

# Оптические свойства, электронная структура и колебательный спектр тонких пленок C<sub>60</sub>-TRP

© И.Б. Захарова, О.Е. Квятковский\*, Е.Г. Доненко, Ю.Ф. Бирюлин\*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: Zakharova@rphf.spbstu.ru

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2008 г.)

Впервые получены тонкие пленки молекулярного комплекса фуллерена–мезотетрафенилпорфирина C<sub>60</sub>-TRP, являющегося перспективным материалом для создания устройств молекулярной фотоники. Измерены спектральные зависимости пропускания тонких пленок в видимом и ИК-диапазонах, а также спектральные зависимости фотолюминесценции. Обнаружена полоса дополнительного поглощения с энергией 1.70 eV, отвечающая межмолекулярному переносу фотовозбужденных электронов. Проведены *ab initio* квантово-механические расчеты оптимизированной геометрии и электронных спектров тетрафенилпорфирина TRP и комплекса C<sub>60</sub>-TRP, на основе которых объяснены результаты оптической спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-02-17799 и частично грант № 06-02-17305).

PACS: 78.30.Na, 78.55.Kz, 78.66.Tr, 78.20.Bh

## 1. Введение

Одним из перспективных материалов для органических электронно-оптических устройств, в частности фотопреобразователей солнечной энергии, являются донорно-акцепторные комплексы фуллеренов с органическими донорами [1–3]. В структурах такого типа возможен фотоиндуцированный перенос электронной плотности с донора на акцептор, приводящий к образованию пространственно разделенных зарядов с большим временем жизни. Особый интерес вызывают структуры на основе фуллеренов и различных порфиринов, в которых фуллерен выступает как акцептор, а порфирин проявляет донорные свойства и обладает сильным поглощением в видимой и УФ-областях спектра. Такие структуры могут использоваться для создания органических солнечных элементов с высоким внутренним квантовым выходом [4–6], а также других управляемых светом молекулярных устройств, например молекулярных переключателей [7]. В последние годы интенсивные исследования материалов для органических фотоприемников происходят в двух основных направлениях.

Первое направление, начиная с работы [8], связано с синтезом новых фуллереновых ковалентно-связанных производных — диад и триад — для реализации систем искусственного фотосинтеза [9–13]. К настоящему времени синтезировано множество диад фуллерена C<sub>60</sub> с такими донорами, как порфирины, хлорины, политиофены, ферроцен, однако изучаются в основном свойства растворов этих соединений, реже — кристаллов, полученных испарением растворителя [14–16]. Возможная приборная реализация солнечных элементов на основе таких соединений связана с задачей формирования нескольких ориентированных последовательных

монослоев на подложках, в основном методом Лэнгмюра–Блоджетта [17]. При этом из-за малой толщины пленки общая эффективность конвертации солнечного излучения весьма невысока и составляет несколько процентов. Для повышения эффективности этого направления используют сложные кластерные и дендритные структуры на наноструктурированных подложках из золота, диоксида олова SnO<sub>2</sub> или оксида индия–олова ИТО, с использованием самоорганизации [6,18,19], однако эти технологии трудны для промышленной реализации. Методом молекулярно-лучевой эпитаксии на Si показана возможность формирования нековалентно-связанного упорядоченного монослоя из пар молекул C<sub>70</sub> и металлопорфирина [20]. Создание такого молекулярного планарного гетероперехода приводит к эффективному разделению заряда, однако общая эффективность преобразования солнечного излучения в одном монослое остается по-прежнему низкой.

Другое направление в создании органических солнечных элементов связано с формированием молекулярных объемных гетеропереходов на основе композитов из фуллеренов и сопряженных полимеров либо низкомолекулярных молекул, обладающих донорными свойствами [1,2,4]. При этом увеличение площади границы раздела фаз приводит к возрастанию внутреннего квантового выхода до 84% и эффективности преобразования солнечной энергии до 4–5% [21,22]. Преимущества обоих направлений сочетает предложенный в работе [23] новый перспективный подход — создание гибридных структур с внутренним квантовым выходом порядка 0.8 и эффективностью преобразования солнечной энергии 5.3%. В них планарный молекулярный гетеропереход на основе C<sub>60</sub> и фталоцианина меди CuPc сочетается с переходным слоем из смеси акцепторных и донорных молекул.

Разделение заряда при поглощении фотона происходит на каждой донорно-акцепторной паре, при этом общее разделение заряда в фотоэлементе будет достигаться при формировании непрерывных взаимопроникающих сеток из молекул каждого сорта.

В настоящей работе предложен новый материал для молекулярных объемных гетероструктур на основе нековалентно связанных порфиринов-фуллереновых комплексов и описан метод их получения. В работе экспериментально и теоретически (с использованием расчетов *ab initio*) показано существование стабильного комплекса C<sub>60</sub>-TPP, изучены условия формирования тонких пленок C<sub>60</sub>-TPP и возможность самоорганизации при вакуумном напылении в квазиравновесных условиях, исследованы оптические свойства, фотолюминесценция, электронная структура и колебательный спектр комплекса и тонких пленок на его основе.

