



ШЧЕНКО

Олександр Олександрович — доктор хімічних наук, професор, член-кореспондент НАН України, завідувач відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України

<http://orcid.org/0000-0003-2722-3944>

ДИЗАЙН І ФОТОНІКА СУЧАСНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ СВІТЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ

За матеріалами наукової доповіді на засіданні
Президії НАН України 27 вересня 2017 року

Розглянуто закономірності, що пов'язують фотонні властивості поліметинових барвників з їх будовою і природою середовища. Особливу увагу приділено нетривіальним ефектам: порушенню класичного закону дзеркальної симетрії спектрів поглинання і флуоресценції; незвичній сольватохромії симетричних барвників; наближенню типових електронно-несиметричних барвників у збудженому стані до симетричних, що зумовлює рекордне зростання стоксових зсувів; залежності фотофізичних і нелінійно-оптичних властивостей поліметинів від природи незабарвленого протіона. Проаналізовано чинники, які їх визначають. Наведено приклади практичного застосування розроблених поліметинів у лазерній техніці, нелінійній оптиці, голографії, фотовольтаїці, електролюмінесценції та фотодинамічній терапії. Проінтерпретовано особливості структури поліметинів, що забезпечують можливість їх використання у цих сферах.

Ключові слова: поліметинові барвники, електронна будова, спектрально-люмінесцентні властивості, нелінійно-оптичні властивості, сольватохромія, агрегація, лазерні, голографічні, фотовольтаїчні і електролюмінесцентні середовища.

Свого часу академік А.І. Кіпріанов і представники його наукової школи встановили фундаментальні закономірності кольоровості поліметинових барвників (ПБ), які лягли в основу створення високоефективних сенсibilізаторів для кінофотоматеріалів [1–5]. Ці розробки було впроваджено в кіноіндустрію СРСР, і серед численних кінострічок, знятих на плівці, сенсibilізованій барвником Кіпріанова, варто особливо відзначити лауреата премії «Оскар» Американської академії кіномистецтва, кіноопену режисера Сергія Бондарчука «Війна і мир».

Винайдена здатність барвників модулювати і змінювати частоту лазерного випромінювання привела до необхідності встановлення аналогічних закономірностей у люмінесценції [6, 7]. За словами академіка С.І. Вавилова: «Главный и до сего времени не решенный даже в общих чертах вопрос фотолюминесценции

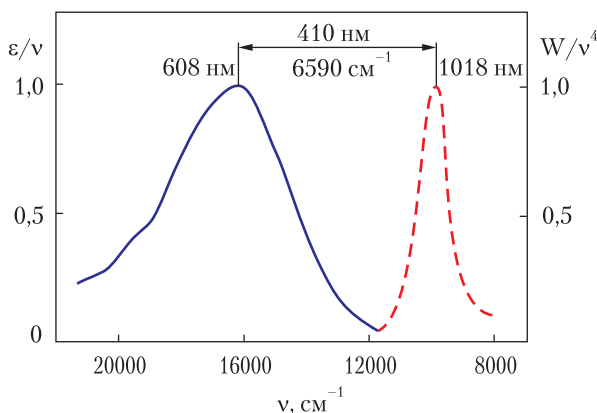


Рис. 2. Спектри поглинання і флуоресценції ПБ 15 в ацетонітрилі: ϵ — екстинкція, W — інтенсивність флуоресценції, ν — хвильове число

чує високі квантові виходи флуоресценції [11]. Це пов'язано з тим, що в цьому стані зв'язки у поліметиновому ланцюгу вирівнюються і наближаються подібно ароматичним сполукам до полуторних, внаслідок чого повороти навколо них значною мірою утруднюються [11].

У бісціанінів зі спряженими хромофорами винайдено раніше невідомий ефект зростання квантового виходу флуоресценції при одночасному підсиленні інтеркомбінаційної конверсії. Такий парадокс інтерпретовано більшою ймовірністю зростання випромінювального переходу порівняно з безвипромінювальним при збільшенні кута між хромофорами. Висновок було підтверджено експериментальними константами швидкості випромінювального і безвипромінювального процесів [20]. Винайдене явище зростання ймовірності заселення триплетних станів при взаємодії хромофорів у бісціанінах використано для отримання інтенсивної флуоресценції у близькій ІЧ-ділянці спектра за рахунок термо- або фотоактивованої сповільненої люмінесценції [21].

