

УДК 541.14; 621.383.51; 544.522.122

Влияние строения на фотовольтаические свойства мероцианиновых красителей в полимерных пленках

А. В. Кулинич¹, А. А. Ищенко¹, Г. В. Булавко², Н. А. Давиденко²

¹ Институт органической химии НАН Украины
ул. Мурманская, 5, Киев 02660, Украина. E-mail: andrii.kulinich@gmail.com

² Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64, Киев 01601, Украина

Установлены закономерности, связывающие фотовольтаические свойства со знаком сольватохромии, донорно-акцепторной способностью концевых групп и длиной полиметиновой цепи мероцианиновых красителей в пленках фото- и нефотопроводящего полимеров. На основании квантовохимического анализа методом DFT высказано предположение, что дырочная фотопроводимость исследуемых полимерных композитов вызвана переносом электрона с карбазольного фрагмента полимера на агрегат красителя.

Ключевые слова: мероцианиновые красители, органическая фотовольтаика, карбазолсодержащий полимер, фото-э.д.с.

В настоящее время полиметиновые красители (ПК) широко исследуются в качестве сенситизаторов для органической фотовольтаики [1—4]. И хотя лучшие результаты получены для органо-неорганических ячеек Гретцеля [5, 6], созданы на основе органических полупроводниковых материалов также композитные фотовольтаические преобразователи как слоистого типа [3, 7], так и с объемным гетеропереходом [1—4].

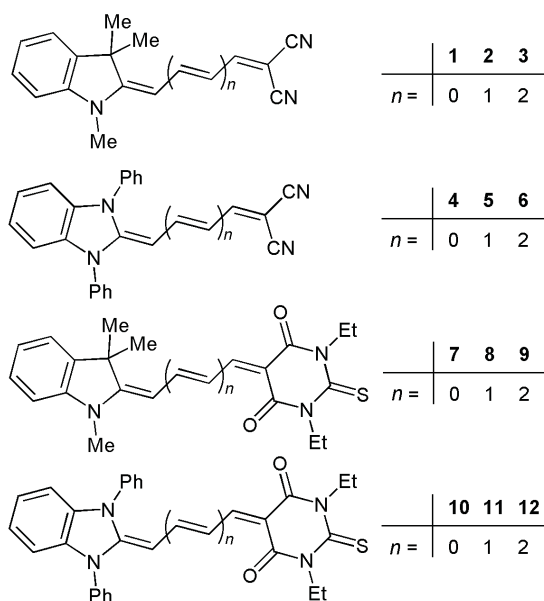
Преимуществом именно полиметиновых красителей в качестве сенситизаторов для преобразователей световой энергии являются их рекордные сечения поглощения и возможность варьировать область поглощения в широком спектральном диапазоне [8]. Первоначально наши исследования в этом направлении ограничивались ионными, главным образом катионными, полиметиновыми красителями [9], для которых вышеуказанные параметры достигают максимальных значений. Однако такие красители, имея солеобразное строение, могут существенным образом влиять как на фото-, так и на темновые процессы, протекающие в фотовольтаическом композите, что может отрицательно влиять на его эффективность [10—12].

Эту проблему можно решить, используя вместо ионных нейтральные (донорно-акцепторные — Д-п-А) мероцианиновые красители со спектральными характеристиками, близкими к характери-

кам соответствующих ионных полиметинов [13]. Несмотря на потенциальную перспективность использования мероцианинов в органических солнечных ячейках [4, 10, 11], систематические исследования влияния их строения на фотовольтаические характеристики не проводились.

Цель настоящей работы состоит в изучении влияния химического строения мероцианиновых красителей — длины полиметиновой цепи и донорно-акцепторных свойств концевых групп — на фотовольтаические свойства тонкопленочных полимерных композитов (ППК) на их основе.

В качестве объектов исследования выбраны мероцианины (**1—12**) [14, 15]. Эти соединения составляют четыре винилогических ряда, для которых, помимо длины полиметиновой цепи, варьируются донорно-акцепторные свойства обеих концевых групп: остатки индола и бензимидазола обладают средней и сильной донорностью, а остатки малонитрила и диэтилтиобарбитуровой кислоты — средней и сильной акцепторностью соответственно [14, 15]. Отметим, что мероцианины можно рассматривать как химические гибриды соответствующих материнских катионных и анионных полиметинов [13], причем фотовольтаические свойства ионных красителей, материнских по отношению к соединениям **1—6**, исследованы нами ранее [16]. Важным аспектом выбранных объектов является также то, что в одном



структурном типе имеются пары красителей, которые обладают противоположным знаком сольватохромии: мероцианины **1—3** и **7—9** — положительным, а **4—6** и **10—12** — отрицательным, т. е. у первых более дипольно возбужденное состояние, а у последних — основное [13].