## 2. Методы получения экспериментальных образцов, методики измерений и *ab initio* расчетов

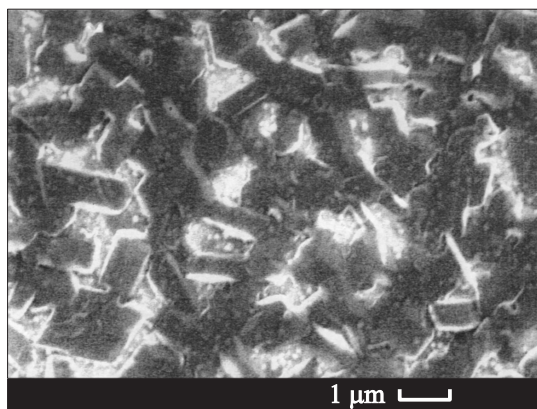
Для формирования пленок в качестве исходной шихты использовался порошок мезотетрафенилпорфирина TPP (химическая формула H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>) фирмы Sigma-Aldrich, фуллерена C<sub>60</sub> (99.98%) и синтезированного нами молекулярного комплекса C<sub>60</sub>-TPP. Приготовление комплекса C<sub>60</sub>-TPP заключалось в испарении растворителя из совместного раствора в молярном отношении 1 : 1 в толуоле с последующим прогреванием твердого осадка при температуре около 180°C для более полного удаления сольватной оболочки с молекул C<sub>60</sub> и TPP. Для получения пленок C<sub>60</sub>, TPP и комплекса C<sub>60</sub>-TPP на подложках Si, CaF<sub>2</sub>, KBr и слюды использовался метод вакуумного термического напыления в квазиравновесных условиях — модифицированный метод горячей стенки. Конструкция испарителя и основные характеристики метода описаны в [24,25]. Основное достоинство данного метода с точки зрения получения пленок сложных молекулярных систем со склонностью к самоорганизации состоит в том, что процесс конденсации пленок происходит из газодинамического потока при низком пересыщении в условиях, близких к равновесным. Интенсивное обменное взаимодействие растущего конденсата и паровой фазы приводит к образованию структур с минимальной свободной энергией. Процесс испарения включает в себя прогрев тигля при  $T = 473$  K в течение 30 min при давлении  $10^{-4}$  Pa для обезгаживания шихты и удаления сольватной оболочки; одновременный прогрев подложек при  $T = 523$  K для дегазации и очистки подложек, остывание подложек до температур конденсации  $T = 473$ – $483$  K. Температура испарителя для различных серий образцов изменялась в диапазоне 523–673 K. Измерения спектральных зависимостей пропускания образцов при температурах 293

и 80 K производились на монохроматоре МДР-23 и спектрофотометре UNICO 2800 в спектральном диапазоне 300–1000 nm. Для измерения ИК-спектров тонких пленок использовался Specord M-80 с точностью определения полос  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  в диапазоне волновых чисел 200–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Спектральные зависимости фотолюминесценции измерялись в стационарном режиме при температурах 293 и 80 K при возбуждении аргоновым лазером на длине волны 488 nm.

Квантово-механические расчеты выполнены для свободных молекул C<sub>60</sub>, TPP и комплекса C<sub>60</sub>-TPP. Расчеты оптимизированной геометрии, электронной структуры, колебательного спектра и ИК-интенсивностей сделаны в рамках метода теории функционала плотности (DFT). Расчеты спектра электронных возбуждений (экситонного спектра) проведены в рамках метода зависящей от времени теории функционала плотности (TDDFT). При расчетах использовался гибридный функционал плотности B3LYP [26–28], который включает обменный и корреляционный функционалы с градиентными поправками наряду с точным обменным взаимодействием. Расчеты выполнены с помощью PC GAMESS-версии [29] пакета квантово-химических программ GAMESS (US) [30]. Для всех атомов использовались базисные наборы гауссовых функций (Gaussian Basis Sets) 3-21G и частично 6-31G\*. В дальнейшем, если специально не оговорено, все результаты приводятся для базиса 3-21G.

## 3. Экспериментальные результаты

3.1. Исследования скорости конденсации и структуры пленок. Нами была исследована зависимость скорости конденсации от температуры испарителя для молекулярных компонентов, механической смеси и комплекса при постоянной температуре подложки 483 K. Давление насыщенных паров TPP в диапазоне 500–800 K на два-три порядка больше, чем в случае C<sub>60</sub>, поэтому достаточно высокие скорости конденсации (около 1 nm/s) для TPP достигаются при температуре испарителя 550 K, а для фуллерена — при 800 K. Температурная зависимость скорости конденсации пленок C<sub>60</sub> и TPP носит экспоненциальный характер с энергиями активации 1.43 и 0.82 eV соответственно. Примерное равенство этих значений с энергиями активации температурных зависимостей давления насыщенного пара компонент свидетельствует о реализации квазиравновесных условий роста пленок. При испарении механической смеси порошков C<sub>60</sub> и TPP в молярном отношении компонент 1:1 скорость роста и энергия активации практически совпадают со значениями для чистого TPP, и в соответствии с законом Рауля полученные пленки содержат пренебрежимо малые количества примеси фуллерена. Другая картина наблюдается при термическом испарении комплекса: в диапазоне температур испарителя 423–573 K скорость конденсации пленок в 3–4 раза меньше, чем у чистого TPP, а



**Рис. 1.** Растровая электронная микроскопия поверхности пленки комплекса  $C_{60}$ -TPP толщиной  $0.4 \mu\text{m}$  на Si.