На основі квантово-хімічного аналізу електронної будови ПБ передбачено нетривіальний ефект — типовий електроннесиметричний барвник у збудженому стані наближається до симетричного [22]. У такому випадку слід було очікувати, що на відміну від спектрів поглинання, спектри флуоресценції несиметричних

ПБ наблизяться до аналогічних спектрів симетричних ПБ, тобто вініленовий зсув зросте до 100 нм, смуги істотно звужаться, а їх форма набуде характерного для органічних барвників універсального контуру [23]. Дійсно, у синтезованих несиметричних ПБ 9–11 і відповідних симетричних ПБ 3–5 і ПБ 12–14 спостерігається саме така картина, тоді як їх спектри поглинання значно відрізняються один від одного [22]. Тому класичний закон дзеркальної симетрії спектрів поглинання та люмінесценції у перших, на відміну від останніх, порушується. Нами винайдено також, що девіація, яка є мірою електронної асиметрії [1], у спектрах флуоресценції практично нівелюється порівняно зі спектрами поглинання. Це є ще одним доказом симетризації електронної будови несиметричних ПБ у збудженому стані. Наслідком значної відмінності будови основного і збудженого станів є значний стоксів зсув.

Керуючись цією ідеологією, ми синтезували найбільш електроннесиметричний серед органічних барвників ПБ 15, який має рекордний стоксів зсув 410 нм і ширину смуги, що перекриває весь видимий діапазон (рис. 2) [24]. Ці особливості (перша забезпечує перебудову частоти випромінювання в практично важливий близький ІЧ-діапазон, друга — можливість використання одного барвника для різних джерел накачки) було реалізовано в розроблених нами високоефективних активних лазерних середовищах [25], люмінесцентних сонячних концентраторах для розширення спектральної області чутливості кремнієвих фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії [26].

Розроблені нами підходи до підвищення квантових виходів флуоресценції і стоксових зсувів ми застосували також для створення високоефективних радіолюмінофорів [27]. Однак для цього довелося провести додаткові структурні модифікації, тому що радіоактивне випромінювання безпосередньо не збуджує фотолюмінесценцію барвників, оскільки перебуває в іншій спектральній області. Для вирішення цієї проблеми ми ввели активні групи, здатні вступати в реакції кополімеризації зі стиरोлом і таким чином ковалентно зв'язуватися з ним [27].

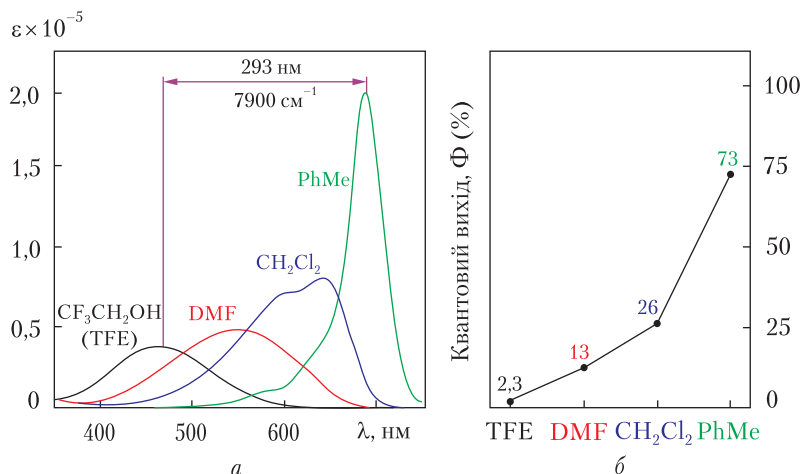


Рис. 3. Спектри поглинання (а) і квантові виходи флуоресценції (б) ПБ 17 у різних розчинниках

У полістиролі під впливом радіації виникає екситон, який збуджує флуоресценцію барвника. Випробування, проведені у Клемсонському університеті, показали, що запропонований сенсор у 5 разів перевищує інтенсивність люмінесценції найкращих з відомих зразків [27].