В качестве матрицы фотоактивного слоя выбран соолигомер N-глицидилкарбазола и *n*-бутилглицидилового эфира (GCBE), характеризующийся дырочным типом проводимости, хорошими оптическими и пленкообразующими свойствами [17]. Для сравнения исследованы также пленки на основе нефотопроводящего поливинилбутираля PVB («Aldrich») с тем же содержанием красителей.

Образцы готовили в виде структур со свободной поверхностью пленок: [стеклянная подложка — ИТО — ППК], где ИТО — электропроводящий слой $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$. ППК получали путем полива растворов GCBE или же PVB и мероцианинов **1—12** в дихлорметане на стеклянные подложки со слоем ИТО. Затем образцы высушивались в термощкафу при температуре 80 °С в течение 24 ч. Толщина ППК измерялась при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4. Она составляла ~1 мкм.

Величину электрического потенциала (фото-э.д.с.) поверхности ППК до облучения светом, его изменение во время облучения и после выключения света определяли методом электрометрического зонда (метод Кельвина) [18]. Для облучения образцов применяли светодиоды с максимумами излучения (460, 532 и 650 нм), близкими к максимумам поглощения соответствующих красителей (табл. 1). Сила света излучения светодиодов составляла 25—30 кд, что обеспечивало интенсивность светового потока, падающего на образец со стороны

Таблица 1

Фотовольтаические характеристики и максимумы поглощения ППК на основе олигомера GCBE и мероцианинов 1—12 с 10 % мас. красителя

Краситель	Фото-э.д.с., мВ	λ_{max} , нм
1	+60	465
2	+100	543
3	+160	630
4	+160	503
5	+100	605
6	+60	712
7	+80	439
8	+90	543
9	+110	556
10	+130	478
11	+90	578
12	+50	678

стеклянной подложки, ~35—40 Вт/м²; расстояние между светодиодом и стеклянной поверхностью образцов составляло 0,25 мм. Спектры оптического поглощения исследуемых образцов измеряли при помощи спектрофотометра «Shimadzu UV 3100». Все измерения проведены при температуре 20 °С. Квантовохимические расчеты молекул N-метилкарбазола (как модельного мономера GCBE) и мероцианинов **1—12** выполнены неэмпирическим методом DFT с использованием гибридных функционалов B3LYP и CAM-B3LYP в базе 6-31G(d,p) с предварительной оптимизацией геометрии в том же базе с использованием программного пакета Gaussian [19]. Моделирование проводилось как в приближении вакуума, так и с учетом влияния полярной среды с использованием метода PCM [20]. Расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов объединенного вычислительного кластера НТК «Институт монокристаллов» и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

Для ППК с низкой концентрацией мероцианинов **1—12** (<1 %) фотовольтаический эффект при облучении в полосу поглощения красителя не обнаружен. Для композитов на основе GCBE он регистрировался при увеличении концентрации мероцианинов, достигая максимальных значений при 10 % мас. красителя (табл. 1). При этом прослеживается закономерность, а именно: величина фотовольтаического отклика при

удлинении полиметиновой цепи увеличивается в случае положительно сольватохромных производных индола **1—3** и **7—9** и уменьшается для отрицательно сольватохромных производных бензимидазола **4—6** и **10—12** (табл. 1). Для ППК на основе PVB фото-э.д.с. не регистрировалась даже при 10 % концентрации красителей.

