

УДК 541.14;621.383.51;544.522.122

Влияние строения полиметиновых красителей на их фотовольтаические свойства в полимерных пленках

Г. В. Булавко¹, Н. А. Давиденко¹, Н. А. Деревянко², А. А. Ищенко², А. В. Кулинич²

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64, Киев 01601, Украина. E-mail: gennadiybulavko@mail.ru

² Институт органической химии НАН Украины
ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина

Исследованы фотовольтаические свойства широкого набора структур на основе катионных и анионных поликарбозианинов в полимерных матрицах. Обнаружено, что знак электрического потенциала (фото-э.д.с.) обращается при переходе от фотопроводящего полимера к нефотопроводящему. Установлено, что величина фотовольтаического отклика зависит от электронодонорной способности концевых групп, длины полиметиновой цепи, заряда хромофорного иона и типа полимерной матрицы. Полученные экспериментальные данные проанализированы с помощью квантовохимических расчетов ионов красителей и элементарного звена полимера неэмпирическим методом DFT/B3LYP в базисе 6-31G(d,p).

Ключевые слова: органическая фотовольтаика, полиметиновые красители, фотопроводящие и нефотопроводящие полимеры, фотоперенос электрона, электронодонорность, энергия орбиталей.

На сегодняшний день полиметиновые красители (ПК) нашли широкое применение в гелиоэнергетике, на их основе созданы фотовольтаические ячейки слоистого типа [1], с объемным гетеропереходом [2, 3], фотоэлектрохимические ячейки Гретцеля, а также люминесцентные солнечные концентраторы [4]. Такое разнообразие их использования объясняется тем, что ПК обладают наиболее широким диапазоном возможных изменений фотофизических и фотохимических свойств среди органических красителей [5]. Однако влияние строения ПК на фотовольтаические свойства к настоящему времени практически не изучено [2].

Цель настоящей работы — исследование влияния строения ПК на фотовольтаические свойства тонкопленочных полимерных композитов на их основе.

В качестве объектов исследования использованы симметричные поликарбозианины: катионные ПК 1—9 и анионные ПК 10, 11 [5].

Катионные красители 1—3 на основе 1,3,3-триметиллиндола характеризуются средним значением электронодонорности концевых групп. У их аналогов ПК 4—6, у которых в положение 5 индольных ядер введена нитрогруппа, гетероостатки обладают слабой электронодонорностью, а у ПК 7—9, наоборот, имеются сильно электронодонорные концевые груп-

пы [5]. ПК 1—9 являются удобными моделями для исследования зависимости фотовольтаических свойств от химического строения красителей, так как принадлежат к одному структурному типу. Выбор тетрафтороборат-аниона в качестве противоиона ПК 1—9 обоснован тем, что он имеет высокий окислительный потенциал, вследствие чего не способен к фотопереносу электрона на возбужденный хромофор в ионной паре красителя [6]. Последняя может образовываться при высоких концентрациях, характерных для фотовольтаических сред [7].

В качестве полимерной основы пленочных фотовольтаических композитов (ФК) на основе ПК 1—9 использован фотопроводящий сополимер глицидилкарбазола с бутилглицидиловым эфиром (ГКБЭ) в сравнении с нефотопроводящим полимером — поливинилэтиленом (ПВЭ). ГКБЭ характеризуется дырочным типом проводимости, обладает хорошими пленкообразующими и оптическими свойствами [8].

Образцы готовили в виде структур со свободной поверхностью пленок ФК: [стеклянная подложка — ITO — пленка ФК], где ITO — электропроводящий слой $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$. Пленки ФК получали путем полива растворов ГКБЭ или ПВЭ с ПК 1—11 на стеклянные подложки со слоем ITO из дихлорметана. Затем образцы сушили в термощкафу при температуре

