

## ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРІВ І АГРЕГАЦІЇ МОЛЕКУЛ ВАНАДИЛ ФТАЛОЦИАНИНА У ДВОХКОМПОНЕНТНИХ РОЗЧИНАХ

**Ю. П. Пирятинський, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник**

**Інститут фізики НАН України**

*E-mail:* [yupiryat@iop.kiev.ua](mailto:yupiryat@iop.kiev.ua)

**Є. О. Антипов, кандидат технічних наук, доцент**

*E-mail:* [ievgeniy.antypov@nubip.edu.ua](mailto:ievgeniy.antypov@nubip.edu.ua)

**С. Є. Тарасенко, кандидат технічних наук, доцент**

*E-mail:* [tarasenko@nubip.edu.ua](mailto:tarasenko@nubip.edu.ua)

**О. В. Яцун, кандидат фізико-математичних наук, асистент**

**Національний університет біоресурсів і природокористування України**

*E-mail:* [yatsun.o@nubip.edu.ua](mailto:yatsun.o@nubip.edu.ua)

**Анотація.** Запропоновано і відтворено підхід для формування наночасток органічного напівпровідника донорного типу в суміші полярного і неполярного розчинників. Відомо, що металічні комплекси молекул фталоціаніну широко застосовуються в шарових фотовольтаїчних перетворювачах сонячного світла в якості органічного напівпровідника донорного типу. У роботі досліджувались електронні спектри ванадил фталоціанінового VOPc барвника в розведеному і концентрованому розчині, а також у полярному і неполярному розчинниках. У розведеному неполярному розчиннику молекули барвника перебувають у стані мономера, разом з тим, зростання концентрації барвника призводить до появи димерних формацій. Виявлено, що використання змішаного розчинника кислота-вода є дієвим способом контролю агрегації молекул барвника. Головні чинники впливу на асоціацію молекул VOPc – це величина водної компоненти в суміші розчинника і час 'вирощування' нанокристалів.

У концентрованих полярних розчинах молекула барвника перебуває в стані монокатіона сольватованого молекулами розчинника і не здатна до взаємодії із іншими молекулами барвника. У цьому випадку, розчин має суто мономолекулярний спектр поглинання. При додаванні води стає можливою міжмолекулярна взаємодія за рахунок руйнування сольватної оболонки навколо молекули барвника. Також відбувається асоціація органічних молекул. У нашому випадку, це призводить до появи в спектрі поглинання широкої смуги із максимумом при 980 нм. Застосовуючи суміш кислота-вода та змінюючи концентрацію води у ній, можемо контролювати процес агрегації молекул барвника, а також кількість молекул в агрегаті. Так,

*появу у спектрі поглинання смуг при 775 і 690 нм можливо пов'язати із формуванням сендвіч-подібних димерів (H-димерів). Із зростанням концентрації води формуються більші агрегати молекул барвника. При високій концентрації води в суміші можуть "вирости" монокристали мікронного масштабу. У спектрах поглинання процес "росту" можливо спостерігати завдяки появі смуги при 980 нм із наступним зростанням її інтенсивності, довгохвильового зсуву і розширення. Описані результати – це базовий підхід для вирощування нанокристалів органічних напівпровідників контрольованого розміру.*

**Ключові слова:** *нанокристали, підсилення електронних властивостей органічних молекул, агрегація молекул, самоорганізація молекул*

**Актуальність.** Впорядковані молекулярні частинки нанометрових розмірів цікаві з точки зору прогресу у галузі дослідження оптичної електроніки загалом та фотовольтаїки зокрема. З одного боку цим наночастинкам властива кристалічна впорядкованість, а з іншого – їх обмежений розмір (кілька десятків або сотень нанометрів) призводить до нових властивостей, що відмінні від поведінки окремої молекули або об'ємного кристала. У процесі свого синтезу та у подальших технологічних процесах нанокристали можуть бути дисперговані в матрицю задля розробки високотехнологічних нелінійних середовищ для застосунку в галузях оптичної електроніки, перетворення енергії світла в струм та інших. Вивчення проблем молекулярної агрегації також цікаве саме по собі, бо її розуміння розкриває фундаментальні принципи організації молекулярних систем та перетворення енергії світла в прямому та зворотному напрямках у таких системах.