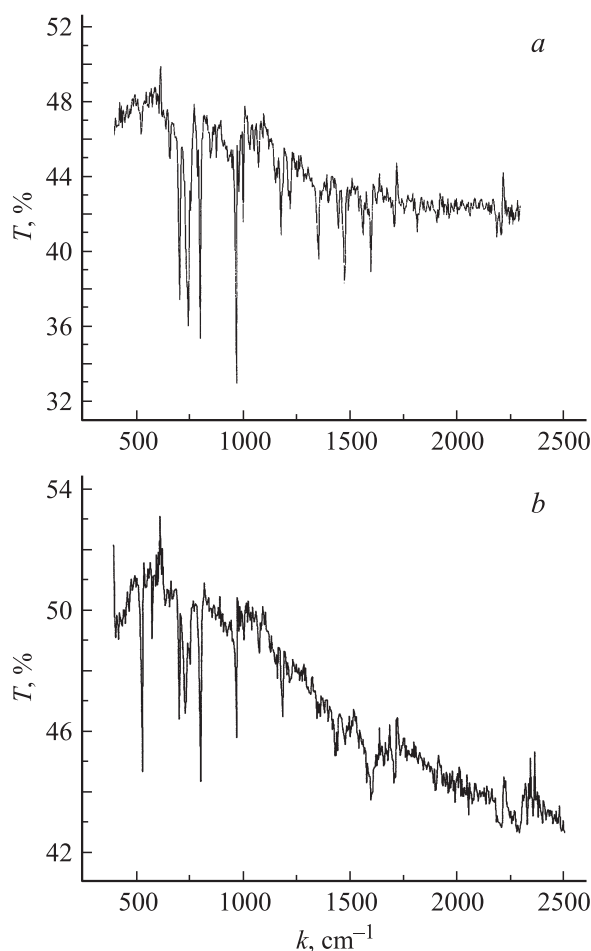
энергия активации составляет всего  $0.46 \text{ eV}$ . При увеличении температуры испарения до  $570\text{--}600 \text{ K}$  скорость конденсации увеличивается на порядок и приближается к значениям, характерным для механической смеси компонент. Эти результаты показывают, что комплекс термически стабилен до температур порядка  $570 \text{ K}$ , а энергия связи компонент больше энергии сублимации. При нагреве шихты до более высоких температур комплекс разлагается в испарителе на компоненты, дальнейшее испарение идет в соответствии с законом Рауля. Таким образом, в дальнейшем нами использовались пленки комплекса, полученные при температурах испарителя до  $540\text{--}550 \text{ K}$ . Поскольку температура подложки составляла примерно  $480 \text{ K}$ , пересыщение пара у подложки на два порядка меньше обычных для термического испарения значений. Близкие к равновесным условия конденсации способствуют процессам самоорганизации при росте пленок комплекса.

Результат исследования поверхности пленки  $C_{60}$ -TPP методом сканирующей электронной микроскопии показан на рис. 1. Пленки комплекса имеют четко выраженную линейчатую структуру из сросшихся тонких кристаллитов с характерным размером по поверхности около  $2 \mu\text{m}$ , отличающуюся как от поликристаллических пленок чистого фуллерена (кристаллиты в которых обычно значительно меньше размерами и при высоких температурах конденсации проявляют кубическую огранку), так и от случая пленок чистого TPP.

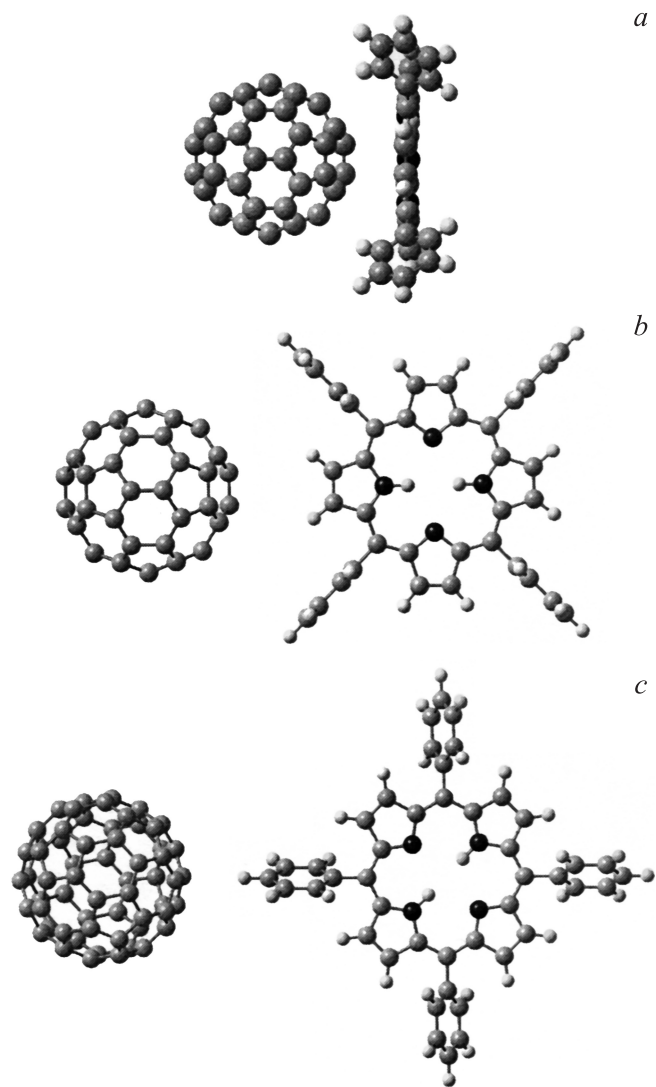
**3.2. ИК-спектры.** Нами были исследованы ИК-спектры поглощения пленок TPP и комплекса  $C_{60}$ -TPP толщиной  $0.3 \mu\text{m}$  на подложке KBr в диапазоне  $200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Результаты для наиболее интересной области частот  $400\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$  представлены на рис. 2. Спектр TPP (рис. 2, *a*) содержит большое число (более 100) линий поглощения различной интенсивности. Ранее ИК-спектры поглощения пленок TPP изучались в [31,32]. Используемые в этих работах пленки были получены при испарении на воздухе нанесенного на подложку KBr раствора TPP в толуоле, что могло

повлиять на полученные в этих работах спектры из-за сольватации TPP остаточным растворителем. Анализ показывает, что положения основных колебательных мод TPP в наших спектрах и спектрах из [32] совпадают с точностью до  $2 \text{ cm}^{-1}$ . В то же время в наших спектрах наблюдается ряд слабых линий в диапазонах  $1600\text{--}3000$  и  $3300\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ , которые отсутствуют в [32] и в наших *ab initio* расчетах для TPP. Их появление может быть обусловлено рядом причин: гидратацией TPP молекулами воды, адсорбированной на развитой поверхности пленки [33], полимеризацией пленок с образованием водородных связей, а также наличием в пленке небольшого количества частично разрушенных при вакуумном напылении порфириновых молекул.