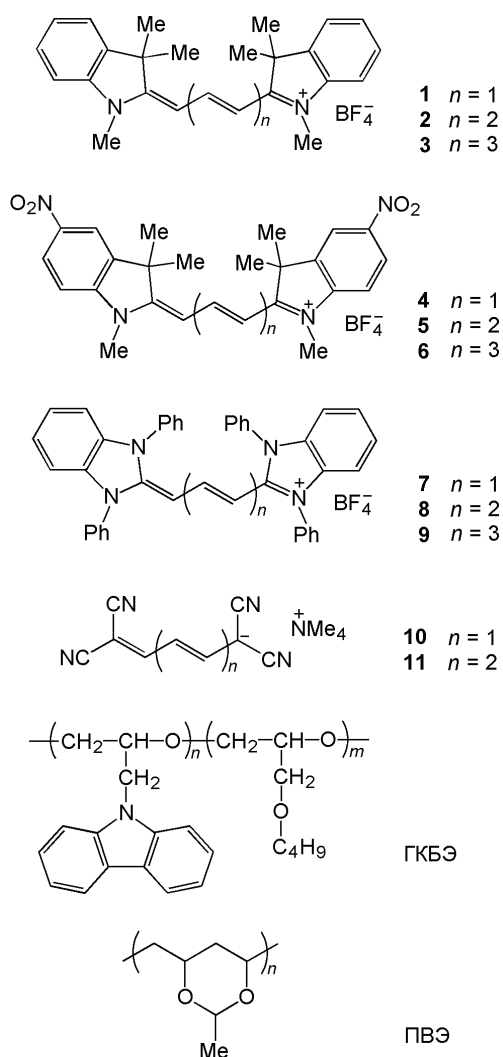


Таблица 1

Фотовольтаические характеристики и максимумы длинноволновых полос поглощения пленочных ФК на основе ПК 1—11 в ГКБЭ и в ПВЭ

Состав пленки ФК	V_p max, мВ	Постоянная времени нарастания $V_p \uparrow$, с	Постоянная времени спада $V_p \downarrow$, с	λ_{max} , нм
ГКБЭ + 10 % мас. 1	+305	40	35	562
ГКБЭ + 10 % мас. 2	+150	30	25	662
ГКБЭ + 10 % мас. 3	+80	22	18	768
ГКБЭ + 10 % мас. 4	+50	50	45	593
ГКБЭ + 10 % мас. 5	+26	40	35	685
ГКБЭ + 10 % мас. 6	+12	20	16	788
ГКБЭ + 10 % мас. 7	+120	20	16	535
ГКБЭ + 10 % мас. 8	+60	16	14	640
ГКБЭ + 10 % мас. 9	+25	12	9	747
ПВЭ + 10 % мас. 1	-66	33	30	547
ПВЭ + 10 % мас. 2	-60	32	30	647
ПВЭ + 10 % мас. 3	-50	30	27	753
ПВЭ + 10 % мас. 4	-20	23	19	578
ПВЭ + 10 % мас. 5	-17	22	19	670
ПВЭ + 10 % мас. 6	-12	20	17	774
ПВЭ + 10 % мас. 7	-60	32	27	522
ПВЭ + 10 % мас. 8	-50	30	27	625
ПВЭ + 10 % мас. 9	-45	26	24	732
ГКБЭ + 10 % мас. 10	-80	30	27	453
ГКБЭ + 10 % мас. 11	-50	25	20	557

80 °С в течение 24 ч. Концентрация красителей в пленках ФК составляла 10 % мас., поскольку именно при данном значении концентрации в наших экспериментах наблюдалась максимальная величина фотовольтаического отклика. Толщину пленок измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Она составляла ~1,5 мкм. Для приготовленных образцов измеряли электронные спектры поглощения, величину электрического потенциала (фото-э.д.с.) (V_p) поверхности пленок ФК до облучения светом, его изменение во время облучения и после выключения света.

В наших исследованиях применен метод электрометрического зонда (метод Кельвина [9]) для определения поверхностного потенциала пленок ФК, который позволяет оценить эффективность образования фотогенерированных носителей заряда и знак фотовольтаического отклика в зависимости от строения молекул красителя и типа полимерной матрицы без влияния электрических контактов фотовольтаических преобразователей на фотопроцессы в пленках