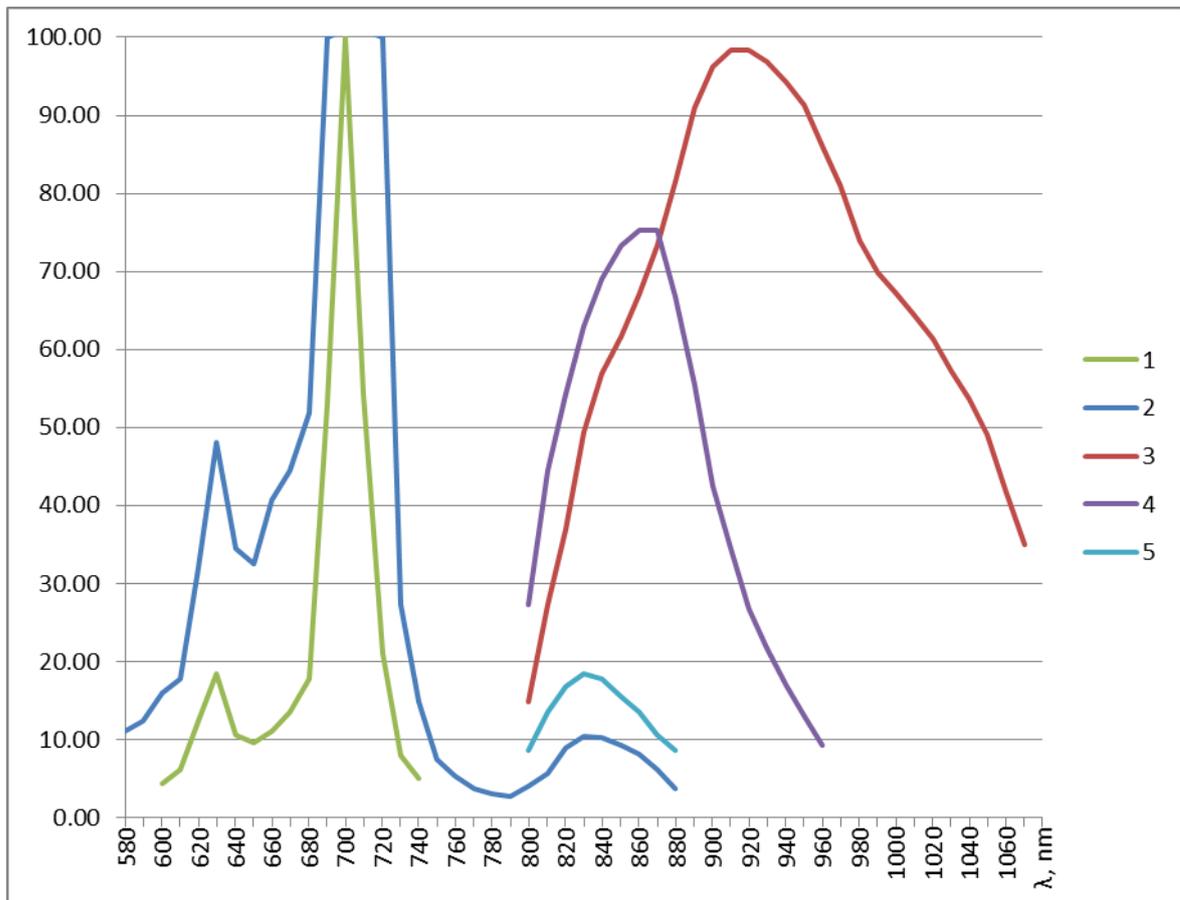
**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Низка робіт, зокрема [1], присвячена дослідженню композитів, у склад яких сходять наночастинки органічних або неорганічних напівпровідників у полімерній матриці. Разом з тим, процес вирощування агрегатів органічних барвників нано-масштабу не вивчався з точки зору контролю над цим процесом.