Сьогодні для ефективного пошуку ПБ для сучасних прикладних завдань не достатньо інформації про їх спектрально-люмінесцентні властивості, зумовлені першим електронним переходом. За результатами розрахунку переходів з першого збудженого стану на вищі аналогічні стани і даними, одержаними за допомогою фемтосекундної спектроскопії [28], передбачено низку неочевидних ефектів. Наприклад, винайдено, що у мероціаніну 16, на відміну від катіонних барвників 5 і 11, відсутнє наведене поглинання в області накачки [25]. Це дозволило передбачити, що він, незважаючи на 4-разово нижчий квантовий вихід флуоресценції порівняно з ПБ 5 і 11, здатний генерувати лазерне випромінювання зі значно вищим ККД [25].

Грунтуючись на результатах розрахунків, нами синтезовано ПБ з високими нелінійно-оптичними характеристиками [29]: квадратичною поляризуемістю для генерації другої гармоніки [30]; перерізом двофотонного поглинання [31], що дозволило реалізувати двофотонно накачувану генерацію; кубічною поляризуемістю для забезпечення фоторефрактивних ефектів

[32]. Розрахунки також дали змогу спрогнозувати ПБ з високими значеннями перерізу поглинання електронних переходів у вищі збуджені стани для створення оптичних лімітерів світлового випромінювання [33].

Представники школи А.І. Кіпріанова показали, що колір мероціанінових барвників визначається не лише їх будовою, а й природою розчинника [1]. Ми розробили нові типи мероціанінів, які характеризуються найбільшою негативною сольватохромією серед цього класу барвників [34]. Так, у барвника 17 сольватохромний зсув при переході від сильнополярного трифторетанолу до малополярного толуолу сягає 7900 см^{-1} (рис. 3а). При цьому значно зростає квантовий вихід флуоресценції—від 2,3 до 73% (рис. 3б). Тому барвники типу 17 перспективні як багатоканальні зонди полярності біомембран.

Загальноприйнятою думкою було, що симетричні іонні барвники на відміну від внутрішньоіонних мероціанінів не можуть мати сильну сольватохромію, оскільки їх дипольний момент суттєво не змінюється при електронному збудженні. За допомогою квантово-хімічного аналізу нами виявлено, що при подовженні поліетинового ланцюга і відхиленні електродонорності кінцевих груп від середньої як у бік збільшення, так і зменшення, порушується рівномірність у розподілі заряду в хромофорі [35]. Це має спричинити посилення сольватохромії.

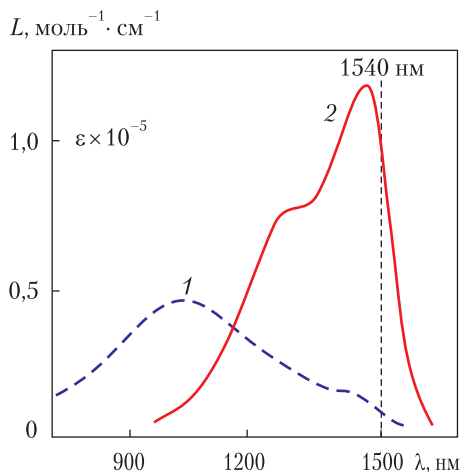


Рис. 4. Спектри поглинання ПБ 18 в ацетонітрилі (1) і *o*-дихлорбензолі (2)

Дійсно, у синтезованого ПБ 18 з довгим поліметиновим ланцюгом і слабоеклектронодонорними термінальними групами на основі тіопірилію сольватохромію настільки значна, ніби ми маємо справу з двома різними барвниками, а не з одним у різних розчинниках (рис. 4) [36].

Керуючись встановленими нами законами між сольватохромією барвників і параметрами полярності розчинників [37], проведено цілеспрямовану оптимізацію спектрально-люмінесцентних і нелінійно-оптичних властивостей розчинів ПБ шляхом підбору розчинників. Це дало змогу вперше у світовій практиці здійснити пасивну синхронізацію мод в ербієвому лазері, випромінювання якого в області 1540 нм з мінімальними втратами проходить крізь атмосферу та оптичне волокно, а також безпечно для людського ока [38], що надзвичайно актуально для далекометрії, волоконної оптики і офтальмології [38].

Слід зазначити, що забезпечити високу інтенсивність і селективність поглинання у ПБ, які поглинають світло у близькому ІЧ-діапазоні, доволі проблематично, оскільки цей діапазон досягається переважно за рахунок довгого поліметинового ланцюга і гетерозалишків слабкої електронодонорності [3]. Це, як зазначалося вище, супроводжується сильною сольватацією.