Отметим, что для соответствующих ионных полиметиновых красителей (как катионных, так и анионных) переход к высшим винилогам неизменно приводил к уменьшению фото-э.д.с. [10, 11]. Таким образом, на примере мероцианинов впервые наблюдается увеличение фото-э.д.с. в композитах с карбазолсодержащими полимерами при удлинении полиметиновой цепи. Подобная закономерность нетривиальна. Действительно, зная о том, что GCBE характеризуется дырочной проводимостью, можно предположить, что он является донорным компонентом исследуемых фотовольтаических композитов. Поскольку длина волны источника освещения выбиралась близкой к максимуму поглощения соответствующего мероцианина, т. е. происходило возбуждение именно допирующего компонента, то генерация носителей заряда должна была происходить вследствие межмолекулярного переноса электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) GCBE на ВЗМО возбужденной молекулы красителя. В общем случае, независимо от того, происходит возбуждение донорного или акцепторного компонента, максимально достижимая величина фото-э.д.с. определяется разностью между энергиями низшей вакантной молекулярной орбитали НВМО акцептора и ВЗМО донора [12]. Следовательно, величина фото-э.д.с. должна быть пропорциональна разности между энергиями ВЗМО полимера и НВМО красителя (акцептора). Известно, однако, что удлинение полиметиновой цепи приводит к уменьшению энергетической щели за счет как повышения уровня ВЗМО, так и понижения уровня НВМО у высших винилогов [8]. Поэтому разность между энергиями ВЗМО GCBE и НВМО красителя всегда уменьшается при удлинении хромофора полиметинов.

Более строгий анализ этой проблемы требует сопоставления реальных энергий граничных орбиталей GCBE и исследуемых красителей. Поскольку ключевой донорный фрагмент GCBE — N-алкилкарбазол — тот же, что и у поливинилкарбазола (PVK), в качестве экспериментальных значений энергий его граничных орбиталей выбраны соответствующие параметры PVK: $-5,5$ эВ для ВЗМО и $-2,0$ эВ для НВМО [21]. Экспериментальные энергии ВЗМО и НВМО мероцианинов-аналогов **2** и **5**, отличающихся знаком сольватохромии, определенные с использованием метода циклической вольтамперометрии

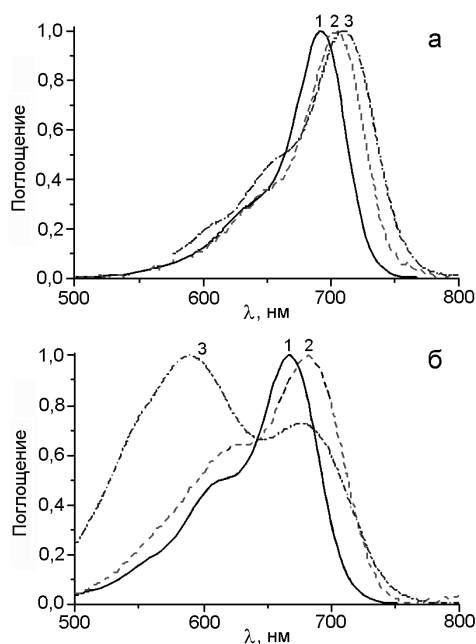
Таблица 2

Рассчитанные методом DFT/functional/6-31G(d,p) значения энергий (эВ) граничных орбиталей N-метилкарбазола (Cz) и красителей **1—12**

Молекула	МО	B3LYP		CAM-B3LYP	
		Вакуум	MeCN	Вакуум	MeCN
Cz	ВЗМО	-5,329	-5,463	-6,636	-6,771
	НВМО	-0,642	-0,820	0,592	0,411
1	ВЗМО	-5,631	-5,528	-6,855	-6,733
	НВМО	-2,167	-2,118	-0,970	-0,933
2	ВЗМО	-5,380	-5,240	-6,548	-6,362
	НВМО	-2,443	-2,402	-1,324	-1,312
3	ВЗМО	-5,190	-5,031	-6,320	-6,097
	НВМО	-2,611	-2,589	-1,542	-1,565
4	ВЗМО	-5,042	-5,236	-6,232	-6,424
	НВМО	-1,580	-1,688	-0,404	-0,507
5	ВЗМО	-4,841	-4,958	-5,963	-6,052
	НВМО	-1,937	-2,034	-0,841	-0,944
6	ВЗМО	-4,694	-4,765	-5,772	-5,784
	НВМО	-2,177	-2,275	-1,146	-1,259
7	ВЗМО	-5,479	-5,560	-6,718	-6,770
	НВМО	-2,290	-2,385	-1,166	-1,260
8	ВЗМО	-5,275	-5,287	-6,434	-6,406
	НВМО	-2,508	-2,604	-1,447	-1,568
9	ВЗМО	-5,106	-5,082	-6,225	-6,134
	НВМО	-2,649	-2,755	-1,625	-1,790
10	ВЗМО	-5,020	-5,338	-6,214	-6,551
	НВМО	-1,785	-1,987	-0,660	-0,828
11	ВЗМО	-4,806	-5,065	-5,917	-6,197
	НВМО	-2,060	-2,247	-1,014	-1,168
12	ВЗМО	-4,662	-4,870	-5,724	-5,944
	НВМО	-2,263	-2,440	-1,276	-1,416

