

УДК 541.14;621.383.51;544.522.122

Г. В. Булавко, член-корреспондент НАН України А. А. Ищенко

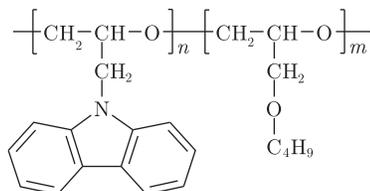
Природа аниона и фотовольтаические свойства катионных полиметиновых красителей

Обнаружено, что природа аниона катионных полиметиновых красителей в полимерных композитах влияет на величину фотоэдс. На основании исследования спектрально-люминесцентных свойств установлено, что полиметины в них образуют контактные ионные пары. Показано, что различие в поведении анионов определяется их способностью к фотоиндуцированному переносу электрона в этих парах.

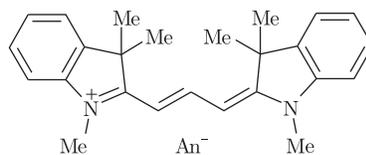
Ключевые слова: фотоэдс, органическая фотовольтаика, полиметиновые красители, природа аниона, фотоперенос электрона.

Для фотовольтаических преобразователей солнечной энергии особый интерес представляют полиметиновые красители (ПК), обладающие наиболее широким диапазоном изменения фотофизических и фотохимических свойств среди органических соединений [1]. Традиционно считалось, что на фотовольтаические свойства структур на основе ионных ПК влияет лишь строение хромофора, роль неокрашенного противоиона в структурах с объемным гетеропереходом не учитывалась [2], а в двухслойных структурах отмечалась лишь в работах [3, 4].

Цель работы — исследование влияния природы аниона на фотовольтаические свойства пленочных фотополупроводниковых композитов (ФК) со свободной поверхностью на основе фотопроводящего соолигомера ГКБЭ и катионных симметричных полиметинов **1–7**, имеющих в своей структуре одинаковый хромофор (катион), но различные анионы двух типов: с высокими BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , Cl^- (1-я группа) и низкими Br^- , I^- , $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}^-$ (2-я группа) значениями окислительных потенциалов



ГКБЭ



1–7, где An: BF_4^- (**1**), ClO_4^- (**2**), PF_6^- (**3**), Cl^- (**4**), Br^- (**5**), I^- (**6**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}^-$ (**7**)

© Г. В. Булавко, А. А. Ищенко, 2015

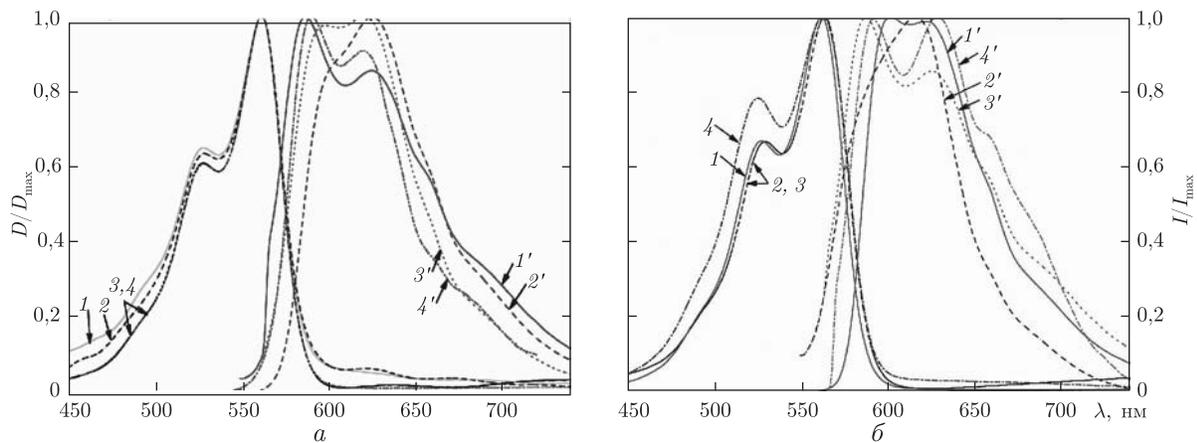


Рис. 1. Нормированные электронные спектры поглощения D/D_{\max} (1–4) и флуоресценции I/I_{\max} (1'–4') пленок ГКВЭ + ПК5 (1, 1'), ПК 4 (2, 2'), ПК 1 (3, 3'), ПК 6 (4, 4'); массовая концентрация ПК 1% (а) и 10% (б); $\lambda_{\text{возб}}$ флуоресценции 532 нм

Приготовление образцов и исследование их фотовольтаических и спектрально-люминесцентных свойств проводили по методике [5].