Для вирішення цієї проблеми ми синтезували перші представники глибокозабарвлених поліетинових барвників на основі карбоциклічних термінальних груп [39–41]. Від класичних поліметинів — похідних гетероциклів вони відрізняються тим, що зберігають високу інтенсивність і селективність поглинання навіть у сильно полярних розчинниках, а значні батрохромні зсуви смуг поглинання досягаються при меншій довжині поліетинового ланцюга.

На розвиток цих робіт синтезовано різні типи ПБ, зокрема новий клас — діаніонні скварати і кроконати [40]. Слід зазначити, що аніонні барвники на основі нітрозаміщеного флуорену відрізняються від катіонних аналогів наявністю трьох смуг поглинання, зумовлених різними електронними переходами на енергетичні рівні нітрогруп [40].

Наявність кількох смуг, висока термо- і фотостійкість робить їх перспективними для поліхроматичних реєструвальних інформаційних середовищ та сонячних комірок Гретцеля.

З класичного закону дзеркальної симетрії спектрів поглинання і флуоресценції не можна було очікувати істотних відмінностей у сольватохромії і сольватофлуорохромії поліетинових барвників. У спектрах поглинання катіонного поліметину 5 немає кореляції між максимумом поглинання і функцією полярності (показника рефракції) Бейліса, що не дивно для заряджених сполук (рис. 5) [42]. Однак той самий барвник, залишаючись зарядженим у збудженому стані, в тих самих розчинниках виявляє відмінну кореляцію в флуоресценції [42]. Цей нетривіальний факт інтерпретовано сильним перерозподілом заряду при збудженні. У поліетиновому ланцюзі навіть змінюється його знак на протилежний, що приводить до перебудови сольватної оболонки і ослаблення полярних взаємодій [42]. Ідею перебудови сольватної оболонки ми втілили у створенні флуоресцентних зондів для визначення мікров'язкості біомембран.

Рідинні лазерні середовища, які б вони не були ефективні, мають низку експлуатаційних недоліків, зокрема при роботі у невагомості, з високими плюсовими і низькими мінусови-

ми температурами тощо. Тому необхідно було створити твердотільні елементи на барвниках. Здавалося б, проблему можна легко вирішити введенням барвника в полімер, який також є розчинником, тільки твердим, проте, як виявилось, при цьому різко змінюються електронні спектри, знижується фотостійкість, променева міцність і ступінь просвітлення [6]. Дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей показало, що ПБ у полімерній матриці легко утворюють агрегати сендвічевої будови (Н-агрегати) [43]. Оскільки такі агрегати не люмінесціюють, поглинуте лазерне випромінювання викликає локальні перегріву, що зумовлює деструкцію забарвленої матриці. Ми запропонували різні підходи для запобігання агрегації, а саме: створення барвників, у яких досягається максимальна вирівняність у розподілі заряду в хромофорах і протиіонах; введення об'ємних замісників у молекули поліметинів; використання якомога більш полярних матриць з сильнонулеофільними/електрофільними групами [6, 44]. Користуючись цими концепціями, разом з Інститутом фізики НАН України (В.І. Безродний) було розроблено високоефективні пасивні затвори на основі поліуретану і ПБ для твердотільних лазерів. Променева міцність у них досягає 9 Дж/см², а ресурс напрацювання в одну локальну точку — 2 млн імпульсів [45].

Розроблення забарвлених матриць з такими високими експлуатаційними характеристиками дало змогу в близькому ІЧ-спектральному діапазоні (>1100 нм) вперше реалізувати генерацію з полімерним активним середовищем [46] і створити захисні світлофільтри від лазерного випромінювання, які за ступенем його послаблення та візуального пропускання перевершують усі відомі зразки [47].