При формировании комплекса  $C_{60}$ -TPP основные черты колебательного спектра, задаваемые порфириновым макроциклом, сохраняются (рис. 2, *b*). Линии, характерные для  $C_{60}$ , в комплексе, согласно нашим расчетам, смещаются на  $20\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$ . В измеренных спектрах наблюдаются очень слабые линии, отвечающие свободной молекуле фуллерена:  $528$ ,  $576$  и  $1184 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии в пленках  $C_{60}$ -TPP несвязанного фуллерена. Детальный анализ экспериментального



**Рис. 2.** ИК-спектры пленок на KBr. *a* — TPP, *b* —  $C_{60}$ -TPP.

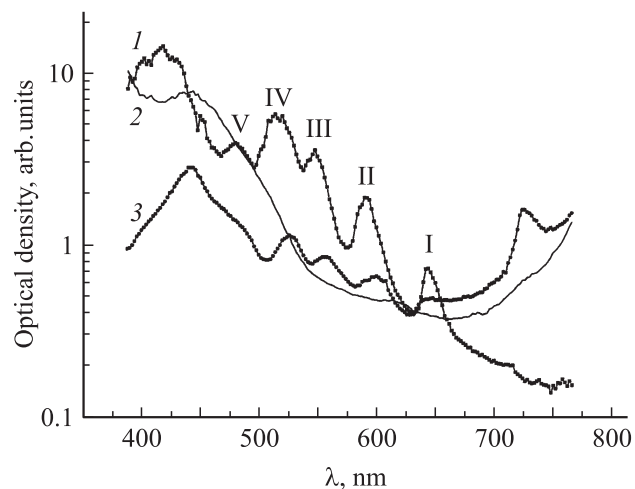


**Рис. 3.** Возможные структуры молекулярного комплекса C<sub>60</sub>-TRP. Темными символами обозначены атомы азота, серыми символами — атомы углерода, маленькими светлыми — атомы водорода.

спектра тонких пленок комплекса показал, что основные изменения коснулись мод, связанных с вращательными колебаниями фенильных колец в TRP. Из 22 мод, связанных с колебаниями фенильных колец в TRP, существенно (более чем на 2 см<sup>-1</sup>) сместились следующие моды: 549 см<sup>-1</sup> — на 4 см<sup>-1</sup>, 630 см<sup>-1</sup> — на 9 см<sup>-1</sup>, 1052 см<sup>-1</sup> — на 9 см<sup>-1</sup>, 1315 см<sup>-1</sup> — на 8 см<sup>-1</sup>, 1597 см<sup>-1</sup> — на 5 см<sup>-1</sup> (все вверх по спектру), 1152 см<sup>-1</sup> — на -5 см<sup>-1</sup>, 1188 см<sup>-1</sup> — на -4 см<sup>-1</sup> (вниз по спектру). Относительная интенсивность мод 412, 512, 523 и 1158 см<sup>-1</sup> уменьшилась, а моды 620 см<sup>-1</sup> увеличилась. Это свидетельствует о том, что при формировании пленок C<sub>60</sub>-TRP положение и жесткость фенильных колец заметно меняются. Возможно, фенильные кольца участвуют в образовании слабых связей между TRP и C<sub>60</sub>, относящихся к разным ква-

зилинейным нитям  $\cdots-C_{60}-TRP-\cdots-C_{60}-TRP-\cdots$  и формирующихся в конденсате в соответствии с элементом структуры, представленным на рис. 3, *с*. В свою очередь сами квазилинейные нити собираются из элементов структуры, представленных на рис. 3, *а*. Наиболее сильные линии низкочастотного диапазона, соответствующие плоскостным и внеплоскостным колебаниям порфиринового макроцикла, не смещены или смещены на 1–2 см<sup>-1</sup>. Более высокочастотные моды в районе 1500 см<sup>-1</sup>, отвечающие различным симметричным и асимметричным колебаниям C–C-связей для различных позиций атома углерода в порфириновом кольце, изменяют свою относительную интенсивность, но почти не смещаются по частоте. Неидентифицированные линии спектра 2200 и 2300 см<sup>-1</sup> сильнее проявляются в пленках комплекса, чем в пленках чистого TRP. Частотам в этом диапазоне соответствуют моды, отвечающие тройным связям C≡C и C≡N, хотя образование таких структур в нашем случае маловероятно.

3.3. Оптические спектры C<sub>60</sub>, TRP и C<sub>60</sub>-TRP. На рис. 4 представлены спектры пропускания пленок исходных компонентов и комплекса C<sub>60</sub>-TRP, полученного при температуре испарителя 553 К. Спектр для C<sub>60</sub> соответствует экспериментальным данным других авторов. В спектре пропускания пленки чистого TRP наблюдается ряд пиков, соответствующих так называемым Q-зоне (500–600 nm) и B-зоне, или полосе Core (около 400 nm) для порфиринов. Полученные нами для тонких пленок чистого TRP положения пиков I–IV отвечают энергиям переходов 1.93, 2.11, 2.27 и 2.42 eV соответственно, которые в пределах 10–20 meV совпадают с положением соответствующих пиков поглощения раствора TRP в толуоле. Расстояние между пиками I, II отвечает колебанию молекулы TRP с частотой 1451 см<sup>-1</sup>, а между пиками III, IV — колебанию с частотой 1210 см<sup>-1</sup>. Такой характер спектра принято [34] интерпретировать для неметаллозамещенных порфиринов как проявление



**Рис. 4.** Спектры пропускания тонких пленок. 1 — C<sub>60</sub>, 2 — TRP, 3 — C<sub>60</sub>-TRP.

ние двух квазизапрещенных электронных (I, III), двух связанных с ними электронно-колебательных переходов (линии II, IV), а также отдельного электронного перехода на два близко лежащих уровня в полосе Core (Soret). Кроме того, имеет место пик V слабого поглощения на длине волны 483 nm (2.57 eV), не наблюдавшийся ранее для TPR и отсутствующий в спектрах пропускания раствора.