Квантово-химические расчеты катиона ПК 1–7 выполнены в программном пакете Gaussian 8.0 неэмпирическим методом DFT (теории функционала плотности) в базисе B3LYP/6-31G(d, p) с предварительной оптимизацией геометрии основного состояния в том же базисе.

В видимой области спектра пленки ФК с малой концентрацией ПК 1–7 (<5% по массе) имеют одну полосу поглощения, форма которой подобна таковой в жидких растворителях и характеризуется универсальным контуром, отличительным для типичных органических красителей [6] и практически не зависит от природы аниона (а на рис. 1). При массовой концентрации красителя 10% контур полосы поглощения ПК 1–7 принципиально не изменяется; наблюдается небольшой рост интенсивности коротковолнового максимума поглощения и связанное с этим незначительное уширение полосы (см. б на рис. 1). Природа аниона и в данном случае существенно не влияет на положение и форму полосы. Неожиданным оказалось то, что в спектрах флуоресценции не только при высоких (см. б на рис. 1), но и при низких концентрациях (см. а на рис. 1) обнаружилась сильная зависимость положения и формы полос от природы аниона. Аналогичная тенденция имеет место и в спектрах возбуждения флуоресценции (рис. 2). Зависимость спектров флуоресценции от природы аниона указывает на то, что в возбужденном состоянии ПК 1–7 образуют контактные ионные пары [7, 8].

Анион в контактных ионных парах ПК 1–7 локализуется в области пятичленного гетероцикла [9], поскольку именно в ней сосредоточен максимальный положительный заряд, как следует из данных квантово-химического расчета. Для оценки зарядового поля в области локализации аниона просуммируем значения зарядов на скелетных атомах пятичленного гетероцикла, NCH_3 -группе и α -углеродном атоме полиметиновой цепи вместе со связанными с ними атомами водорода. В основном состоянии суммарный заряд равен 0,255, а в возбужденном — 0,291. Рост положительного заряда в возбужденном состоянии должен привести к образованию более тесной ионной пары в нем по сравнению с основным. Это подтверждается значительно более сильной зависимостью спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, чем спектров поглощения от природы аниона (см. рис. 1).

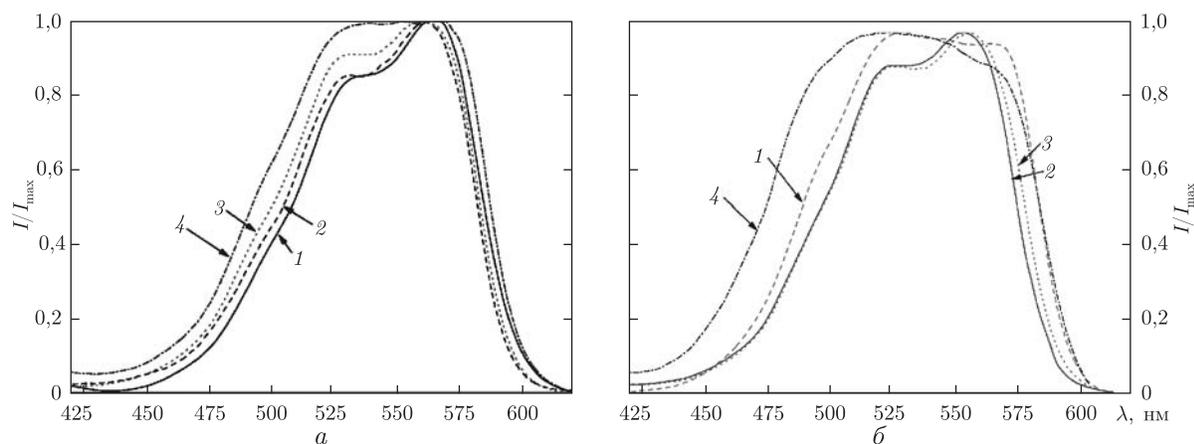


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения флуоресценции пленок **ГКБЭ** + ПК 5 (1), ПК 4 (2), ПК 1 (3), ПК 6 (4); массовая концентрация ПК 1% (а) и 10% (б); $\lambda_{\text{рег.}} = 700 \text{ нм}$

Для образцов ФК с высокой концентрацией красителей ($>5\%$ по массе) обнаружен фотовольтаический эффект (табл. 1). У ПК 1–4 он значительно больше, чем у ПК 5–7. Максимальное значение фотоэдс фиксируется при массовой концентрации красителя 10% и мало отличается в группах красителей: $+(310 \pm 30) \text{ мВ}$ для ПК 1–4 (1-я группа) и $(110 \pm 10) \text{ мВ}$ для ПК 5–7 (2-я группа). Зависимости величины фотоэдс от времени между 1-й и 2-й группами также сильно отличаются. У ПК 1–4 нарастание и особенно релаксация фотоэдс соответственно после включения и выключения света протекает гораздо быстрее, чем у ПК 5–7. Далее достигается практически равные значения фотоэдс в обеих группах красителей, величина которой сохраняется десятки минут.