(растворитель ацетонитрил; Fc/Fc⁺ в качестве рекомендованной IUPAC реперной редокс-системы, чей электрохимический потенциал не зависит от полярности среды), составили $-5,148$ и $-3,191$ эВ для **2** и $-4,902$ и $-2,961$ эВ для **5**.

Также рассчитывали энергии граничных орбиталей N-метилкарбазола и красителей **1—12** квантовохимическим методом DFT с использованием гибридных функционалов B3LYP и CAM-B3LYP, отличающихся вкладом хартри-фоковских обменных взаимодействий на больших расстояниях (табл. 2).



Нормированные электронные спектры поглощения мероцианинов **9** (а) и **12** (б) в дихлорметане (1), GCBE при малой концентрации (<1 %) красителей (2) и GCBE при 10 % мас. красителей (3).

Поскольку мероцианины являются дипольными (донорно-акцепторными) соединениями, их электронное строение подвержено сильному влиянию окружающей среды [22]. Поэтому моделирование выполнено как в приближении вакуума, так и с учетом полярного растворителя методом РСМ. В качестве такового выбран ацетонитрил, поскольку в нем получены упомянутые выше экспериментальные данные.

Сравнение данных табл. 2 с экспериментальными показало, что лучшая их корреляция достигается при использовании функционала B3LYP. Более того, учет влияния среды ведет к улучшению согласования расчета и эксперимента, давая значения энергий ВЗМО полиметинов и N-метилкарбазола, практически совпадающие с экспериментальными. Корреляция для энергий НВМО хуже (табл. 2), тем не менее моделирование адекватно передает экспериментальные тенденции.

Сопоставление значений энергии ВЗМО полимера и исследуемых красителей показывает, что только два (**1** и **7**) из двенадцати мероцианинов могут выступать акцепторами по отношению к GCBE, поскольку только у них ВЗМО лежат ниже, чем ВЗМО полимера. Даже в этих случаях разность энергий ВЗМО красителя и полимера составляет менее 0,1 эВ, что меньше величины 0,3 эВ, оптимальной для обеспечения эффективной диссоциации возникающих

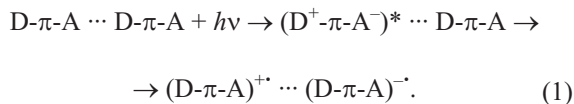
вследствие переноса электрона электронно-дырочных пар в образцах со свободной поверхностью пленок [23]. Энергия НВМО мероцианинов **1—12** также во всех случаях ниже, чем НВМО полимера, т. е. красители не могут выступать и донорным компонентом в таких композитах.

Таким образом, результаты расчета указывают на то, что красители **1—12** не должны сенсibilизировать фото-э.д.с. в композитах с GCBE. Этот «отрицательный» результат согласуется с фактом отсутствия фотовольтаического отклика в исследуемых системах при низких концентрациях мероцианинов. Следовательно, наблюдаемые эффекты должны быть связаны с процессами, вызванными образованием агрегатов красителей при их высоких концентрациях в GCBE.

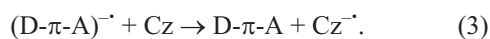
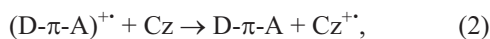
Найдено, что длинноволновые полосы поглощения пленок GCBE с низким содержанием мероцианинов **1—12** (<1 %) подобны их полосам поглощения в средне- и сильнополярных растворителях, что указывает на отсутствие сильного взаимодействия между их хромофорами при таких концентрациях. Увеличение концентрации красителей в полимере, в отличие от растворов в органических растворителях, вызывает значительные изменения в спектрах, что свидетельствует об их ассоциации в GCBE. Так, композиты с 10 % содержанием мероцианинов имеют смещенные и сильно уширенные полосы поглощения по сравнению с аналогичными спектрами в жидких растворах (рисунок, а). У наиболее дипольных производных бензимидазола и диэтилгиобарбитуровой кислоты **10—12** появляется даже новая коротковолновая полоса, которую можно отнести к Н-агрегатам (рисунок, б). При этом у красителей **1—9** полосы поглощения при высоких концентрациях смещаются bathochромно, и лишь для мероцианинов **10—12** наблюдается их гипсохромный сдвиг.