Виявлено невідомий раніше для органічних барвників ефект — ініціувальну/інгібувальну здатність термополімеризації метилметакрилату поліметиновими барвниками за відсутності стандартного ініціатора, незважаючи на те, що вони не мають функціональних груп, здатних до утворення вільних радикалів [48]. Встановлено закономірності між такою здатністю і хімічною будовою барвників. Запро-

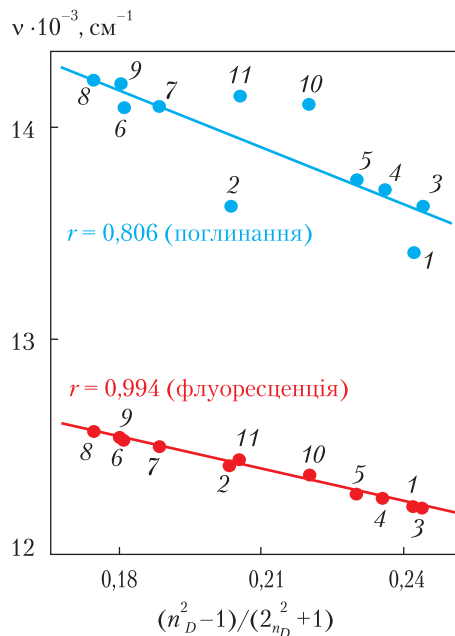


Рис. 5. Залежність максимуму (ν) поглинання і флуоресценції ПБ 5 від функції показника рефракції Бейліса розчинників: 1 — $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_{12}$, 2 — CH_2Cl_2 , 3 — PhNO_2 , 4 — PhCN , 5 — Py , 6 — EtOH , 7 — MeNO_2 , 8 — MeCN , 9 — Me_2CO , 10 — DMSO , 11 — DMF ; r — коефіцієнт кореляції; n_D — показник рефракції

поновано використовувати співвідношення енергій вищої заповненої молекулярної орбіталі органічного барвника і метилметакрилату, розрахованих квантово-хімічними методами, для прогнозування ініціувальної/інгібувальної здатності нових барвників [49].

На відміну від «шкідливих» Н-агрегатів, J-агрегати є справжнім клондайком для сучасних світлочутливих матеріалів [50]. Це самоорганізовані наноструктури зі слабкими електрон-фононними взаємодіями, внаслідок чого вони можуть з мінімальними втратами транспортувати енергію екситонних збуджень [51]. Однак для цього молекули барвника необхідно упорядкувати одну відносно одної так, щоб кут між їх хромофорами був меншим за 54°. Ми показали, що цього, зокрема, можна досягти введенням в мезоположення поліметинового ланцюга трикарбоціанінів об'ємних замісників, як видно на прикладі ПБ 19 (рис. 6). Такі замісники перешкоджають утворенню

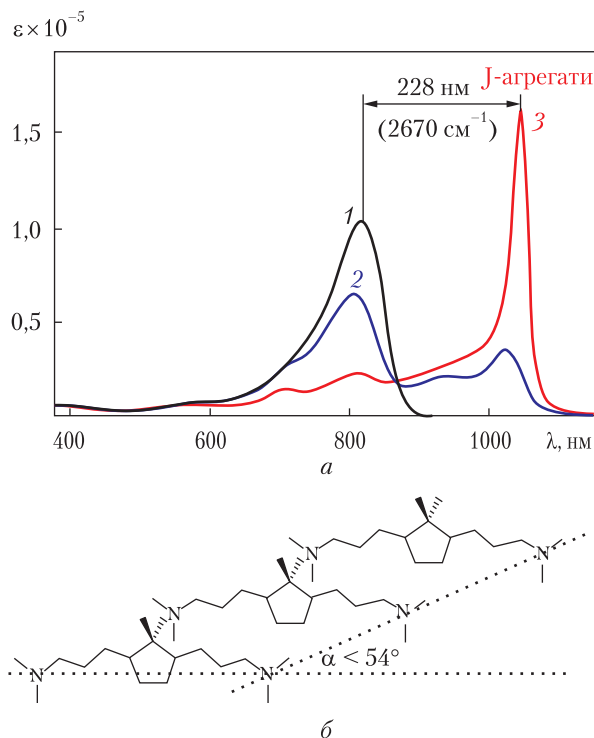


Рис. 6. Спектри поглинання ПБ 19 у суміші DMF і води (а): 1 – 100% DMF; 2 – 20% DMF; 3 – 5% DMF і можлива архітектура J-агрегатів ПБ 19 (б)

конкуруючих ансамблів H-агрегатів і сприяють розташуванню протилежно заряджених центрів хромофорів один проти одного, що стабілізує саме J-архітектуру агрегатів. Динаміку їх побудови ілюструє рис. 6. Зі збільшенням вмісту води у диметилформаміді широка смуга поглинання в області 800 нм мономерного ПБ 19 перетворюється на надзвичайно вузьку, інтенсивну, з батохромним зсувом 228 нм смугу його J-агрегата.

