

УДК 541.14;621.383.51;544.522.122

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

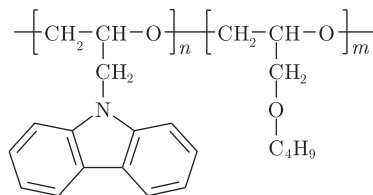
## Природа аниона и фотовольтаические свойства катионных полиметиновых красителей

*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.*

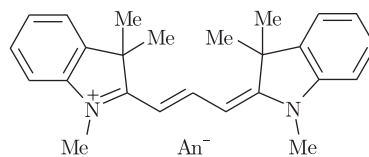
**Ключевые слова:** фотоэдс, органическая фотовольтаика, полиметиновые красители, природа аниона, фотоперенос электрона.

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  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$  (1-я группа) и низкими  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}^-$  (2-я группа) значениями окислительных потенциалов



ГКБЭ



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

© Г. В. Булавко, А. А. Ищенко, 2015

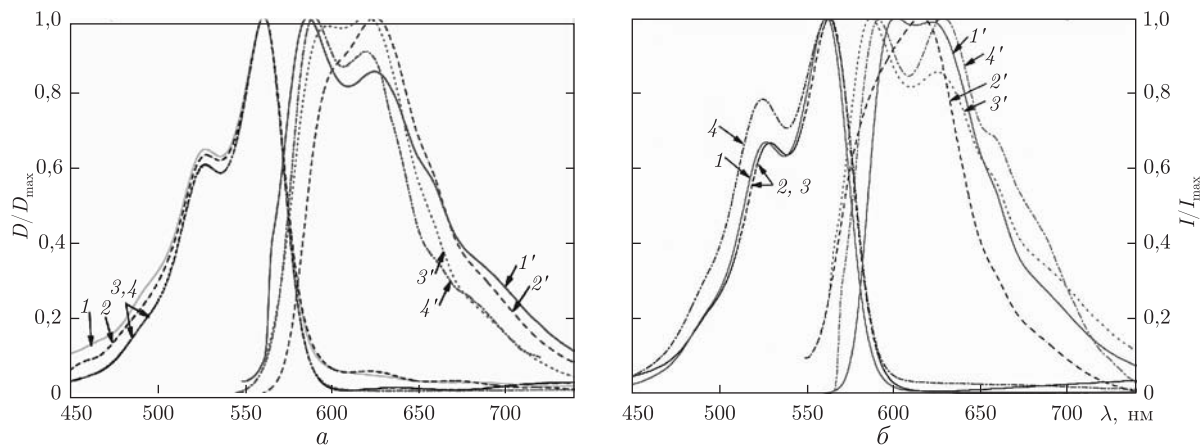


Рис. 1. Нормированные электронные спектры поглощения  $D/D_{\max}$  (1–4) и флуоресценции  $I/I_{\max}$  (1'–4') пленок ГКВЭ + ПК5 (1, 1'), ПК 4 (2, 2'), ПК 1 (3, 3'), ПК 6 (4, 4'); массовая концентрация ПК 1% (а) и 10% (б);  $\lambda_{\text{возб}}$  флуоресценции 532 нм

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,  $\text{NCH}_3$ -группе и  $\alpha$ -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).