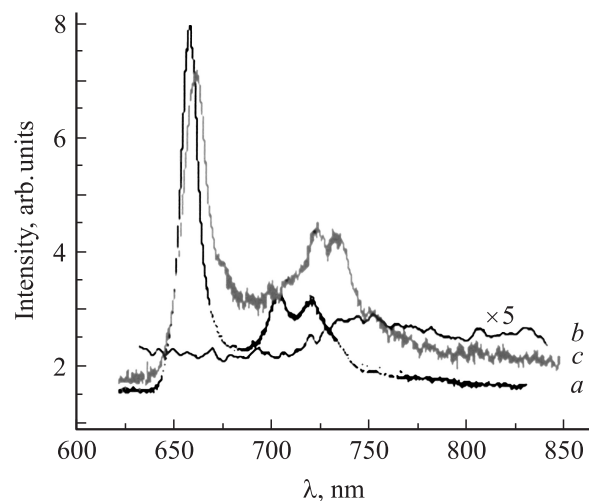
Более существенные изменения в пленках по сравнению с раствором отмечены в положении полосы Soret. В растворе это узкий пик при 2.99 eV, в твердотельной пленке — сильно уширенная полоса с максимумом при 2.97 eV. При этом положение полос TPR хорошо воспроизводится для пленок, полученных во всем диапазоне температур испарения, демонстрируя отсутствие заметного разложения материала вплоть до 700 K. Отметим также, что на спектральных зависимостях пленок TPR, измеренных при 80 K (не представлены на рисунке), все пять пиков практически совпадают по своему положению с измеренными при комнатной температуре и имеют ту же относительную ширину, которая, по-видимому, определяется неоднородным уширением. При этом в некоторых пиках поглощения проявляется слабая тонкая структура; в частности, вместо линии II (590 nm) возникает триплет: 582, 587 и 599 nm.

В спектре пленок  $C_{60}$ -TPR пики, связанные с порфириновым кольцом, проявляются с меньшей интенсивностью и небольшим (на 40–60 meV) смещением в длинноволновую область относительно исходного компонента TPR. Такое изменение можно объяснить перестройкой электронной структуры и колебательного спектра TPR при формировании комплекса. Особый интерес вызывает появление в спектре комплекса дополнительного пика поглощения с энергией 1.70 eV (729 nm), отсутствующего в спектрах исходных компонентов. Как показывают наши расчеты, эта энергия близка к величине НОМО–ЛУМО щели  $E_g = 1.68$  eV в однородном спектре комплекса  $C_{60}$ -TPR. Основываясь на результатах наших расчетов, мы полагаем, что появление этого пика поглощения связано с межмолекулярным переносом фотоиндуцированного электрона и подтверждает формирование комплекса в пленках. В отличие от полос, связанных с электронными переходами в TPR, появление и интенсивность этого пика сильно зависят от технологических режимов напыления пленок (таких как температура конденсации и испарения), влияющих на образование комплексов  $C_{60}$ -TPR. Для сравнения нами исследован совместный раствор в толуоле  $C_{60}$  и TPR в молярном соотношении 1:1. Оказалось, что в этом случае спектральная зависимость пропускания является суммой зависимостей соответствующих компонент (пики поглощения при 1.91, 2.10, 2.26, 2.41, 2.94, 3.02 и 4.40 eV), положение пиков TPR не изменяется и отсутствует дополнительное поглощение в длинноволновой области. Это указывает на отсутствие комплексов  $C_{60}$ -TPR в растворе. Отметим также, что слабое дополнительное поглощение в области 700–1000 nm для

фуллерен-порфириновых диад было обнаружено ранее в работах [16,35].

**3.4. Фотолюминесценция.** Спектральная зависимость фотолюминесценции (PL) тонких пленок на кремнии для исходных компонентов и комплекса  $C_{60}$ -TPR при температуре 80 K представлена на рис. 5. При возбуждении в полосу Soret пленки TPR проявляют сильную люминесценцию с основным пиком 1.89 eV и значительно менее интенсивным двугорбым пиком при 1.76 и 1.73 eV. При комнатной температуре положение основного пика не изменяется, а второй пик становится односторонним с энергией 1.74 eV. По отношению к спектрам поглощения отмечается приблизительная зеркальная симметрия полос люминесценции (разность частот  $1209$   $\text{cm}^{-1}$ ) и полос I и II поглощения, причем видимое расщепление полосы II в спектре поглощения при низких температурах на колебательные подуровни примерно соответствует двугорбому длинноволновому пику пропускания. Можно сделать вывод, что проявляющиеся в спектре частоты колебаний одинаковы для основного и возбужденного состояний TPR [36]. Для интенсивности полос условие зеркальности не выполняется, что характерно и для растворов большинства неметаллозамещенных порфиринов в нейтральной среде.

При формировании комплекса  $C_{60}$ -TPR наблюдается сильное (в 2–3 раза) гашение основного пика PL, что связано, по-видимому, с большой вероятностью переноса фотовозбужденного электрона с  $S_2$  ( $^1B_1$ ) уровня TPR (см. таблицу) на фуллерен. Спектр PL комплекса сильно зависит от температуры испарителя, т.е. от состава пленки. При температуре испарения выше 573 K спектр PL для комплекса практически повторяет спектр для TPR, подтверждая вывод подраздела 3.1 об области температурной стабильности комплекса. Пленки, полученные при более низких температурах испарения, имеют заметные различия в спектрах PL. Длинноволновый (двугорбый) пик испускания обнаруживает наи-



**Рис. 5.** Спектральная зависимость фотолюминесценции для TPR (a),  $C_{60}$  (b) и молекулярного комплекса  $C_{60}$ -TPR (c).