ФК [2]. В качестве зонда использовали серебряную пластину диаметром 4 мм. Частота колебаний зонда составляла 4 кГц. Для облучения образцов применяли светодиоды с максимумами излучения на длинах волн света 460 нм (синий), 532 нм (зеленый), 650 нм (красный), 780 нм (ИК), которые близки к длинам волн максимумов поглощения соответствующих красителей (табл. 1). Отметим, что полосы поглощения катионных красителей, имеющих одну и ту же длину полиметиновой цепи, находятся в близком спектральном диапазоне у ПК с различными концевыми группами, что дает возможность оценивать влияние электронодонорности этих групп в сравнимых условиях. Расстояние между светодиодом и стеклянной поверхностью образцов составляло 0,3 мм. Сила света излучения светодиодов составляла 25—30 кд, что обеспечивало интенсивность света, падающего на образец со стороны стеклянной подложки, ~35—40 Вт/м². Электронные спектры поглощения в пленках исследуемых образцов измеряли при помощи спектрофотометра UV 3100 «Shimadzu».

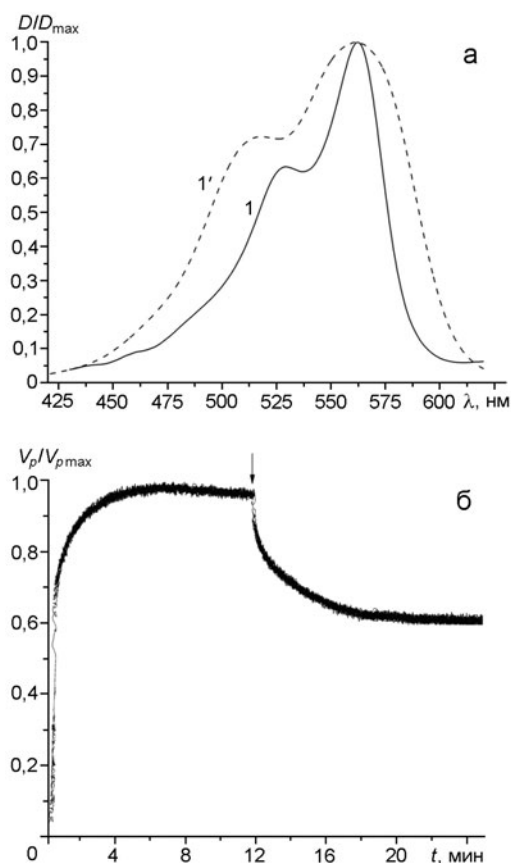


Рис. 1. *a* — Нормированные электронные спектры поглощения ФК состава ГКБЭ + 1 % мас. **1** (*1*), ГКБЭ + 10 % мас. **1** (*1'*); *б* — нормированная кинетика нарастания и спада V_p для ФК состава ГКБЭ + 10 % мас. **1** (стрелкой отмечен момент выключения света).

Кинетику изменения V_p регистрировали с помощью запоминающего осциллографа ВМ 8020. Все измерения проведены при комнатной температуре 20 °С. Квантовохимические расчеты молекул N-метилкарбазола (Cz) как модельного мономера ГКБЭ и ПК **1**—**11** выполнены методом DFT/B3LYP в базе 6-31G(d,p) с предварительной оптимизацией геометрии в том же базисе с использованием программного пакета Firefly [10]. Расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов объединенного вычислительного кластера НТК «Институт монокристаллов» и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

Пленки исследуемых ФК с малой концентрацией (1 % мас.) ПК **1**—**11** в ГКБЭ и ПВЭ не проявляют фотовольтаического эффекта. Они, подобно жидким растворам, имеют одну полосу поглощения в видимой области спектра, обусловленную длинноволновым π — π^* -электронным переходом, поляризован-

ным вдоль длинной оси хромофора красителя (рис. 1, *a*). Она имеет типичную для органических красителей универсальную форму с колебательным максимумом на коротковолновом краю. При высокой концентрации красителя (10 % мас.) полосы поглощения исследуемых красителей в пленках ФК существенно уширяются, их форма сильно отклоняется от универсального контура, что указывает на сильное взаимодействие между молекулами красителей вследствие их значительного сближения при увеличении концентрации.