Показательно, что отличие в величине и кинетике фотовольтаического эффекта между 1-й и 2-й группами ПК значительно больше, чем внутри групп. Это нетривиальный результат, так как контраст в электронном и стерическом строении анионов в каждой группе не меньше такового между анионами разных групп, а по сравнению с анионами Cl^- (ПК 4) и Br^- (ПК 6), принадлежащих соответственно к 1-й и 2-й группам — даже больше (см. табл. 1). Следовательно, фотовольтаический отклик ПК 1–7 связан с общим макроскопическим свойством анионов, а не микроскопическими особенностями их структуры. Это свойство должно быть связано с участием аниона в электронных процессах в поли-

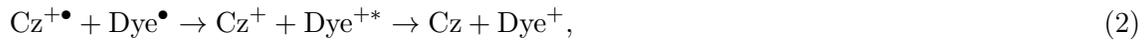
Таблица 1. Значения окислительных потенциалов анионов ПК 1–7 и фотоэдс в структурах на основе **ГКБЭ** при массовом содержании 10% ПК 1–7

Структура	Анион	Окислительный потенциал аниона*, эВ	Фотоэдс, мВ
ГКБЭ + 10% ПК 1	BF_4^-	$-6,75 [11]**$	+310
ГКБЭ + 10% ПК 2	ClO_4^-	$-5,25 [12]$	+280
ГКБЭ + 10% ПК 3	PF_6^-	$-7,35 [11]**$	+300
ГКБЭ + 10% ПК 4	Cl^-	$-3,61 [12]$	+290
ГКБЭ + 10% ПК 5	Br^-	$-3,36 [11]$	+110
ГКБЭ + 10% ПК 6	I^-	$-3,06 [12]$	+90
ГКБЭ + 10% ПК 7	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}^-$	—	+90

*Значение окислительного потенциала равно значению энергии сродства к электрону с обратным знаком нейтрального радикала соответствующего аниона.

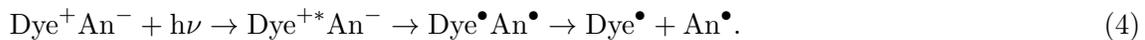
**Рассчитано квантово-химически.

мере. Дело в том, что процессы образования, диссоциации (схема 1) электронно-дырочных пар (ЭДП), их рекомбинации (схема 2) и возникновения дырочной проводимости, обуславливающей фотоэдс (схема 3), у катионных красителей традиционно описываются без его участия:



где Dye^+ — катион (хромофор) красителя; Dye^{+*} — возбужденный катион после поглощения кванта света с энергией $h\nu$; Dye^\bullet — нейтральный радикал красителя; Cz — карбазольный фрагмент; $\text{Cz}^{+\bullet}$ — катион-радикал этого фрагмента.

Поскольку исследуемые ПК при высоких концентрациях в ФК образуют контактные ионные пары $\text{Dye}^+ \text{An}^-$, то в них может произойти фотоиндуцированный внутримолекулярный перенос электрона от аниона к катиону с образованием радикальной пары $\text{Dye}^\bullet \text{An}^\bullet$ с последующей ее диссоциацией на нейтральные радикалы [10] (схема 4):



У ПК 1–4, анионы которых обладают высокими окислительными потенциалами [11, 12], такой перенос не должен реализоваться. Поэтому фотопроцессы в ФК на их основе будут осуществляться по классическим схемам (1)–(3). Схема (4) может реализоваться в образцах с ПК 5, 6, поскольку анионы Br^- и I^- обладают меньшим окислительным потенциалом, чем BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , Cl^- у ПК 1–4 (см. табл. 1). Отметим, что у ПК 7 фотоперенос электрона существенно облегчен из-за сближения катиона с анионом за счет дисперсионных взаимодействий легкополяризуемых π -систем полиметинового хромофора и фенильного фрагмента тозилат-иона [9]. В результате помимо основного процесса рекомбинации ЭДП в ФК с ПК 5–7 (схема 2) могут протекать также побочные процессы, например (5) и (6):



Процессы (5) и (6) обуславливают уменьшение количества свободных носителей заряда, что приводит к снижению фотоэдс в образцах с ПК 5–7, по сравнению с ПК 1–4.