**Мета дослідження** – вивчення контрольованої агрегації, зокрема, асоціації органічного барвника під назвою ванадил фталоціанін (VOPc) у неоднорідному двокомпонентному розчині кислота-вода з огляду на можливість контролю над цим процесом через загальну полярність матриці розчинника. Як об'єкт досліджень було

вибрано саме VOPc через його високу здатності до агрегації, а також завдяки його розвинутим властивостям як органічного напівпровідника донорного типу.

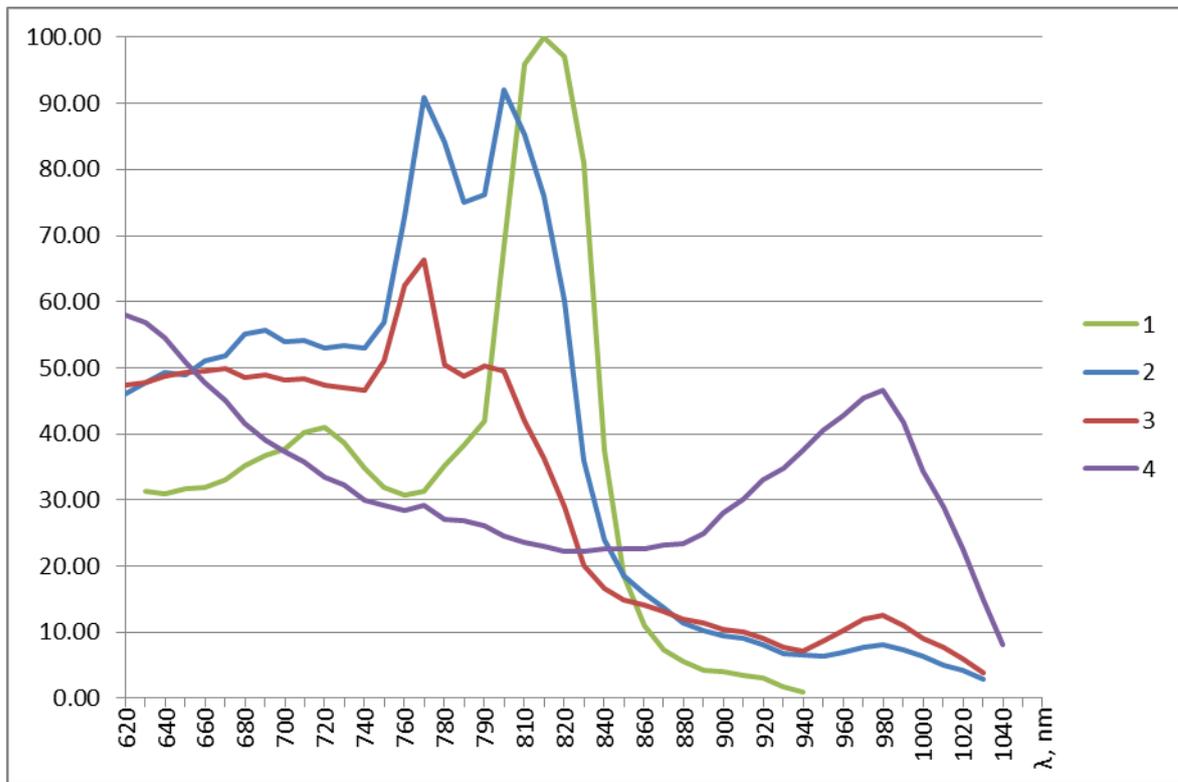
**Матеріали та методи дослідження.** Вивчались спектри поглинання VOPc у хлороформі, діоксані та сірчаній кислоті при різних концентраціях барвника. Спектри реєструвались спектрофотометром МДР-4 при кімнатній температурі. Для приготування розчинів використовувався повністю диспергований порошок VOPc. Початкова концентрація VOPc у хлороформі та діоксані сягала значення біля  $c = 1$  г/дм<sup>3</sup>. Завдяки низькій розчинності VOPc в органічних розчинах, через певний час після приготування розчину спостерігалось випадання барвника в осад. Молекулярні розчини VOPc можливо приготувати шляхом тривалого відстоювання суміші розчинник-барвник та багатократного додаткового розчинення відстояного розчину.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Коли концентрація VOPc у розчині мала (так звані, молекулярні розчини, тому що барвник перебуває в ньому у вигляді окремих молекул) у спектрах поглинання таких розчинів у хлороформі спостерігаємо дві смуги у межах Q ділянки поглинання (рис. 1, крива 1). Можливо припустити, що інтенсивна смуга при 700 нм відповідає суто електронному внутрішньо-молекулярному переходу  $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ , в той час як пік при 625 нм відтворює його коливальне повторення. Для молекулярних розчинів VOPc у діоксані спектр поглинання подібний, але зсунутий на 5 нм у короткохвильову ділянку спектра.