Следовательно, спектральные данные указывают на сильное взаимодействие между молекулами мероцианинов **1—12** вследствие их ассоциации при увеличении концентрации в полимерных матрицах. Образование агрегатов красителей в таких композитах имеет несколько важных следствий. Во-первых, при агрегации происходит расщепление их граничных орбиталей, приводящее к изменению их энергий. Во-вторых, образовавшиеся агрегаты красителей при достаточно большом их размере являются по сути «островками», отличными по свойствам от матрицы GCBE. В таких агрегатах может облегчаться внутри- и межмолекулярный перенос электрона между молекулами красителя как за счет взаимной поляризации молекул, так и за счет уменьшения энергетической щели между дырочным и электронным уровнями. Иными словами, в них молекулы

мероцианина могут выступать одновременно и донорным, и акцепторным компонентом при генерации носителей заряда. В-третьих, такая агрегация сопровождается появлением молекул красителя, находящихся в различном микроокружении, что также может способствовать межмолекулярному переносу электрона между молекулами мероцианинов, приводящему к появлению электронно-дырочных пар:



Наличие фото-э.д.с. в фотопроводящем GCBE и ее отсутствие в нефотопроводящем PVB даже при высоких концентрациях мероцианинов указывает на то, что диссоциация и транспорт носителей заряда в карбазолсодержащем полимере происходят при его участии. Возможны следующие схемы передачи заряда на полимер:



Положительный знак фото-э.д.с. для всех пленок на основе GCBE указывает на преимущественно дырочный тип возникающей проводимости (поскольку миграция носителей заряда должна происходить в направлении от источника света к свободной поверхности пленок), т. е. реализуется прежде всего схема (2), в которой GCBE выступает в роли донора электрона, с дальнейшим переносом заряда согласно схеме



Зависимость величины возникающего на поверхности пленок потенциала от структуры мероцианинов может быть связана с несколькими факторами. Так, можно полагать, что генерация электронно-дырочных пар должна быть более эффективна для положительно сольватохромных мероцианинов (1—3, 7—9), поскольку в их молекулах электронное возбуждение сопровождается ростом дипольного момента, т. е. усилением разделения заряда в хромофоре, что должно способствовать межмолекулярному его переносу в агрегатах красителей. Наоборот, для молекул отрицательно сольватохромных мероцианинов 4—6 и 10—12 дипольность в возбужденном состоянии уменьшается [13]. Однако тенденции зависимости фото-э.д.с. от структуры красителей сложнее и включают в себя также и длину полиметиновой цепи (табл. 1). Ранее при исследовании

зависимости электронного строения мероцианинов в кристалле от их структуры замечено, что для отрицательно сольватохромных красителей, в отличие от положительно сольватохромных, переход к высшим винилогам сопровождается усилением дипольности их молекул [24]. При этом и для тех, и для других сила межмолекулярных взаимодействий должна возрастать для высших винилогов за счет усиления как дисперсионных взаимодействий, так и поляризуемости молекул.

Таким образом, удлинение полиметиновой цепи повышает склонность мероцианинов к агрегации. Именно этим, по-видимому, следует объяснить увеличение фото-э.д.с. в рядах положительно сольватохромных красителей 1—3 и 7—9. У отрицательно сольватохромных мероцианинов 4—6 и 10—12 склонность к ассоциации изначально выше благодаря большей дипольности их молекул. И действительно, для коротких винилогов 4 и 10 величины фото-э.д.с. выше, чем у их индольных аналогов 1 и 7 (табл. 2). Однако при удлинении полиметиновой цепи в рядах 4—6 и 10—12 вследствие роста дипольности молекул в ассоциатах электронный переход в возбужденное состояние сопровождается переносом электронной плотности от акцепторных групп к остатку бензимидазола, т. е. уменьшением дипольного момента, что приводит к уменьшению вероятности межмолекулярного переноса заряда, т. е. генерации электронно-дырочных пар.