В образцах, содержащих 10 % мас. ПК **1**—**9**, как в ГКБЭ, так и в ПВЭ обнаружен фотовольтаический эффект (табл. 1). Показательно, что в первом полимере фото-э.д.с. имеет положительный знак, а в последнем — отрицательный. В ФК на основе ПВЭ ее абсолютная величина существенно меньше, чем у структур на основе ГКБЭ с теми же красителями.

У анионных ПК **10** и **11** появление фотовольтаического эффекта наблюдается лишь в фотопроводящем ГКБЭ.

Величина фотовольтаического отклика в ГКБЭ как для катионных, так и анионных ПК уменьшается при удлинении полиметиновой цепи (с ростом n). Для композитов на основе ГКБЭ и катионных ПК **1**—**9** при замене индольного гетероостатка как сильно-, так и слабоэлектронодонорными ядрами наблюдается ухудшение фотовольтаических характеристик при любой длине полиметиновой цепи соответствующих красителей (табл. 1). В нефотопроводящем ПВЭ для катионных ПК **1**—**9** также фиксируется уменьшение фото-э.д.с. с ростом n . Однако уменьшение фотоотклика с удлинением цепи в ПВЭ выражено существенно слабее по сравнению с аналогичными ФК на основе ГКБЭ.

Кинетические зависимости изменения V_p во время (t) облучения и после выключения света для всех исследуемых образцов в ГКБЭ имеют две составляющие: вначале V_p быстро нарастает, но далее скорость этого процесса снижается (рис. 1, *б*). После выключения света величина V_p уменьшается сначала быстро, а затем медленно. Релаксация V_p после выключения света происходит десятки минут и не описывается простой экспоненциальной функцией. Постоянные времена для быстрой составляющей нарастания и спада V_p представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, время нарастания и спада V_p уменьшается при удлинении полиметиновой цепи красителей и при увеличении электронодонорности концевых групп. Наоборот, уменьшение их электронодонорности увеличивает время нарастания и спада величины V_p .

Поскольку ПК **1**—**11** являются органическими солями, то можно ожидать, что в электрическом поле

Таблица 2

Результаты квантовохимических расчетов энергии ВЗМО и НВМО молекул N-метилкарбазола и ПК хромофорных ионов 1—11

Молекула (ион)	Энергия ВЗМО, эВ	Энергия НВМО, эВ	Δ ВЗМО, эВ
Cz	-5,320	-0,642	—
1	-8,092	-5,315	2,772
2	-7,693	-5,293	2,373
3	-7,325	-5,200	2,005
4	-8,807	-6,022	3,487
5	-8,341	-5,936	3,021
6	-7,960	-5,842	2,64
7	-7,206	-4,174	1,886
8	-6,819	-4,250	1,499
9	-6,517	-4,297	1,197
10	-2,182	1,132	—
11	-2,220	0,517	—

они могут дать отклик. С целью исключения или подтверждения этого предположения при возникновении внутреннего фотоэффекта в ФК с красителями 1—11 мы исследовали для сравнения также органическую соль — тетрафтороборат тетрабутил-аммония, которая не содержит хромофора и поэтому не поглощает свет ни в области электронного поглощения соединений 1—11, ни ГКБЭ. В образцах с этой солью как в ГКБЭ, так и в ПВЭ ни при каких ее концентрациях при облучении светом с той же самой длиной волны, что и в случае исследуемых красителей, фотовольтаический эффект не обнаружен. Следовательно, он инициируется не зарядовым полем ионов солеобразных ПК 1—11, а поглощенными квантами света.

Для выяснения причин возникновения фотовольтаического эффекта и его особенностей в исследуемых образцах целесообразно воспользоваться общими представлениями о фотогенерации, транспорте и рекомбинации носителей заряда в неупорядоченных органических материалах [2, 11]. В общем случае активный слой ФК состоит из механической смеси или ковалентно связанных донорной и акцепторной составляющих. При поглощении кванта света происходит переход электрона с ВЗМО на НВМО молекулы донора или акцептора в зависимости от того, в какую полосу поглощения производится возбуждение. В случае возбуждения донора электрон может переходить на более низколежащую НВМО акцептора, при поглощении света последним аналогичный перенос осуще-