**Рис. 1. Спектри поглинання розведених ( $c_1 = 10^{-3}$  грам/дм<sup>3</sup>) розчинів VOPc (крива 1) та концентрованих ( $c_2 = 4 \cdot 10^{-1}$  грам/дм<sup>3</sup>) (крива 2) розчинів у хлороформі. Криві 3 – 5 - спектри поглинання концентрованого розчину записані по мірі випадання VOPc в осад:  $c_3 = 1$  г/дм<sup>3</sup> (крива 3),  $c_4$  – проміжне значення концентрації між  $c_3$  і  $c_5$  (крива 4),  $c_5 = 4 \cdot 10^{-1}$  г/дм<sup>3</sup> (крива 5). Спектри 4 і 5 нормовані по максимуму спектра 3.**

Із переходом від розведених до більш концентрованих розчинів завдяки силам міжмолекулярної взаємодії молекули VOPc починають асоціюватись. Тому у спектрі поглинання VOPc у хлороформі з'являються нові смуги: спочатку на 665 і 740 нм, а потім при 590 і 835 нм (рис. 1, крива 2). Смуги при 665 і 740 нм можна пов'язати із формуванням у розчині димерів молекул барвника. За [2] за поглинання на смузі при 835 нм відповідають асоціати молекул барвника, що містять 4 або 5 молекул VOPc. У спектрах поглинання така смуга з'являється при концентраціях VOPc близьких до  $4 \cdot 10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>. Із зростанням концентрації VOPc, смуга при 835 нм стає ширшою і її максимум зміщується у довгохвильову ділянку до 865 нм. Очевидно, ця нова смуга пов'язана із формуванням більших асоціатів, що містять 6 або більше молекул VOPc.



**Рис. 2. Спектри поглинання розчинів VOPc у концентрований сірчаній кислоті (крива 1) та у кислоті розчиненій водою у різних пропорціях: 90 %  $H_2SO_4$  (крива 2), 50 % (крива 3), 10 % (крива 4).**

Іонну форму металічного фталоціаніну (MPC) можливо одержати шляхом кислотної іонізації і протонування. На рис. 2 наведено спектри поглинання розчинів VOPc у сірчаній кислоті: концентрований (крива 1) та розчиненій водою в кількох пропорціях (криві 2-4). Спектр поглинання VOPc у концентрований  $H_2SO_4$  подібний за своєю структурою до такого спектра в хлороформі, але зсунутий у довгохвильову сторону на приблизно 110 нм. Такий факт доводить, що симетрія  $D_{4h}$  молекули VOPc у сірчаній кислоті зберігається. У спектрі іонної форми молекули спостерігається інтенсивна смуга при 821 нм, яку можливо пов'язати із суто електронним переходом. Смуга меншої інтенсивності із максимумом біля 725 нм вірогідно зумовлена коливальним повторенням попередньої.