Исследование фотовольтаических эффектов полимерных пленок, допированных мероцианиновыми красителями, показало, что возникновение в них фото-э.д.с. не происходит в случае нефотопроводящих полимеров (PVB). В фотопроводящем GCBE фототклик наблюдался лишь при очень высоких концентрациях красителей, при которых согласно спектральным данным происходит их ассоциация (агрегация). Причем для положительно сольватохромных мероцианинов, производных индола, величина фото-э.д.с. возрастает при удлинении полиметиновой цепи, а для отрицательно сольватохромных производных бензимидазола, наоборот, уменьшается.

Выполненные DFT квантовохимические расчеты показали, что отсутствие фото-э.д.с. при низких концентрациях мероцианинов объясняется тем, что уровень ВЗМО полимера ниже или же равен уровням ВЗМО мероцианинов, т. е. перенос электрона с карбазола на возбужденную молекулу мероцианина не реализуется. Однако при высоких концентрациях красителей за счет их ассоциации и неоднородной сольватации становится вероятным межмолекулярный перенос электрона между молекулами мероцианина с образованием катион- и анион-радикалов. Причем понижение энергии ВЗМО при образовании

катион-радикала, по-видимому, делает возможным дальнейший захват электрона с полимера, т. е. возникновение фототока за счет дырочной проводимости.

Из результатов этого исследования можно сделать вывод, что для создания эффективных органических фотовольтаических композитов на основе мероцианиновых красителей необходимо либо повышать энергию ВЗМО фотопроводящего полимера, либо понижать уровень ВЗМО красителя. Однако в первом случае мы переходим к полимерам, которые обладают собственным поглощением в видимой части спектра (РЗНТ, МЕН-PPV) [11]. Подобные материалы сравнительно дорогие, а сенсбилизация их красителями может из-за конкуренции нескольких фотопроцессов (возбуждение как красителя, так и полимера) приводить не к росту, а даже к уменьшению фотоотклика. Например, пленки РЗНТ и МЕН-PPV, допированные 10 % мероцианина **2**, продемонстрировали меньшие фото-э.д.с., чем пленка на основе GCBE. Поэтому более перспективным представляется второй подход — понижение уровня ВЗМО допирующего красителя. Квантовохимические расчеты показывают, что этого можно достигнуть, например, при переходе от гетероциклических донорных групп к диалкил(или диарил)аминофенильным.