Виходячи з актуальності гібридних органо-неорганічних наноструктур ми розробили підходи для створення таких структур на основі благородних металів і ПБ. Для цього функціоналізували барвник (ПБ 20) сульфогрупами, які за рахунок негативного заряду притягують молекули ПБ до позитивно зарядженого кінця поверхневоактивного лінкера, другий кінець якого комплексується з золотом через високу спорідненість сірки меркаптогрупи до нього. У резуль-

таті в утвореній органо-неорганічній гетероструктурі інтенсивність люмінесценції завдяки явищу MEF (Metal-Enhanced Fluorescence) підсилюється на кілька порядків за незмінності положення і форми смуги (рис. 7) [52].

Регулюючи розмір і форму наночастинок золота, цим процесом можна цілеспрямовано керувати, що відкриває перспективи для застосування гетеронаноструктур на основі ПБ для плазмоніки.

Розроблено також наноструктури на основі оксидів металів (SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5) і ПБ [53–56], які використано як люмінесцентні сонячні конвектори [53], фотovoltaїчні середовища [54], фотокаталізatori [55]. Показано, що ефективність таких структур істотно зростає при функціоналізації ПБ анкерними групами, оскільки вони зміцнюють контакт між молекулами ПБ і оксиду [56].

Показано, що ПБ з вуглецевими нанотрубками різних типів можуть утворювати стійкі асоціати, що супроводжується перерозподілом інтенсивностей у спектрі поглинання барвників і стабілізацією суспензій нанотрбок [57].

Традиційно вважалося, що кольоровість барвників визначається будовою хромофора і не залежить від природи протиіона. Виявлено, що в малополярних розчинниках, наприклад у бензолі, вона істотно впливає на спектральні властивості. Знайдено, що в малополярних середовищах протиіон може сильно впливати як на колір, так і люмінесценцію іонних барвників [58]. Встановлено, що ці ефекти зумовлені утворенням різних типів іонних пар. Запропоновано простий і доступний метод їх виявлення, заснований на вивченні впливу добавок полярного іонізуючого розчинника на спектри електронного поглинання [58]. Започатковано новий науковий напрям – фотоніка іонних пар поліметинів [59–61]. Зокрема, показано, що природа протиіона може суттєво впливати на фотоізомеризацію, внутрішню та інтеркомбінаційну конверсію і цим самим значно скорочувати час життя збудженого стану поліметинів у малополярних середовищах [62, 63]. Такий підхід уперше було застосовано при створенні швидкорелаксуючих барвників для

пасивної синхронізації мод лазерів [62, 63], а також для керування спіновою конверсією і ймовірністю утворення електронно-діркових пар в органічних напівпровідниках [64]

Ключовим аспектом фотоніки іонних пар ПБ є внутрішньомолекулярний фотоперенос електрона з аніона на катіон у катіонних ПБ і, навпаки, у аніонних ПБ, що приводить до утворення нейтральних радикалів [65]. Всупереч літературним даним знайдено, що цей ефект значно впливає на характеристики полімерних фотовольтаїчних комірок з об'ємним гетеропереходом [66]. Встановлено, що ймовірність фотопереносу визначається величиною окисно-відновного потенціалу протиіона [66].

Серед інших застосувань фотопереносу електрона в іонних парах ПБ, на мою думку, особливо актуальним є його використання для фотодинамічної терапії, оскільки поширені препарати на основі порфіринів руйнують злужкісні клітини завдяки сенсibiliзації синглетного кисню, що проблематично в умовах гіпоксії [67]. А поліметини можуть це здійснювати шляхом утворення вільних радикалів. Тому, як показали білоруські медики, ефективність поліметину сягає 76%, а хлорину е6 — лише 4% [67].

