выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [26–28] с использованием спин-неограниченного метода MO LCAO SCF из пакета квантово-химических программ GAUSSIAN 03 [29]. Расчеты спектра электронных возбуждений (экситонного спектра) выполнены в рамках метода зависящей от времени теории функционала плотности (TD DFT). Для всех атомов использовались базисные наборы гауссовых функций 6-311G(d) с поляризующей *d*-функцией.

Были рассчитаны оптимизированная геометрия молекул и комплексов, энергии уровней HOMO и LUMO для компонент и молекулярного комплекса, энергия связи комплекса и другие параметры. В табл. 2 приведены расчетные данные полной энергии димера E_{tot} для двух геометрий нековалентных димеров (ZnTPP)₂ и сравнение с данными для мономера. Основное состояние мономера ZnTPP с симметрией D_{4h} имеет значение зазора HOMO–LUMO 2.87 эВ и полную энергию, на ~ 29 мэВ меньше по сравнению с мономером более низкой симметрии D_{2d} . Выигрыш в энергии при формировании димера рассчитывается по сравнению с основным состоянием ZnTPP. Рассмотрено две геометрии димера с разной симметрией, $C_{2h}(^1A_g)$ и $C_i(^1A_g)$. Выигрыш в энергии при формировании димеров E_{form} рассчитывается по формуле

$$E_{\text{form}} = 2E(\text{ZnTPP}) - E(\text{ZnTPP})_2.$$

Образование димеров обоих типов является энергетически выгодным, больший выигрыш в энергии достигается при формировании димера с симметрией C_i . Разница между энергиями формирования димеров двух различных симметрий близка к экспериментально измеренной разнице между полиморфными кристаллическими модификациями ZnTPP [22] в пересчете на одну молекулу. На рис. 4 представлена оптимизированная структура, соответствующая димеру C_i с минимальной энергией. Сдвиг атома цинка по диагонали в направлении фенильной группы составляет 5.30 Å, расстояние между плоскостями ZnTPP — 5.10 Å. Выигрыш в энергии при образовании такого нековалентно связанного димера по сравнению с двумя свободными мономерами составляет

Таблица 2. Расчетные данные для двух оптимизированных геометрий нековалентных димеров $(\text{ZnTPP})_2$ и сравнение с данными для мономера

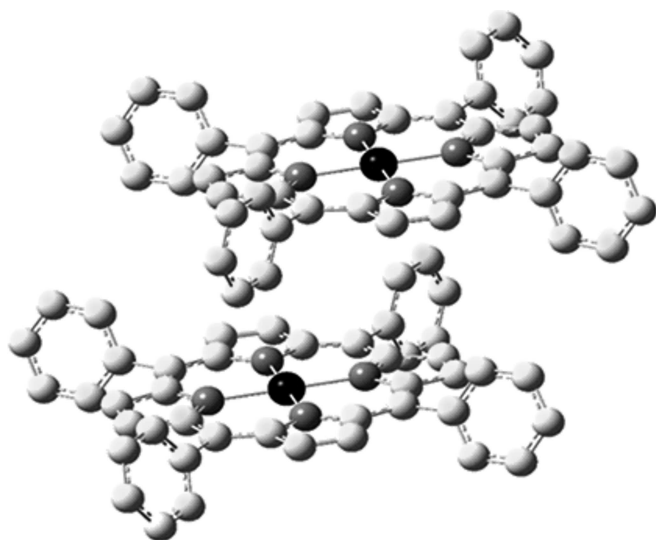
Базисный набор функций	Симметрия димера	E_{tot} а.у.*	$E(C_{2h})-E(C_i)$ мэВ	E_{form} , мэВ	НОМО–LUMO, эВ	$2E(\text{ZZnTPP})$, а.у.
6-311G(d)	$C_i(^1A_g)$	-7384.71025	108	204	2.832	-7384.70276
	$C_{2h}(^1A_g)$	-7384.70628		96	2.795	

Примечаниею *а.у. = 27.212 эВ — атомная единица энергии.

204 мэВ, что является существенной величиной для молекулярных комплексов и доказывает возможность образования димеров в условиях, приближенных к равновесным, а также их стабильность при комнатной температуре. Зазор НОМО–LUMO в димере по сравнению с мономером уменьшается на 40 мэВ. Учитывая, что димер построен из двух параллельных квазиплоских макроциклов, обладающих большими квадрупольными моментами ($Q_{ij} \approx 250 \text{ Debye} \cdot \text{Å}$, $Q_{ij} = 0$ при $i \neq j$), следует ожидать заметного вклада в выигрыш в энергии электростатического квадруполь-квадрупольного взаимодействия.