Литература

1. Malinkiewicz O., Grancha T., Molina-Ontoria A. et al. // *Adv. Energy Mater.* — 2013. — **3**, N 4. — P. 472—477. doi:10.1002/aenm.201200764
2. Булавко Г. В., Ищенко А. А. // *Успехи химии.* — 2014. — **83**, № 7. — С. 575—599. doi:10.1070/RC2014v083n07ABEH004417
3. Bliznyuk V. N., Gasiorowski J., Ishchenko A. A. et al. // *Org. Electron.* — 2014. — **15**, N 6. — P. 1105—1112. doi:10.1016/j.orgel.2014.03.003
4. Arjona-Esteban A., Krumrain J., Liess A. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2015. — **137**, N 42. — P. 13524—13534. doi:10.1021/jacs.5b06722
5. Saccone D., Galliano S., Barbero N. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* — 2016. — N 13. — P. 2244—2259. doi:10.1002/ejoc.201501598
6. Lee C.-P., Lin R. Y.-Y., Lin L.-Y. et al. // *RSC Adv.* — 2015. — **5**, N 30. — P. 23810—23825. doi:10.1039/C4RA16493H
7. 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.)]. doi:10.1007/s11237-014-9342-1
8. Ищенко А. А. // *Успехи химии.* — 1991. — **60**, № 8. — С. 1708—1743. doi:10.1070/RC1991v060n08ABEH001116
9. Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. // *Химия высок. энергий.* — 2015. — **49**, № 5. — С. 372—376. doi:10.1134/S0018143915050045
10. Bliznyuk V. N., Gasiorowski J., Ishchenko A. A. et al. // *Appl. Surface Sci.* — 2016. — **389**. — P. 419—427. doi:10.1016/j.apsusc.2016.07.130
11. Bulavko G. V., Davidenko N. A., Shkavro A. G. et al. // *Funct. Mater. Lett.* — 2017. — **10**, N 2. — P. 1750007(1-5). doi:10.1142/S1793604717500072
12. Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2016. — **52**, № 6. — С. 331—336. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — **52**, N 6. — P. 331—336 (Engl. Transl.)]. doi:10.1007/s11237-017-9486-x
13. Кулинич А. В., Ищенко А. А. // *Успехи химии.* — 2009. — **78**, № 2. — С. 151—175. doi:10.1070/RC2009v078n02ABEH003900
14. Кулинич А. В., Деревянко Н. А., Ищенко А. А. // *Изв. АН. Сер. хим.* — 2005. — **54**, № 12. — С. 2726—2735. doi:10.1007/s11172-006-0196-x
15. Kulinich A. V., Derevyanko N. A., Ishchenko A. A. // *J. Photochem. and Photobiol. A.* — 2007. — **188**, N 2/3. — P. 207—217. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.12.014
16. Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Деревянко Н. А. и др. // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2015. — **51**, № 1. — С. 34—40. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 1. — P. 37—44 (Engl. Transl.)]. doi:10.1007/s11237-015-9395-9
17. Булавко Г. В., Давиденко Н. А., Ищенко А. А. и др. // *Письма в ЖТФ.* — 2015. — **41**, № 4. — С. 77—85. doi:10.1134/S1063785015020182
18. Nonnenmacher M., O'Boyle M. P., Wickramasinghe H. K. // *Appl. Phys. Lett.* — 1991. — **58**, N 25. — P. 2921—2923. doi:10.1063/1.105227
19. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. *Gaussian 09*, Rev. D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
20. Dierksen M., Grimme S. // *J. Phys. Chem. A.* — 2004. — **108**, N 46. — P. 10225—10327. doi:10.1021/jp047289
21. Kido J., Hongawa K., Okuyama K., Nagai K. // *Appl. Phys. Lett.* — 1993. — **63**, N 19. — P. 2627—2629. doi:10.1063/1.110402
22. Kulinich A. V., Mikitenko E. K., Ishchenko A. A. // *Phys. Chem. Phys.* — 2016. — **18**, N 5. — P. 3444—3453. doi:10.1039/c5cp06653k
23. Nelson J. // *Phys. Rev. B* — 2003. — **67**, N 15. — P. 155209(1-10). doi:10.1103/PhysRevB.67.155209
24. Ishchenko A. A., Kulinich A. V., Shishkina S. V. // *Dyes and Pigments.* — 2017. — **145**. — P. 181—188. doi:10.1016/j.dyepig.2017.06.009

Поступила в редакцию 18 мая 2018 г.

Вплив будови на фотовольтаїчні властивості мероціанінових барвників у полімерних плівках

А. В. Кулініч¹, О. О. Іщенко¹, Г. В. Булавко², М. О. Давиденко²

¹ Інститут органічної хімії НАН України
вул. Мурманська, 5, Київ 02660, Україна. E-mail: andrii.kulinich@gmail.com

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ 01601, Україна

Встановлено закономірності, що зв'язують фотовольтаїчні властивості зі знаком сольватохромії, донорно-акцепторною здатністю кінцевих груп і довжиною поліметинового ланцюга мероціанінових барвників у плівках фото- і нефотопровідного полімерів. На підставі квантовохімічного аналізу методом DFT висловлено припущення, що діркова фотопровідність досліджуваних полімерних композитів пов'язана з перенесенням електрона з карбазольного фрагменту полімеру на агрегат барвника.

Ключові слова: мероціанінові барвники, органічна фотовольтаїка, карбазолвмісний полімер, фото-е.р.с.

Influence of the Structure on the Photovoltaic Properties of Merocyanine Dyes in Polymer Films

A. V. Kulinich¹, A. A. Ishchenko¹, G. V. Bulavko², N. A. Davidenko²

¹ Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Murmanska Str., 5, Kyiv 02660, Ukraine. E-mail: andrii.kulinich@gmail.com

² Taras Shevchenko National University of Kyiv
Volodymyrska Str., 64, Kyiv 01601, Ukraine

Regularities connecting photovoltaic properties with the solvatochromic sign, the donor–acceptor capacity of the terminal groups, and the polymethine chain length of merocyanine dyes in photoconductive and non-photoconductive polymer films have been revealed. Based on the quantum–chemical analysis by the DFT method, it was suggested that the hole photoconductivity of the studied polymer composites is related to the electron transfer from the carbazole fragment of the polymer to the dye aggregate.

Key words: merocyanine dyes, organic photovoltaics, carbazole-containing polymer, photo-emf.