ствляется с ВЗМО донора на низшую полузаполненную МО акцептора [2]. В нашем случае возбуждение ведется в длинноволновую полосу поглощения красителя. На высвободившуюся вакансию его ВЗМО после ухода возбужденного электрона может перейти электрон с ВЗМО карбазольного фрагмента ГКБЭ. Поэтому катионные ПК 1—9 выступают в роли акцептора, а ГКБЭ — донора. В результате таких электронных переходов образуется молекулярный экситон (кулоновски связанная электронно-дырочная пара). Диссоциация экситонов приводит к появлению свободных носителей заряда: на доноре возникает положительно заряженный центр (дырка), а на акцепторе — отрицательно заряженный центр (электрон) [2], которые могут двигаться в результате диффузии или под воздействием внешнего электрического поля [2]. Появление свободных носителей зарядов обуславливает фотовольтаический эффект. Его величина будет тем больше, чем больше разность абсолютных значений энергий ВЗМО соответствующего ПК и ГКБЭ, которую обозначим Δ ВЗМО (табл. 2).

Диссоциации экситонов препятствует рекомбинация фотогенерированных носителей. Ее вероятность должна увеличиваться при уменьшении величины Δ ВЗМО [11].

Согласно квантовохимическому расчету значение энергии ВЗМО Cz (донора) составляет -5,32 эВ. Как видно из табл. 2, величина Δ ВЗМО уменьшается при увеличении длины полиметиновой цепи в каждой из триад красителей (ПК 1—3, 4—6, 7—9). Уменьшение Δ ВЗМО связано главным образом с возрастанием энергии ВЗМО соответствующих ПК при увеличении n . На величину Δ ВЗМО влияет не только длина полиметиновой цепи, но и электронодонорность концевых групп: ее рост вызывает уменьшение величины Δ ВЗМО, а снижение — увеличение.

Ослабление фотовольтаического эффекта при удлинении полиметиновой цепи хорошо согласуется со сближением энергий ВЗМО ГКБЭ и красителей с ростом n (табл. 1, 2). Аналогичное уменьшение фото-э.д.с. при замене индольных гетероостатков в ПК 1—3 более электронодонорными бензимидазольными (ПК 7—9) можно также объяснить уменьшением величины Δ ВЗМО. Однако рост этой величины при переходе от ПК 1—3 к ПК 4—6 с меньшей электронодонорностью концевых групп не согласуется со снижением фото-э.д.с. (табл. 1, 2). Это может быть связано с тем, что квантовохимические расчеты исследуемых соединений выполнены в вакууме без учета природы среды, которая может вносить значительные коррективы в расположение граничных орбиталей [12]. Ее роль в случае нитрозамещенных ПК 4—6, по-видимому, должна

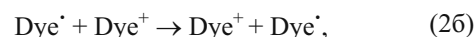
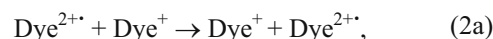
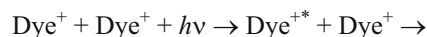
быть более существенна, чем у ПК 1—3 и 7—9. Такое предположение основывается на том, что нитро-группа, будучи сильным электроноакцептором, значительно повышает положительный заряд на пятизвенном азотистом гетероцикле. Так, суммарный заряд на этом гетероцикле у ПК 4 равен +0,166, а у ПК 1 — +0,138. В результате между положительно заряженным 5-нитроиндолом красителей 4—6 и электронодонорным карбазольным фрагментом ГКБЭ может возникнуть сильное электростатическое взаимодействие. Следует также отметить, что даже современные неэмпирические квантовохимические методы не всегда корректно отображают электронное строение ионных красителей, особенно абсолютные величины характеристик, например, максимумов поглощения [13]. Однако относительная тенденция в изменении положения ВЗМО в рядах ПК 1—9 передается вполне логично, а именно повышается энергия ВЗМО при удлинении полиметиновой цепи и увеличении электронодонорности концевых гетероциклических групп при переходе от 5-нитроиндола к индолу и бензимидазолу. Ее ростом можно объяснить уменьшение времени нарастания и спада V_p согласно таким структурным изменениям ПК 1—9. Дело в том, что увеличение энергии ВЗМО повышает подвижность (степень делокализации) электронов в общей системе π -сопряжения. Это повышает эффективность взаимодействия таких электронов с электромагнитным полем световой волны.