В табл. 3 приведены результаты расчета энергий первых трех возбужденных состояний (синглетных и триплетных) для мономера ZnTPP. Для триплетных переходов не указана сила осциллятора, так как соответствующее теории расчетное значение из-за интеркомбинационного запрета равно 0.

Значения энергий первого возбужденного состояния с точностью $\sim 7\%$ совпадает с экспериментальными данными для мономера, т.е. завышены на величину ~ 150 мэВ, что характерно для метода TD DFT, использующего гибридный функционал [30]. Значения второго возбужденного состояния, для которого расчетная ин-

**Рис. 4.** Оптимизированная структура димера $(\text{ZnTPP})_2$, соответствующая димеру с минимальной энергией (симметрия C_i) по данным квантово-химических расчетов.**Таблица 3.** Результаты расчета методом TDDFT энергий первых трех возбужденных состояний (синглетных и триплетных) для мономера ZnTPP

Синглет			Триплет	
Симметрия	Энергия, эВ	Сила осциллятора	Симметрия	Энергия, эВ,
B1, B2	2.294	0.0056	B2	1.657
B1, B2	3.219	1.1615	B2, B1	2.014
B1, B2	3.369	0.1206	A2	3.131

тенсивность выше на три порядка, хорошо совпадает с полосой Core поглощения. Сравнение электронного спектра возбужденных состояний димера $(\text{ZnTPP})_2$ и мономера проведено с базисным набором волновых функций B3LYP/6-31G(d). Расчет показал, что при образовании димера снижение симметрии приводит к снятию вырождения и расщеплению дважды вырожденного первого возбужденного состояния на незначительную величину (2 мэВ). Также в расчетном спектре появляется большое число слабых линий с силой осциллятора, близкой к 0, в диапазоне между зонами Q и B (2.3–3.2 эВ), что объясняет появление „хвоста“ полосы Core в спектрах поглощения пленок. Однако в рамках данного метода расчета спектра возбужденных состояний не удалось получить экспериментально наблюдаемого уменьшения энергии первого возбужденного состояния.

5. Заключение

Таким образом, в работе впервые на основе комплексного анализа структуры, спектров поглощения и люминесценции, кинетики фотолюминесценции, квантово-химических расчетов были изучены характеристики структурно-совершенных кристаллических пленок ZnTPP, полученных в квазиравновесных условиях, и проведено сравнение их свойств со свойствами растворов ZnTPP в толуоле. Обнаруженное красное смещение спектров излучения пленок на 0.15 эВ по сравнению с раствором позволило на основе анализа литературных данных и расчетов объяснить изменение свойств твердотельной фазы по сравнению с мономером ZnTPP образованием в квазиравновесных условиях упорядочен-

ной структуры тонкой пленки на основе димеризации (и, возможно, более сложного упорядочения) планарных молекул порфиринов. Впервые зафиксирована фосфоресценция твердотельной фазы ZnTPP при комнатной температуре на длине волны 745 нм. Рассчитаны оптимальная геометрия, энергия основного состояния и энергетический спектр молекулы ZnTPP и димеризованного состояния (ZnTPP)₂. Выигрыш в энергии при образовании димера с симметрией C_i по сравнению с двумя отдельными молекулами составляет 0.23 эВ на димер, при этом зазор HOMO–LUMO для димера уменьшается на 70 мэВ. Показано, что время излучательной эмиссии в упорядоченной твердой фазе уменьшается примерно на порядок по сравнению с раствором в толуоле и составляет 277 пс, что характерно для J-агрегатов порфиринов.