Знайдено, що ПБ, введені у фотопровідні полімери, під дією світла можуть брати участь у міжмолекулярному фотопереносі електрона від барвника до полімеру і навпаки [68–70]. Перше реалізується у випадку катіонного ПБ і електронодонорного полімеру, а друге — у випадку аніонного ПБ і електроноакцепторного полімеру. В обох випадках утворюється ЕДП, які дисоціюють в електричному полі на носії зарядів у вигляді іон-радикалів [68–70]. Їх дрейф викликає на полімерній плівці рельєф (горбики і западинки), який модулює інтенсивність поглинутого світла, відбитого від досліджуваного об'єкта, що дає змогу записувати голограми [71]. Цілеспрямованим підбором ПБ і фототермопластичного полімеру досягається необхідний спектральний діапазон і тип провідності (дірковий або електронний) цього голографічного середовища. Таке середовище, розроблене нами разом із М.О. Давиденком і В.О. Павловим з Київського національно-

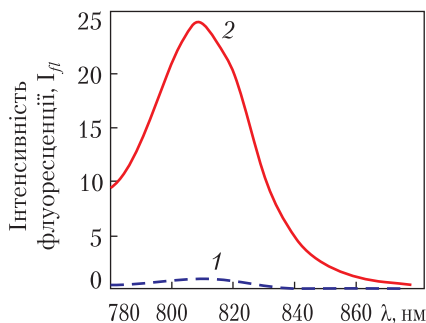


Рис. 7. Спектр флуоресценції ПБ 20 (1) і гетероструктури ПБ 20 з наночастинками золота (2)

го університету імені Тараса Шевченка, було успішно використано для неруйнівного контролю якості в методі голографічної інтерферометрії [71]. Його суть полягає у порівнянні стану поверхні досліджуваного об'єкта до і після створення в ньому незначного навантаження. Нерівномірності в зображенні оптичної інтерферограми, одержаної при випробуванні того чи іншого об'єкта, дають змогу виявити наявні в ньому дефекти, наприклад у сопла ракетного двигуна [72]. Крім того, цей метод використовується для визначення залишкових напружень у вузлах і деталях металевих конструкцій. Це середовище відрізняється від нині відомих (наприклад, фотопластинок з фоточутливими емульсіями) тим, що не потребує контакту з досліджуваним об'єктом, «мокрого» проявлення і захисту від зовнішнього паразитного освітлення та може працювати в польових умовах [71].

Якщо фотопровідний полімер з барвником помістити між електричними контактами з різною роботою виходу, то під дією світла в ньому виникне фотовольтаїчний ефект [50, 68]. Однак при цьому постає потреба у створенні нетривіальних ПБ. Справа в тому, що іонні барвники неефективні для фотовольтаїчних середовищ через шкідливі темнові струми. Внутрішньоіонні барвники позбавлені цього недоліку, але поступаються іонним за діапазоном поглинання й інтенсивності [11]. Шляхом підбору донорно-акцепторних властивостей термінальних груп, довжини поліметинового ланцюга та замісників

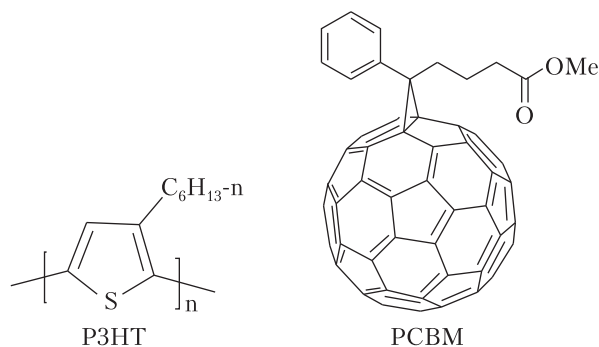


Рис. 8. Структурні формули полі-3-*n*-гексилтіофену (РЗНТ) і метилового естеру [6,6]-феніл- C_{61} -масляної кислоти (РСВМ)

у ньому ми розробили унікальні мероціаніни, які інтенсивно поглинають світло в близькому ІЧ-діапазоні, недоступному раніше для мероціанінів [73]. Показово, що інтенсивність смуги поглинання синтезованого мероціаніну 21 досягає рівня інтенсивності відповідних смуг іонних барвників, а поглинання ПБ 21 потрапляє в максимум випромінювання Сонця [73]. Це й зумовлює їх перспективність для органічної фотовольтаїки [50].