Из табл. 1 видно, что время как нарастания фотовольтаического отклика, так и его спада уменьшается при удлинении полиметиновой цепи красителей. Аналогичная тенденция имеет место при увеличении электронодонорности концевых групп. Наоборот, уменьшение их электронодонорности увеличивает время нарастания и спада величины V_p .

В наших экспериментах исследованы образцы со свободной поверхностью пленок ФК, вследствие чего в этих пленках отсутствует электрическое поле, которое возникает при наличии контактной разности потенциалов. Поэтому появление положительных электрических зарядов на свободной поверхности пленок ФК при их облучении светом связано именно с диффузией фотогенерированных дырок в направлении от облучаемого контакта ИТО к свободной поверхности [14]. Диффузия носителей вызвана возникновением градиента концентрации подвижных носителей заряда, которых больше вблизи облучаемого электрода (в нашем случае ИТО). Такой диффузионный механизм возникновения фотовольтаического эффекта (эффект Дембера) характерен для фотополупроводниковых материалов, в которых при облучении образуются разноименные носители заряда (электроны и дырки) с отличающимися

подвижностями [14]. В исследуемых нами образцах более подвижными являются положительно заряженные носители (дырки), так как концентрация полимера ГКБЭ гораздо больше концентрации молекул красителя. Поэтому в результате диссоциации экситонов, концентрация которых максимальна вблизи контакта ИТО, дырки диффундируют в область пленки ФК с меньшей концентрацией экситонов. Последнее приводит к появлению положительного потенциала на свободной поверхности этой пленки с катионными ПК 1—9.

Появление фото-э.д.с. и изменение его знака на противоположный (по сравнению с ФК в ГКБЭ) в ФК на основе нефотопроводящего полимера ПВЭ и катионных ПК 1—9, а также в структурах, в которых катионный краситель нанесен на поверхность ИТО без полимера, можно объяснить следующим образом. При высокой концентрации ПК в ПВЭ молекулы красителя сильно сближены. Поэтому весьма вероятно образование комплексов столкновения ($\text{Dye}^{+*} \cdots \text{Dye}^+$) или даже эксимеров ($\text{Dye}^{\cdot} \cdots \text{Dye}^{2+}$) между невозбужденным и возбужденным катионом ПК, что может сопровождаться переносом электрона по схеме (1), обуславливающим фототок (схемы (2а), (2б)). Обратный перенос электрона может осуществляться за счет рекомбинации нейтрального и дикатион-радикалов (схема (3)):



где Dye^+ — катион (хромофор) красителя; Dye^{+*} — возбужденный катион после поглощения кванта света с энергией $h\nu$; Dye^{\cdot} — нейтральный радикал красителя; Dye^{2+} — дикатион-радикал красителя. ПК 4—6 должны образовывать дикатион-радикалы существенно труднее, чем их аналоги ПК 1—3 и 7—9 из-за больших значений энергии ионизации гетеро-остатков (низкие значения ВЗМО) по сравнению с таковыми у красителей 1—3 и 7—9. Этим можно объяснить, что ПК 4—6 имеют самые низкие значения фото-э.д.с. среди исследуемых катионных красителей в нефотопроводящем ПВЭ.

Схема (2а) отображает движение дырок в ФК на основе ПВЭ и ПК 1—9, а схема (2б) — движение электронов. Поскольку электронная проводимость определяется движением электрона по вакантным

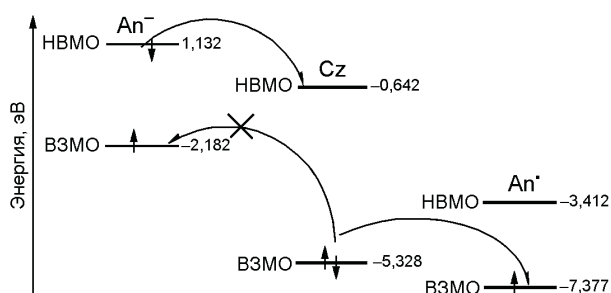


Рис. 2. Расположение энергетических уровней и возможные фотоиндуцированные электронные переходы в ГКБЭ (Cz), анионном ПК 10 (An^-) и его нейтральном радикале (An^\bullet).