Расчетные значения синглетных ( $SN$ ) и триплетных ( $TN$ ) энергий электронных возбуждений молекулы TPP в сравнении с экспериментом для тонких пленок:  $a$  — линия I,  $b$  — линия III,  $c$  — полоса Core (метод расчета DFT/B3LYP/6-31G\*)

Возбужденное состояние	Энергия, eV	
	Расчет	Эксперимент
$S1 (^1B_2)$	2.145	1.93 <sup>a</sup>
$S2 (^1B_1)$	2.293	2.27 <sup>b</sup>
$S3 (^1B_2)$	2.866	2.97 <sup>c</sup>
$S4 (^1B_1)$	3.087	—
$S5 (^1A_2)$	3.093	—
$T1 (^3B_1)$	1.385	—
$T2 (^3B_2)$	1.659	—
$T3 (^3B_1)$	1.979	—
$T4 (^3B_2)$	2.025	—
$T5 (^3A_2)$	2.788	—

более сильный сдвиг в длинноволновую сторону — до значений 1.71 и 1.69 eV (на 50 и 40 meV соответственно). При этом зеркальная симметрия спектров поглощения и испускания нарушается, что свидетельствует об изменении колебательного спектра в основном и возбужденном состояниях при формировании связанного комплекса  $C_{60}$ -TPP. Положение длинноволновых линий испускания и относительная интенсивность компонент двугорбого пика пленок комплекса зависят также от типа подложки и, следовательно, от структуры конденсата. Таким образом, подложка, сильно влияя на начальные стадии роста пленок [37], определяет протекание процессов самоорганизации в системе. Такое изменение характера спектра можно объяснить не только перестройкой колебательного спектра в основном и возбужденных состояниях при формировании комплекса, но и проявлением сильной люминесценции фуллерена  $C_{60}$  (с максимумом излучения при 1.66 eV) при межмолекулярном переносе фотовозбужденного носителя. Возможно также одновременное проявление обоих механизмов.

#### 4. *Ab initio* квантово-механические расчеты электронной структуры и оптимальной геометрии

Для объяснения экспериментальных данных были проведены *ab initio* квантово-химические расчеты оптимальной геометрии, одноэлектронных спектров и спектров возбужденных состояний комплекса  $C_{60}$ -TPP и его компонентов  $C_{60}$  и TPP.

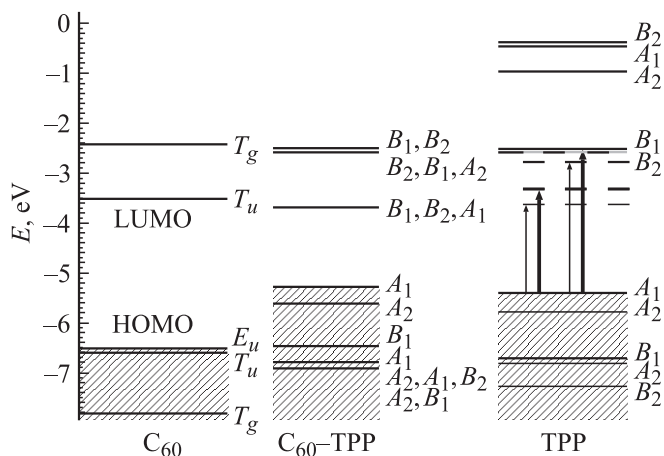
На начальном этапе была проведена оптимизация геометрии отдельных молекул  $C_{60}$  и TPP. Свободная молекула фуллерена имеет икосаэдрическую симметрию (группа  $Y_h$ ). Расчеты были выполнены для близкой по энергии и геометрии молекулы  $C_{60}$  с кубической симметрией (группа  $T_h$ ). Расчеты основного состояния TPP были выполнены для точечных групп симметрии  $D_{2h}$ ,

$C_s$  и  $C_{2v}$ . Оказалось, что симметрия  $C_{2v}$  энергетически более выгодна, чем  $C_s$  или  $D_{2h}$ .

Для комплекса  $C_{60}$ -TPP были рассмотрены три варианта расположения  $C_{60}$  относительно порфиринового кольца: а) структура типа сэндвича (рис. 3, а); б) центр молекулы  $C_{60}$  лежит в плоскости порфиринового кольца на линии пересечения с одной из плоскостей зеркального отражения молекулы TPP (рис. 3, б); в) центр молекулы  $C_{60}$  лежит в плоскости порфиринового кольца на линии пересечения с одной из плоскостей фенильного кольца молекулы TPP (рис. 3, в). Структуры типа а ответственны за организацию  $C_{60}$ -TPP в виде квазиодномерных нитей  $\dots-C_{60}-TPP-C_{60}-TPP-\dots-C_{60}-TPP-\dots$ , а структуры б и в могут принимать участие в формировании трехмерной сетки за счет образования связей между молекулярными компонентами из разных нитей. Расчеты показывают, что для комплекса а энергия связи  $E_b = E(C_{60}) + E(TPP) - E(C_{60}-TPP)$  составляет 0.145 eV, для комплекса б  $E_b = 0.044$  eV, а комплекс в оказывается при этом метастабильным ( $E_b = -0.008$  eV). Таким образом, нити являются наиболее упорядоченными элементами структуры, в то время как при формировании трехмерной сетки возможен ориентационный беспорядок.

Для комплекса а было рассмотрено несколько взаимных ориентаций компонент, когда напротив порфиринового кольца расположены ребро 6-6, ребро 5-6 либо вершина молекулы  $C_{60}$ . Мы рассмотрели также две возможные взаимные ориентации ребра и пары атомов водорода внутри порфиринового кольца — параллельную и перпендикулярную — и положение TPP в зависимости от ориентации фенильных колец. Расчеты показали, что энергии таких конфигураций близки и различаются на несколько meV. На рис. 3, а представлены результаты оптимизации геометрии комплекса со структурой, в которой ребро (6-6) молекулы  $C_{60}$  параллельно плоскости порфиринового кольца TPP (симметрия  $C_{2v}$ ).