Структура спектра 1 змінюється із розчиненням кислоти водою. При низькій концентрації води (90 %  $H_2SO_4$ ) (рис. 2, крива 2), відносна інтенсивність смуг при 821 і 725 нм зменшується, також вони зсуваються у короткохвильовий бік приблизно  $200\text{ см}^{-1}$ . Із високоенергетичного боку від них, виникають нові смуги при 775 і 690 нм, у той час як зі сторони низьких енергій спостерігаємо широкую,

безструктурну смугу при 980 нм. Відносна інтенсивність нових смуг при 775 і 690 нм та смуги при 980 нм наростає із подальшим зростанням концентрації води (крива 3, 50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Врешті, при високій концентрації води у спектрі поглинання залишається лише довгохвильова смуга при 980 нм (крива 4).

Відомо [3-5], що у високополярних розчинниках (із діелектричною постійною  $\epsilon > 40$ ), також і в концентрованій сірчаній кислоті, молекули МРС перебувають у стані монокатіона  $\text{MPC}^+$  сольватованого молекулами  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Протонування  $\text{VOPc}$  відбувається не в центрі молекули, а з її краю, за рахунок приєднання протона від кислоти до мостового атома азоту. У [4-7] встановлено, що у усі атоми азоту приймають участь у цьому процесі, однак ступінь протонування кожного такого атома змінюється в часі. Тобто, один із атомів азоту протонується цілком, у той час як три інші утворюють слабкі водневі зв'язки із  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (див. рис. 3). Отже, молекула  $\text{VOPc}$  взаємодіє із концентрованою сірчаною кислотою у формі монокатіона розчинника.

VOPc

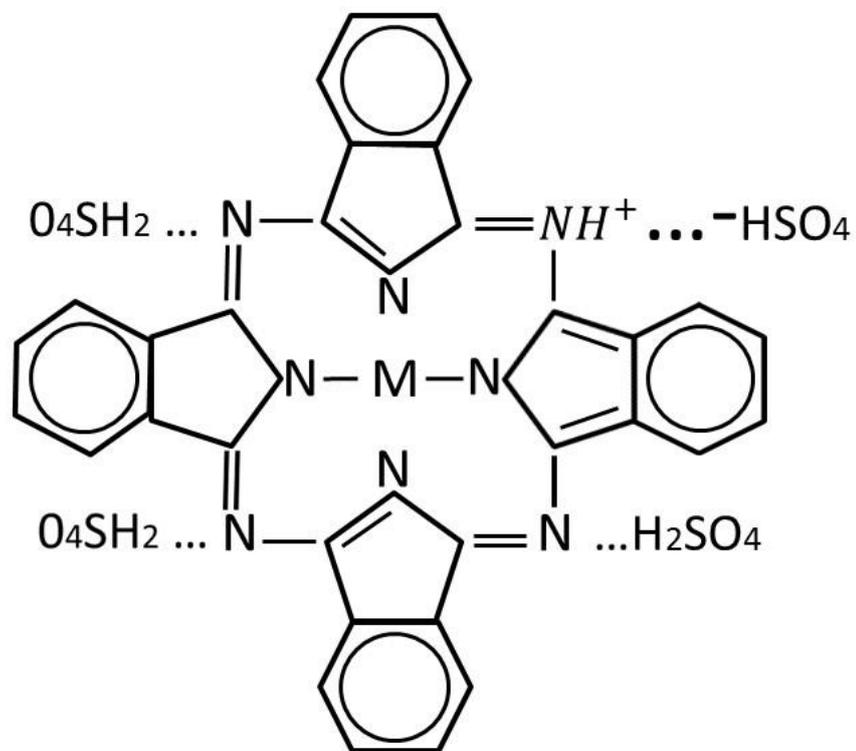


Рис. 3. Модель монокатіона  $\text{VOPc}^+$  у сольватній оболонці  $\text{H}_2\text{SO}_4$