Список литературы

- [1] A. Suzuki, K. Nishimura, T. Oku. *Electronics*, **3** (1), 112 (2014).
- [2] M. Jurow, A.E. Schuckman, J.D. Batteas, C.M. Drain. *Coord. Chem. Rev.*, **254** (19), 2297 (2010).
- [3] C. Trinh, M.T. Whited, A. Steiner, C.J. Tassone, M.F. Toney, M.E. Thompson. *Chem. Mater.*, **24** (13), 2583 (2012).
- [4] M.G. Walter, A.B. Rudine, C.C. Wamser. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **14** (09), 759 (2010).
- [5] М.А. Елистратова, И.Б. Захарова, Н.М. Романов, В.Ю. Паневин, О.Е. Квятковский. *ФТП*, **50** (9), 1213 (2016).
- [6] J.G. Woller, J.K. Hannestad, B. Albinsson. *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (7), 2759 (2013).
- [7] N. Aratani, D. Kim, A. Osuka. *Acc. Chem. Res.*, **42** (12), 1922 (2009).
- [8] C. Trinh, M.T. Whited, A. Steiner, C.J. Tassone, M.F. Toney, M.E. Thompson. *Chem. Mater.*, **24** (13), 2583 (2012).
- [9] H.M. Zeyada, M.M. Makhlof, M.A. Ali. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**(2), 022601 (2016).
- [10] V.V. Apanasovich, E.G. Novikov, N.N. Yatskov, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, A. Van Hoek. *J. Appl. Spectrosc.*, **66** (4), 613 (1999).
- [11] G. Sedghi, V.M. Garcia-Suarez, L.J. Esdaile, H.L. Anderson, C.J. Lambert, S. Martin, J.E. Macdonald. *Nature Nanotechnol.*, **6** (8), 517 (2011).
- [12] C.K. Yong, P. Parkinson, D.V. Kondratuk, W.H. Chen, A. Stannard, A. Summerfield, L.M. Herz. *Chem. Sci.*, **6** (1), 181 (2015).
- [13] C.J. Medforth, Z. Wang, K.E. Martin, Y. Song, J.L. Jacobsen, J.A. Shelnutt. *Chem. Commun.*, **47**, 7261 (2009).
- [14] H.L. Anderson. *Inorg. Chem.*, **33** (5), 972 (1994).
- [15] F.V. Camargo, H.L. Anderson, S.R. Meech, I.A. Heisler. *J. Phys. Chem. B*, **119** (46), 14660 (2015).
- [16] Y. Li, W.W. Han, M.X. Liao. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **25** (12), 2493 (2009).
- [17] X.L. Zhang, J.W. Jiang, Y.T. Liu, S.T. Lou, C.L. Gao, Q.Y. Jin. *Sci. Rep.*, **6**, 22756 (2016).
- [18] M.S. Liao, S. Scheiner. *J. Chem. Phys.*, **117** (1), 205 (2002).
- [19] M.P. Balanay, D.H. Kim. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (33), 5121 (2008).
- [20] A. Irfan, N. Hina, A.G. Al-Sehemi, A.M. Asiri. *J. Mol. Model.*, **18** (9), 4199 (2012).
- [21] C. Trinh, M.T. Whited, A. Steiner, C.J. Tassone, M.F. Toney, M.E. Thompson. *Chem. Mater.*, **24** (13), 2583 (2012).
- [22] Г.Л. Перлович. Автореф. докт. дис. (Иваново, 2001).
- [23] R.T. Kuznetsova, E.G. Ermolina, R.M. Gadirov, G.V. Mayer, N.N. Semenishin, N.V. Rusakova, Y.V. Korovin. *High Energ. Chem.*, **44** (2), 134 (2010).
- [24] Н.С. Ениколопян, *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* (М., Наука, 1987).
- [25] R.L. Brookfield, H. Ellul, A. Harriman, G. Porter. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **2**, **82** (2), 219 (1986).
- [26] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** (7), 5648 (1993).
- [27] A.D. Becke. *Phys. Rev. A*, **38** (6), 3098 (1988).
- [28] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [29] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. *Computer code GAUSSIAN 03, revision B.05* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003).
- [30] P. Elliott, F. Furche, K. Burke. *Rev. Comput. Chem.*, **26**, 91 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Features of the electronic structure of ZnTPP aggregated forms from optical measurements and quantum chemical calculations

I.B. Zakharova¹, M.A. Elistratova², N.M. Romanov^{1,3}, O.E. Kvyatkovskij^{1,2}

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

² Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

³ Lappeenranta University of Technology, 53850 Lappeenranta Finland

Abstract Films of pristine ZnTPP, complexes and composites based on it are promising materials for organic photonics. Porphyrins show a tendency to self-organization, formation of molecular ensembles or aggregates with different structures. Energies of aggregates and ordered structures formation, changes of their electronic structure compared with the free ZnTPP molecule have not been studied enough. A complex study of structures, absorption and photoluminescence spectra, photoluminescence kinetics for thin ZnTPP films, obtained under quasi-equilibrium conditions in vacuum, was carried out for the first time. It was shown that changes of absorption spectra, red-shifts of films luminescence spectra in comparison with solution of ZnTPP in toluene are explained by the formation, under conditions close to equilibrium, of the ordered structure of a thin film based on the planar porphyrin molecules dimerization. The optimal geometry, ground state energy and the energy spectrum of the (ZnTPP)₂ dimerized state were calculated by the DFT and TDDFT methods. The energy difference in the formation of a dimer with symmetry C_i compared to two separate molecules is 0.23 eV per dimer. The HOMO–LUMO gap for the dimer decreased by 70 meV compared to ZnTPP monomer. The emission time of ordered solid phase decreased by an order of magnitude compared with the ZnTPP toluene solution and was 277 ps, which is characteristic of J-aggregates of porphyrins.