Можно предположить, что анионы Br^- и I^- влияют на фотовольтаические свойства красителей как внешние тяжелые атомы, способные усиливать интеркомбинационную конверсию в красителях [13]. Однако тозилат-анион, не являющийся активатором триплетов, но склонный к фотопереносу электрона в контактных ионных парах, дает практически такие же значения фотоэдс, как Br^- и I^- (см. табл. 1). Следовательно, вклад переноса электрона в фотовольтаический эффект у бромид- и иодид-анионов является доминирующим.

Отметим, что в работах [3, 4] различие во влиянии анионов PF_6^- и Cl^- в слоистых структурах на основе винилогического аналога ПК 3 и 4 — гексаметилиндодикарбоцианина на фотовольтаические свойства связывают с различной подвижностью анионов в слоях. Однако, по меньшей мере в нашем случае, этот эффект не является определяющим. Дело в том, что различие в фотоэдс в структурах с ПК 3 и 4 составляет всего лишь 10 мВ (в группе ПК 1–4 оно не превышает 30 мВ), тогда как между группами анионов с высокими

и низкими окислительными потенциалами оно на порядок выше: минимальное различие — 170 мВ, максимальное — 220 мВ (см. табл. 1). Следовательно, фотоперенос электрона играет доминирующую роль в возникновении данных эффектов.

Таким образом, фотовольтаические свойства структур на основе ионных органических красителей определяются не только строением хромофора, но и природой противоиона. Ключевую роль в ней играют окислительно-восстановительные свойства противоиона. Они отвечают за его способность к фотоиндуцированному переносу электрона в ионных парах красителей, приводящему к образованию радикальных частиц, участвующих в фотопроцессах фотовольтаической ячейки. Эти особенности ионных органических красителей необходимо учитывать при разработке фотовольтаических преобразователей солнечной энергии на их основе.

Цитированная литература

1. *Bulavko G. V., Ishchenko A. A.* Organic bulk heterojunction photovoltaic structures: design, morphology and properties // *Russ. Chem. Rev.* – 2014. – **83**, No 7. – P. 575–599.
2. *Bliznyuk V. N., Gasiorowski J., Ishchenko A. A., Bulavko G. V., Derevyanko N. A., Sariciftci N. S.* Photoresistance and photo induced current hysteresis in bulk heterojunction systems P3HT – PCBM – polymethine dye // *Org. Electron.* – 2014. – **15**. – P. 1105–1112.
3. *Benmansour H., Castro F. A., Nagel M., Heier J., Hany R., Nüesch F.* Ionic space charge driven organic photovoltaic devices // *Chimia.* – 2007. – **61**, No 12. – P. 787–791.
4. *Malinkiewicz O., Grancha T., Molina-Ontoria A., Soriano A., Brine H., Bolink H. J.* Efficient cyanine dye based bilayer solar cells // *Adv. Energy Mater.* – 2013. – **3**, Is. 4. – P. 472–477.
5. *Bulavko G. V., Davidenko N. A., Ishchenko A. A., Studzinsky S. L., Shkavro A. G.* Peculiarities of the photovoltaic properties of films based on photoconducting polymer and organic dye in samples with free surfaces and between electric contacts // *Tech. Phys. Lett.* – 2015. – **41**, Is. 2. – P. 191–194.
6. *Ishchenko A. A.* Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes // *Russ. Chem. Rev.* – 1991. – **60**, No 8. – P. 865–884.
7. *Demchuk M. I., Ishchenko A. A., Mikhailov V. P., Avdeeva V. I.* The influence of the anion on the excited-state relaxation time of cationic polymethine dyes // *Chem. Phys. Lett.* – 1988. – **144**, No 1. – P. 99–103.
8. *Ishchenko A. A.* Photonics and molecular design dye-doped polymers for modern light-sensitive materials // *Pure and Appl. Chem.* – 2008. – **80**, No 7. – P. 1525–1538.
9. *Bouit P. A., Aronica Ch., Toupet L., Le Guennic B., Andraud Ch., Maury O.* Continuous symmetry breaking induced by ion pairing effect in heptamethine cyanine dyes: beyond the cyanine limit // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2010. – **132**, No 12. – P. 4328–4335.
10. *Давиденко Н. А., Ищенко А. А., Кувшинский Н. Г.* Фотоника молекулярных полупроводниковых композиций на основе органических красителей. – Киев: Наук. думка, 2005. – 295 с.
11. *Gutsev G. L.* A theoretical study on the structure and stability of the PF_n and PF_n^- series $n = 1 - 6$ // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 444–451.
12. *Rienstra-Kiracofe J. C., Tschumper G. S., Schaefer H. F.* Atomic and molecular electron affinities: photoelectron experiments and theoretical computations // *Chem. Rev.* – 2002. – **102**, No 1. – P. 231–282.
13. *Чубисов А. К., Захарова Г. В., Шаповалов В. Л., Толмачев А. И., Брикс Ю. Л., Сломинский Ю. Л.* Импульсный фотолиз полиметиновых красителей с различными противоионами в неполярных средах // *Химия высоких энергий.* – 1995. – **29**, № 3. – С. 211–218.