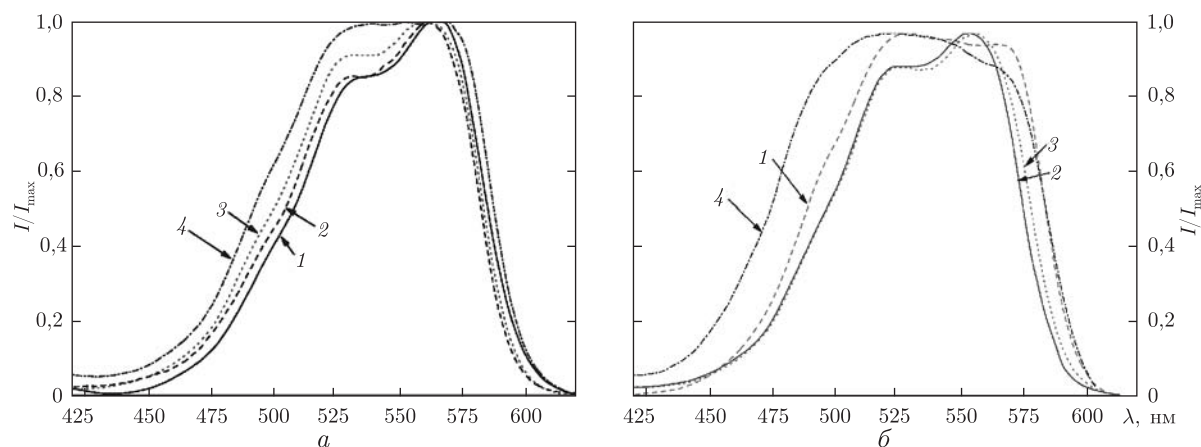


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения флуоресценции пленок **ГКБЭ** + ПК 5 (1), ПК 4 (2), ПК 3 (3), ПК 6 (4); массовая концентрация ПК 1% (а) и 10% (б);  $\lambda_{\text{рег.}} = 700 \text{ нм}$

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  $\text{Cl}^-$  (ПК 4) и  $\text{Br}^-$  (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-

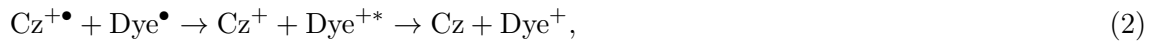
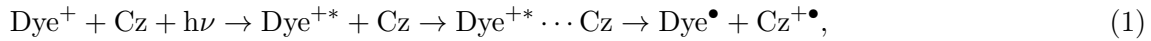
Таблица 1. Значения окислительных потенциалов анионов ПК 1–7 и фотоэдс в структурах на основе **ГКБЭ** при массовом содержании 10% ПК 1–7

Структура	Анион	Окислительный потенциал аниона*, эВ	Фотоэдс, мВ
<b>ГКБЭ</b> + 10% ПК 1	$\text{BF}_4^-$	$-6,75 [11]**$	+310
<b>ГКБЭ</b> + 10% ПК 2	$\text{ClO}_4^-$	$-5,25 [12]$	+280
<b>ГКБЭ</b> + 10% ПК 3	$\text{PF}_6^-$	$-7,35 [11]**$	+300
<b>ГКБЭ</b> + 10% ПК 4	$\text{Cl}^-$	$-3,61 [12]$	+290
<b>ГКБЭ</b> + 10% ПК 5	$\text{Br}^-$	$-3,36 [11]$	+110
<b>ГКБЭ</b> + 10% ПК 6	$\text{I}^-$	$-3,06 [12]$	+90
<b>ГКБЭ</b> + 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.

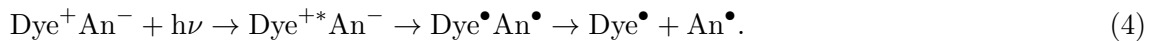
\*\*Рассчитано квантово-химически.

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  $\text{Dye}^+$  — катион (хромофор) красителя;  $\text{Dye}^{+*}$  — возбужденный катион после поглощения кванта света с энергией  $h\nu$ ;  $\text{Dye}^\bullet$  — нейтральный радикал красителя;  $\text{Cz}$  — 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 фотопроецессы в ФК на их основе будут осуществляться по классическим схемам (1)–(3). Схема (4) может реализоваться в образцах с ПК 5, 6, поскольку анионы  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  обладают меньшим окислительным потенциалом, чем  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{Cl}^-$  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  $\pi$ -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  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  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  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  (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  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{Cl}^-$  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.