орбиталям (HВМО) красителей 1—9, а дырочная проводимость связана с отрывом электрона с ВЗМО катионов красителей, то подвижность электронов должна быть выше, чем дырок, в данных ФК. Этим и объясняется отрицательный знак V_p для катионных ПК 1—9 в ПВЭ.

Рассмотрим эффект появления фото-э.д.с. в структурах на основе анионных ПК 10 и 11 в фотопроводящем полимере ГКБЭ. Энергия ВЗМО ПК 10 составляет $-2,182$ эВ (табл. 2, рис. 2), а Cz $-5,32$ эВ, поэтому межмолекулярный перенос электрона с ВЗМО полимера на ВЗМО красителя энергетически запрещен (рис. 2). В свою очередь, значения энергий HВМО ПК 10 и Cz равны соответственно $1,132$ и $-0,642$ эВ, вследствие чего при возбуждении молекулы красителя возможен переход электрона с HВМО ПК 10 на HВМО полимера, т. е. в этом случае краситель является донором, а ГКБЭ — акцептором. Аналогичная ситуация характерна и для ПК 11 (табл. 2). Наряду с этим при образовании контактных ионных пар анионным красителем возможен внутримолекулярный фотоперенос электрона с образованием нейтрального радикала анионным хромофором An^\bullet [15]. Согласно квантовохимическому расчету его образование понижает энергию ВЗМО ПК 10 и 11 настолько, что она становится ниже, чем у ВЗМО Cz. Следовательно, нейтральный радикал анионного красителя становится эффективным акцептором электрона. Он может захватывать его с карбазолильного фрагмента молекулы ГКБЭ, обуславливая дырочную проводимость [15]. В результате в смесях анионных ПК 10 и 11 с ГКБЭ возможно одновременное протекание двух вышеописанных процессов. Поскольку в наших экспериментах фиксируется отрицательный знак фото-э.д.с. для систем состава анионный краситель/ГКБЭ, то из этого можно сделать вывод, что процессы, в которых электронные переходы осуществляются с HВМО красителя на HВМО полимера, играют доминирую-

щую роль в данных системах. В них вероятность рекомбинации экситонов будет тем меньше, чем больше разность энергий HВМО анионных красителей и ГКБЭ. Эта разность для пары ПК 10/ГКБЭ составляет $1,952$ эВ, а для ПК 11/ГКБЭ — $1,159$ эВ. Поэтому вероятность рекомбинации экситонов у первой пары ниже, чем у второй, что сказывается на величинах фото-э.д.с.: -80 и -50 мВ соответственно.

В нефотопроводящем ПВЭ, у которого, в отличие от ГКБЭ, отсутствует π -электронная сопряженная система, невозможен межмолекулярный фотоперенос электрона от полимера к анионному красителю и наоборот. Поэтому в композициях ПВЭ + ПК 10 или ПК 11 фото-э.д.с. отсутствует (табл. 1).

Величина фотовольтаического отклика в ФК на основе фотопроводящего ГКБЭ и катионных ПК убывает с удлинением полиметиновой цепи главным образом из-за сближением ВЗМО красителей и ГКБЭ с ростом n . Также величина фото-э.д.с. уменьшается при отклонении электронодонорности концевых групп ПК от средней как в одну, так и в другую сторону. Аналогичные тенденции наблюдаются для катионных красителей и в нефотопроводящем ПВЭ, однако значения фото-э.д.с. существенно меньше и имеют противоположный знак по сравнению с ФК в ГКБЭ. Для ФК на основе анионных ПК в ГКБЭ величина фото-э.д.с. зависит от разности энергий HВМО красителя и полимера, которая уменьшается при удлинении полиметиновой цепи красителя, что обуславливает снижение фото-э.д.с.