У фталоціаніновому макроциклі поляризація електронної оболонки зростає завдяки протонуванню і сольватації, що викликає суттєвий стоксовий зсув спектрів поглинання розчинів VOPc в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 2, крива 1). Додавання води до концентрованої кислоти призводить до зменшення ступеня протонування і сольватації, що може викликати короткохвильовий зсув спектра поглинання (рис. 2, криві 2 і 3). Суттєве розведення H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> супроводжується від'єднанням протона від іона VOPcH<sup>+</sup>, приводячи до руйнування ізолюючої сольватної оболонки та до переходу VOPc у фазу твердого тіла із утворенням асоціатів:



Поява широкої безструктурної смуги при 980 нм у спектрах поглинання барвника VOPc у розчинах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> розведених водою закономірно пов'язати із утворенням кристалічних агрегатів VOPc. Інтенсивність такої смуги зменшується із часом завдяки випаданню асоціатів VOPc в осад.

Смуга з максимумом при 980 нм, а також деякі інші смуги на довгохвильовій ділянці спектра є типовими не лише для концентрованих розчинів VOPc. Такі спектроскопічні переходи спостерігаються також для плівок Ленгмюра-Блоджет (ЛБ) заміщеного амфіфільного VOPc. Важливо, що така смуга з'являється лише у спектрах ЛБ плівок Y-типу, де має місце міжшарова взаємодія молекул барвника [8]. Додатково зауважимо, що смуга при 980 нм виникає в спектрах плівок, одержаних напиленням на "гарячу" підкладку і такій технології напилення властиве саме кристалічне впорядкування молекул [9, 10]. Із рис. 2, крива 4 видно, що найбільшим асоціатам VOPc властиве суттєве кристалічне розщеплення. Саме на цих смугах спостерігалось збудження гігантської поляризованості (600 Å<sup>3</sup> та 18500 Å<sup>3</sup> для низько- та високо-енергетичної компонент, відповідно) у випадку кристалічних плівок VOPc напилених на гарячу підкладку [9]. Така поведінка є типовою для молекулярних агрегатів і зумовлена підсиленням нелінійних властивостей завдяки колективній взаємодії асоційованих молекул.

**Висновки і перспективи.** Наведені вище властивості VOPc вірогідно є типовими для органічних барвників. У концентрованих високополярних розчинниках молекула барвника перебуває у стані моно-катиона сольватованого

молекулами розчинника та не здатна взаємодіяти із іншими молекулами барвника. У цьому випадку спостерігаємо лише мономолекулярний спектр поглинання розчину. Із додаванням води стає можливою взаємодія молекул барвника завдяки руйнуванню сольватної оболонки та можливості асоціації органічних молекул. У нашому випадку, це призводить до появи у спектрі поглинання широкої смуги при 980 нм. Використовуючи суміш кислота-вода та підбираючи концентрацію води, одержуємо можливість контролювати процес агрегації барвника та задавати кількість молекул в агрегаті. Так, на рис. 3 (крива 2) спостерігаємо появу смуг поглинання при 775 і 690 нм, які можна пов'язати із утворенням сендвіч-подібних димерів (H-димерів). При зростанні концентрації води формуються більші агрегати барвника. А при високому вмісті води у розчині, можуть "вирости" монокристали мікронного масштабу. Процес такого "зростання" можна спостерігати на спектрах поглинання як появу смуги при 980 нм, подальше зростання її інтенсивності та довгохвильовий зсув та розширення такої смуги.

На рис.1 (криві 3-5) показано, що відбудеться із такими монокристалами VOPc, коли залишити їх без жодного зовнішнього впливу у низько-полярному розчиннику. У спектрах поглинання початкового концентрованого розчину VOPc ( $c = 1$  грам/дм<sup>3</sup>) у хлороформі ми побачимо зміни у часі – в процесі випадання VOPc в осад. Найсуттєвіші зміни будемо спостерігати у довгохвильовій ділянці спектра. По-перше, зауважимо інтенсивні смуги при 920 і 990 нм (крива 3), які можливо пов'язати із присутністю початкових кристалічних агрегатів VOPc у розчині. З короткохвильового боку спектра, спостерігаємо широку, безструктурну смугу з максимумом біля 600 нм. Із випаданням VOPc в осад, потужні смуги при 920 і 990 нм втрачають свою інтенсивність, натомість, починають домінувати смуги при 865, 835 і 665 нм (криві 4 і 5) пов'язані із асоціатами, що містять 4-6 молекул [2]. На наш погляд, розглянута у роботі чинна спектральна поведінка чітко доводить можливість природної сепарації агрегатів VOPc за своїми розмірами і масою та пропонує підхід для вирощування і відбору агрегатів органічних молекул за такими кількісними характеристиками, котрі, в свою чергу, зумовлюють оптико-електронні властивості агрегатів.