References

1. *Bulavko G. V., Ishchenko A. A.* *Russ. Chem. Rev.*, 2014, **83**, No 7: 575–599.
2. *Bliznyuk V. N., Gasiorowski J., Ishchenko A. A., Bulavko G. V., Derevyanko N. A., Sariciftci N. S.* *Org. Electron.*, 2014, **15**: 1105–1112.
3. *Benmansour H., Castro F. A., Nagel M., Heier J., Hany R., Nüesch F.* *Chimia*, 2007, **61**, No 12: 787–791.

4. Malinkiewicz O., Grancha T., Molina-Ontoria A., Soriano A., Brine H., Bolink H. J. *Adv. Energy Mater.*, 2013, **3**, Is. 4: 472–477.
5. Bulavko G. V., Davidenko N. A., Ishchenko A. A., Studzinsky S. L., Shkavro A. G. *Tech. Phys. Lett.*, 2015, **41**, Is. 2: 191–194.
6. Ishchenko A. A. *Russ. Chem. Rev.*, 1991, **60**, No 8: 865–884.
7. Demchuk M. I., Ishchenko A. A., Mikhailov V. P., Avdeeva V. I. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **144**, No 1: 99–103.
8. Ishchenko A. A. *Pure and Appl. Chem.*, 2008, **80**, No 7: 1525–1538.
9. Bouit P. A., Aronica Ch., Toupet L., Le Guennic B., Andraud Ch., Maury O. J. *Amer. Chem. Soc.*, 2010, **132**, No 12: 4328–4335.
10. Davidenko N. A., Ishchenko A. A., Kuvshinsky N. G. *Photonics of molecular semiconducting composites based on organic dyes*, Kiev: Naukova Dumka, 2005 (in Russian).
11. Gutsev G. L. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 444–451.
12. Rienstra-Kiracofe J. C., Tschumper G. S., Schaefer H. F. *Chem. Rev.*, 2002, **102**, No 1: 231–282.
13. Chibisov A. K., Zakharova G. V., Shapovalov V. L., Tolmachev A. I., Briks Yu. L., Slominsky Yu. L. *High Energy Chem.*, 1995, **29**, No 3: 211–218 (in Russian).

*Институт высоких технологий Киевского
национального университета имени Тараса Шевченко
Институт органической химии НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 27.03.2015

Г. В. Булавко, член-корреспондент НАН України **О. О. Іщенко**

Природа аніона і фотовольтаїчні властивості катіонних поліметинових барвників

Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка, Київ

Інститут органічної хімії НАН України, Київ

*Встановлено, що природа аніона катіонних поліметинових барвників в полімерних компози-
тах впливає на величину фотоерс. На підставі дослідження спектрально-люмінесцентних
властивостей встановлено, що поліметини в них утворюють контактні іонні пари. Пока-
зано, що розбіжність в поведінці аніонів визначається їх здатністю до фотоіндукованого
переносу електрона в цих парах.*

Ключові слова: фотоерс, органічна фотовольтаїка, поліметинові барвники, природа аніона, фотоперенесення електрона.

G. V. Bulavko, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. A. Ishchenko**

The nature of counterion and photovoltaic properties of cationic polymethine dyes

Institute of High Technologies of Taras Shevchenko National University of Kiev

Institute of Organic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

*The anion nature of cationic polymethine dyes in polymer composites has been found to affect the
photovoltage value. According to the investigations of spectral-luminescent properties, polymethines
form contact ion pairs. The difference in the behavior of anions is determined by their ability of
the photoinduced electron transfer in these pairs.*

Keywords: photovoltage, organic photovoltaics, polymethine dyes, nature of anion, electron photo-transport.