Расчетная зависимость энергии комплекса от расстояния между ребром  $C_{60}$  и плоскостью порфиринового кольца молекулы TPP имеет два минимума: глубокий (0.14 eV) на расстоянии 3.1 Å и мелкий (0.04 eV) на расстоянии 4.5 Å. Полученные значения энергии связи комплекса объясняют его термическую стабильность до температур порядка 550 K, обнаруженную нами при изучении процессов напыления. Судя по расстояниям и значениям энергии связи, оба минимума обусловлены силами Ван-дер-Ваальса с примесью электростатического взаимодействия. Приведенная в работе [13] оценка энергии связи компонент для комплексного молекулярного центра  $C_{60}-TPP-C_{60}$  (153 meV) близка к результатам нашего расчета для базисного набора 6-31G\*. Полный заряд фуллереновой молекулы в комплексе (по Малликену) составляет всего  $-0.02$  элементарного заряда, т.е. перенос заряда между компонентами комплекса практически отсутствует.



**Рис. 6.** Результаты расчета одноэлектронных спектров: изолированной молекулы  $C_{60}$ , тетрафенилпорфирина TPP и молекулярного комплекса  $C_{60}$ –TPP.

Для оптимизированной геометрии как исходных молекул, так и молекулярного комплекса были проведены квантово-механические расчеты одноэлектронного спектра, а также спектра возбужденных электронных состояний. Рассчитанная для молекулы TPP минимальная энергетическая щель  $E_g$  между высшей заполненной орбиталью (HOMO) и низшей незаполненной орбиталью (LUMO) составляет 2.73 eV, а для молекулы  $C_{60}$  — 2.96 eV, что с точностью порядка 7% согласуется с данными по оптическому поглощению. Сравнение одноэлектронных спектров комплекса  $C_{60}$ –TPP и его молекулярных компонентов показывает, что при образовании комплекса  $C_{60}$ –TPP высшие заполненные орбитали формируются HOMO-уровнем молекулы TPP, а нижние — LUMO-уровнем  $C_{60}$ , что приводит к образованию энергетической щели в комплексе  $E_g = 1.68$  eV (рис. 6). Расчетное значение  $E_g$  комплекса практически совпадает с положением пика дополнительного поглощения на экспериментальной зависимости (рис. 4). Следует отметить преимущество метода DFT/B3LYP при расчетах энергетических щелей в одноэлектронном спектре по сравнению с методом Хартри–Фока (как *ab initio*, так и полуэмпирическим) и приближением локальной плотности DFT/LDA. Как показано в работе [38], метод DFT/B3LYP дает близкие к экспериментальным значения запрещенной зоны  $E_g$ , в то время как в приближении Хартри–Фока  $E_g$  завышается в 2–3 раза, а приближение локальной плотности, напротив, занижает  $E_g$  примерно в 1.5 раза. Так, представленные в [39] результаты расчетов методом Хартри–Фока для родственных комплексов  $C_{60}$ –TPP (фуллерен–тетрагексилпорфирин) дали не соответствующую эксперименту величину HOMO–LUMO щели 5.8 eV, существенно превышающую экспериментальное значение  $E_g$ .

Для объяснения квазилинейного спектра поглощения в видимой области, а также спектров фотолюминес-

ценции мы выполнили расчет спектра возбужденных электронных состояний молекул TPP в рамках метода, зависящего от времени функционала плотности TDDFT. Для проверки метода и сравнения с экспериментом был рассчитан также спектр возбужденных состояний молекулы  $C_{60}$ .

В спектре возбуждения  $C_{60}$  присутствуют два синглетных перехода с энергиями меньше HOMO–LUMO-щели: 2.28 и 2.30 eV, которые отвечают поглощению в области 530 nm, и два триплетных возбужденных уровня с энергиями 1.76 и 2.10 eV. Расчетный спектр молекулы  $C_{60}$  хорошо совпадает с данными оптической спектроскопии.

Энергии возбужденных состояний молекулы TPP представлены в таблице. Сравнение с экспериментом показывает, что самая длинноволновая линия в спектре I отвечает переходу S1 с точностью 9%, а линия III спектра поглощения TPP отвечает уровню S2 с точностью 0.5%. Следующие синглетные переходы (имеющие более высокую энергию) перекрываются с переходом HOMO–LUMO и, по-видимому, обеспечивают интенсивную полосу Cope (Soret). Что касается достаточно слабой линии V, то она может быть связана с дефектами или поверхностными состояниями, так как поликристаллическая пленка имеет развитую поверхность.

## 5. Заключение

В результате проведенных исследований впервые теоретически и экспериментально доказано существование стабильного молекулярного комплекса  $C_{60}$ –TPP в твердой фазе. Показано, что комплекс  $C_{60}$ –TPP связан силами Ван-дер-Ваальса с примесью электростатического взаимодействия практически без переноса заряда. Экспериментально получены спектральные зависимости пропускания пленок тетрафенилпорфирина и молекулярного комплекса и спектры ИК-поглощения. Обнаружено и теоретически объяснено появление длинноволновой полосы дополнительного поглощения в спектре тонких пленок, положение которой совпадает с расчетными значениями HOMO–LUMO зазора молекулярного комплекса. Экспериментальные полосы поглощения хорошо совпадают с расчетными энергиями электронных и электронно-колебательных переходов.

Изученные молекулярные системы обладают интенсивным поглощением в видимом, УФ- и ИК-диапазонах, стабильны при достаточно высоких температурах и могут быть получены методом вакуумного испарения, что позволяет использовать их для создания структур молекулярной оптоэлектроники.