### References

1. Akimov I.A., Denisyuk I.Yu., Meshkov A.I. *Optika i Spectr* (1994), 77, 954-962.
2. Vilken A.E., Grekhov V.V., Murashov A.A., Titarenko S.V. (1992). *Latv. Zh. Fiz. i Techn. Naur.*, 3, 72-83.
3. Solovyov K.N., Gladkov L.L., Starukhin A.S., Shkirman S.F. (1985). *Spectroscopy of Porphyrines: Vibrational Stats.* Nauka i Tekhnika, Minsk, 264.
4. Askarov K.A., Berezin B.D., Evstigneeva R.P. (1985). *Porphyrines: Structure, Properties, Synthesis.* Nauka, 188.
5. Berezin B.D., Enikolopyan N.S. (1988). *Metal Porphyrines.* Nauka, 164.
6. Sviridov A.N., Terenin A.N. (1961). *Optika i Spectr.* 11, 325-338.
7. Vinogradsky A.G., Sviridov A.N. (1982). *Teor. i Eksper. Khim.*, 18, 118-131.
8. Piryatinsky Yu.P., Yatsun O.V. (1994). *Zh. Prikl. Spekr.*, 61(1-2), 19-27.
9. Huang T.H. (1987). *J. Phys. Soc. Japan*, 56, 1213-1224.
10. Bashkirov S.S., Volkov L.S., Parfyonov V.V. (1977). *Optika i Spekr.*, 42, 575-587.

## INVESTIGATION OF SPECTRA AND OF AGGREGATION OF VANADIUM PHTHALOCYANINE MOLECULES IN TWO-COMPONENT SOLUTIONS

*Yu. Piryatinskii, I. Antypov, S. Tarasenko, O. Yatsun*

**Abstract.** *It was studied the electronic spectra of vanadium phtalocyanine dye molecules in diluted and concentrated solutions as well as in low- and high-polarity solvents. In diluted low-polarity solvent VOPc molecules exist in monomer state, whereas dye molecules concentration increase leads to appear of dimer formation. It was shown that using of mixed acid-water solvent is an effective approach to controlled aggregation of dye molecules. Main parameters of the influence on VOPc aggregation are concentration of water ingredient and associates "growth" time.*

*In a concentrated high-polarity solvent, the dye molecule is in the form of a monocation solvated by solvent molecules and unable to interact with other dye ones. In this case, it is just the monomolecular absorbance spectrum that is characteristic for the solution. As water is added, the dye molecular interaction becomes possible due to the solvatic shell destruction, and association of organic molecules occurs. In our case, this results in the appearance of a broad 980 nm band in the absorbance spectrum. Using acid-water mixtures and varying the water concentration therein, the dye aggregation process can be controlled as well as the number of molecules in an aggregate. So the appearance of absorbance bands at 775 and 690 nm is observed which can be attributed to the formation of sandwich-type dimers (H-dimers). As the water concentration increases, large dye aggregates are formed. At high water concentrations, micro-scale single crystals may grow. The "growth" process can be observed in absorbance spectra as the appearance of the 980 nm band and its further intensity increase, long-wavelength shift and broadening. Above features demonstrate an approach to size-controlled preparation of dye molecules aggregates in polar – non-polar solutions mixture for farther use in photovoltaic and sensors applications.*

**Key words:** *nano-size organic dye crystals, association of dye molecules, enhancement of electronic properties of aggregated dye molecules, self-assembling of molecules*