Литература

1. Malinkiewicz O., Grancha T., Molina-Ontoria A. et al. // *Adv. Energy Mater.* — 2013. — 3. — P. 472—477.
2. Булавко Г. В., Иценко А. А. // *Успехи химии.* — 2014. — 83. — С. 575—599.
3. Bliznyuk V. N., Gasirowski J., Ishchenko A. A. et al. // *Org. Electron.* — 2014. — 15. — P. 1105—1112.
4. Гранчак В. М., Сахно Т. В., Кучмий С. Я. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2014. — 50, № 1. — С. 1—20. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — 50, N 1. — P. 1—20 (Engl. Transl.)]
5. Иценко А. А. // *Успехи химии.* — 1991. — 60, № 8. — С. 1708—1743.
6. Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Деревянко Н. А., Иценко А. А. // *Химия высоких энергий.* — 2015. — 49, № 3. — С. 220—225.
7. Ishchenko A. A. // *Pure and Appl. Chem.* — 2008. — 80, N 7. — P. 1525—538.
8. Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Давиденко И. И. и др. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2013. — 49, № 4. — С. 206—210. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — 49, N 4. — P. 219—223 (Engl. Transl.)]
9. Nonnenmacher M., O'Boyle M. P., Wickramasinghe H. K. // *Appl. Phys. Lett.* — 1991. — 58. — P. 2921—2923.

10. Granovsky A. A. Firefly version 8.0. www: <http://classic.chem.msu.ru/gran/firefly/index.html>.
11. Трошин П. А., Любоўская Р. Н., Разумов В. Ф. // Рос. нанотехнологии. — 2008. — 3, № 5/6. — С. 56—77.
12. Fabian J. // Dyes and Pigments. — 2010. — 84. — P. 36—53.
13. Kurdiukova I. V., Kulinich A. V., Ishchenko A. A. // New J. Chem. — 2012. — 34, N 8. — P. 1564—1567.
14. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1963.
15. Davidenko N. A., Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Studzinsky S. L. // Spectrochim. acta A. — 2012. — 98. — P. 271—274.

Поступила в редакцию 16 января 2015 г.

Вплив будови поліметинових барвників на їх фотовольтаїчні властивості в полімерних плівках

Г. В. Булавко¹, М. О. Давиденко¹, Н. О. Дерев'янка², О. О. Ищенко², А. В. Кулінич²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ 01601, Україна. E-mail: gennadiybulavko@mail.ru

² Інститут органічної хімії НАН України
вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна

Досліджено фотовольтаїчні властивості широкого набору структур на основі катіонних і аніонних полікарбоціанінів у полімерних матрицях. Виявлено, що знак електричного потенціалу (фото-е.р.с.) змінюється на протилежний при переході від фотопровідного полімеру до нефотопровідного. Встановлено, що величина фотовольтаїчного відгуку залежить від електронно-донорної здатності кінцевих груп, довжини поліметинового ланцюга, заряду хромофорного іона і типу полімерної матриці. Одержані експериментальні дані проаналізовано за допомогою квантовохімічних розрахунків іонів барвників та елементарної ланки полімеру неемпіричним методом DFT/B3LYP у базисі 6-31G(d,p).

Ключові слова: органічна фотовольтаїка, поліметинові барвники, фотопровідні і нефотопровідні полімери, фотоперенос електрона, електроннодонорність, енергія орбіталей.

Effect of the Polymethine Dye Structure on Their Photovoltaic Properties in Polymer Films

G. V. Bulavko¹, N. A. Davidenko¹, N. A. Derevyanko², A. A. Ishchenko², A. V. Kulinich²

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv
Vul. Volodymyrska, 64, Kyiv 01601, Ukraine. E-mail: gennadiybulavko@mail.ru

² Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Murmansk, 5, Kyiv 02660, Ukraine

Photovoltaic properties of a large set of structures comprising anionic and cationic polycarboyanines in polymer matrices have been investigated. The sign of the electric potential (photovoltage) has been found to be reversed in going from the photoconductive polymer to the non-photoconductive one. At that, the magnitude of photovoltaic response depends on the electron-donating properties of the terminal groups, the polymethine chain length, charge of the chromophore ion, and the polymer matrix nature. The experimental data have been analyzed by means of DFT/B3LYP/6-31G(d,p) quantum-chemical calculations of the dye ions and the polymer model unit.

Key words: organic photovoltaics, polymethine dyes, photoconductive and non-photoconductive polymers, electron photo-transfer, electron-donating ability, orbital energy.