Авторы благодарят Е.Ю. Меленевскую за предоставление материала шихты, А.Н. Нащекина за электронную микроскопию и Б.С. Разбирину за полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] S.C.J. Meskers, P.A. van Hal, A.J.H. Spiering. *Phys. Rev. B* **61**, 9917 (2000).
- [2] J.G. Miller, J.M. Lupton, J. Feldmann. *Phys. Rev. B* **72**, 195208 (2005).
- [3] Т.А. Юрпе, Л.И. Рудая, Н.В. Климова, В.В. Шаманин. *ФТП* **37**, 634 (2003).
- [4] E.A. Kats, S. Gevorgyan, M.S. Orynbaev, F.C. Krebs. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **36**, 307 (2007).
- [5] H. Imahori, A. Fujimoto, S. Kang, H. Hotta, K. Yoshida, T. Umeyama, Y. Matano, S. Isoda. *Adv. Mater.* **17**, 1727 (2005).
- [6] H. Imahori. *J. Mater. Chem.* **17**, 31 (2007).
- [7] D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore. *Chem. Commun.* 1169 (2006).
- [8] H. Imahori, Y. Sakata. *Eur. J. Org. Chem.* 2445 (1999).
- [9] D.M. Guldi, T. Da Ros, P. Braiuca, M. Prato, E. Alessio. *J. Mater. Chem. B* **12**, 2001 (2002).
- [10] M.E. El-Khouly, A. Yasuyuki, I. Osamu, S. Gadde, A.L. McCarty, P.A. Karr, M.E. Zandler, F.D'Souza. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3163 (2005).
- [11] F. Meng, J. Huma, C. Konghan, T. He, L. Zuppiroli, F. Nuesh. *J. Mater. Chem.* **15**, 979 (2005).
- [12] A. Graja, D. Wrobel, A. Boguta, I. Olejniczak, A. Bogucki. *Synth. Met.* **152**, 97 (2005).
- [13] Е.Ю. Меленевская, В.А. Резников, Л.С. Литвинова. *Высокомолекуляр. соединения* **41**, 5, 864 (1999).
- [14] D.V. Konarev, G. Zerza, M. Scharber, N.S. Sariciftci, R.N. Lyubovskaya. *Synth. Met.* **121**, 1127 (2001).
- [15] D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, N.V. Drichko, V.N. Semkin, A. Graja. *Chem. Phys. Lett.* **314**, 570 (1999).
- [16] D.V. Konarev, R.N. Lyubovskaya, N.V. Drichko, V.N. Semkin, A. Graja. *Synth. Met.* **103**, 2466 (1999).
- [17] K. Lewandowska, A. Bogucki, D. Wróbel, A. Graja. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **188**, 12 (2007).
- [18] T. Hasobe, H. Murata, S. Fukuzumi, P.V. Kamat. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **471**, 39 (2007).
- [19] T. Hasobe, P.V. Kamat, V. Troiani, N. Solladić, T.K. Ahn, S.K. Kim, D. Kim, A. Kongkanand, S. Kuwabata, S. Fukuzumi. *J. Phys. Chem. B* **109**, 19 (2005).
- [20] P. Vilmercati, C. Castellarin Cudia, R. Larciprete, C. Cepek, G. Zampieri, L. Sangaletti, S. Pagliara, A. Verdini, A. Cossaro, L. Floreano, A. Morgante, L. Petaccia, S. Lizzit, C. Battocchio, G. Polzonetti, A. Goldoni. *Surf. Sci.* **600**, 4018 (2006).
- [21] P. Peumans, S. Uchida, S.R. Forrest. *Nature* **425**, 158 (2003).
- [22] S. Uchida, J. Xue, B.P. Rand, S.R. Forrest. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4218 (2004).
- [23] J. Xue, B.P. Rand, S. Uchida, S.R. Forrest. *Adv. Mater.* **17**, 66 (2005).
- [24] T.L. Makarova, N.V. Seleznev, I.B. Zakharova, T.I. Zubkova. *Mol. Mater.* **10**, 105 (1998).
- [25] Т.Л. Макарова, А.Я. Вуль, И.Б. Захарова, Т.И. Зубкова. *ФТП* **41**, 178 (1999).
- [26] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [27] A.D. Becke. *Phys. Rev. B* **38**, 3098 (1988).
- [28] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [29] A.A. Granovsky. PC GAMESS. Version 7.0; <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [30] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [31] P.M. Kozłowski, A.A. Jarzecki, P. Pulay, X.-Y. Li, M.Z. Zgierski. *J. Phys. Chem.* **100**, 1398 (1996).
- [32] G.S.S. Saini, S. Sharma, S. Kaur, S.K. Tripathi, C.G. Mahajin. *Spectrochim. Acta A* **61**, 3070 (2004).
- [33] A.V. Udal'tsov, L.A. Kazin, A.A. Sweshnikov. *J. Mol. Struct.* **562**, 227 (2001).
- [34] Н.Ж. Мамардашвили, О.А. Голубчиков. *Успехи химии* **70**, 656 (2001).
- [35] D.V. Konarev, V.N. Semkin, A. Graja, R.N. Lyubovskaya. *J. Mol. Struct.* **450**, 11 (1998).
- [36] Е.Ф. Шека, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон. *Опт. и спектр.* **102**, 478 (2007).
- [37] I.B. Zakharova, I.V. Makarenko, T.L. Makarova, A.V. Nashchekin, V.N. Petrov, B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, L.V. Belyakov. *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures* **12**, 537 (2004).
- [38] J. Muscat, A. Wander, N.M. Harrison. *Chem. Phys. Lett.* **342**, 397 (2001).
- [39] S. Bhattacharya, N. Ujihashi, S. Aonuma, T. Kimura, N. Komatsu. *Spectrochim. Acta A* **68**, 495 (2007).