Виявлено новий в органічній фотовольтаїці ефект — гістерезис фотоструму при опроміненні білим світлом фотовольтаїчної комірки на основі ПБ і широко вживаних полі-3-*n*-гексилтіофену (РЗНТ) і метилового естеру [6,6]-феніл- C_{61} -масляної кислоти (РСВМ) (рис. 8) [73]. Встановлено, що цей ефект спостерігається лише в разі одночасного збудження всіх компонентів фотоактивного шару фотовольтаїчної структури.

Гістерезис струму в тонких плівках органічних напівпровідників і молекулярних пристроїв (наприклад, органічних транзисторів) є добре відомим явищем [73]. Однак виявлений нами фотогістерезис має іншу природу і може бути описаний як фотоопір — зменшення провідності фотопровідника (РЗНТ) під дією світла.

Показано, що гістерезис фотоструму пов'язаний з виникненням локальних електричних полів, орієнтованих протилежно напрямку зовнішнього електричного поля [73]. Цей ефект слід враховувати при створенні нових полі-

мерних фотовольтаїчних перетворювачів, що містять органічні барвники.

Проаналізовано вплив морфології на фотовольтаїчні характеристики. Встановлено, що потрібні суміші складу РЗНТ:ПБ 21:РСВМ утворюють наноконізати з невеликим розміром домену, що сприяє ефективній дисоціації екситонів і транспорту фотогенерованих носіїв заряду [74].

Створена композиція, що складається з РЗНТ:РСВМ:ПБ 21, зберігає сталі фотовольтаїчні параметри за високої оптичної прозорості [74]. Методом еліпсометрії показано, що така композиція характеризується суттєвим «вирівнюванням» величини показника рефракції компонент, що в свою чергу мінімізує розсіювання світла середовищем. Досягається також співвідношення кольорів червоного (R) зеленого (G) і синього (B) цих компонент близьке до 1:1:1. Ймовірно з RGB ефектом пов'язане значне знебарвлення середовища [74]. Створення прозорих середовищ є важливим завданням сучасної фотовольтаїки, оскільки за їх допомогою можна сконструювати «будівельно-інтегровані» фотовольтаїчні перетворювачі сонячної енергії, наприклад вікна.

Розроблено електролюмінесцентні середовища на основі ПБ і фотопровідних полімерів [75, 76]. На відміну від аналогічних фотовольтаїчних, генерація іон-радикалів у них відбувається не під дією фотонів, а в результаті інжекції зарядів з електродів [68]. Показано, що мероціаніни у твердому стані можуть самі випромінювати електролюмінесценцію [77]. Це пов'язано з тим, що вони, завдяки донорним властивостям однієї термінальної групи і акцепторним іншої, є біполярними сполуками, тому в електричному полі електродів здатні як захоплювати електрон, так і віддавати його. Утворені відповідно аніон- і катіон-радикали за рахунок електростатичних сил притягання різнойменних зарядів легко рекомбінують, випромінюючи квант світла [77]. На відміну від іонних барвників, тверді плівки мероціанінів можна одержати не лише методом осадження з розчину, а й методом напилення. Це розширює можливості сучасної молекулярної електроніки.

Отже, дослідження поліметинових барвників в Інституті органічної хімії НАН України продовжують найкращі традиції школи академіка А.І. Кіпріанова. Однак на сучасному етапі вони вийшли вже далеко за рамки традиційних проблем їх кольоровості. Спільний аналіз великого обсягу експериментальних даних з результатами неемпіричних квантово-хімічних розрахунків молекул барвників дав змогу одержати принципово нову інформацію про електронну будову їх

основного і збудженого станів. Це, в свою чергу, дозволило не лише вирішити ряд прикладних завдань, пов'язаних з перетворенням світлової енергії, а й знайти нові, нетрадиційні для поліметинів сфери практичного застосування, такі як геліоенергетика, оптоелектроніка, інформаційні технології, нанофотоніка. Це стало можливим завдяки встановленню фундаментальним закономірностям, що пов'язують будову барвників з їх фотофізичними властивостями.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Kipriyanov A.I. *Colour and structure of cyanine dyes*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1959). [Киприанов А.И. Цвет и строение цианиновых красителей. Киев: Наук. думка, 1979.]
2. James T.H. *The Theory of the Photographic Process*. (New York: Macmillan Pub. Co., 1977).
3. Tolmachev A.I., Slominskii Yu.L., Ishchenko A.A. New cyanine dyes absorbing in the NIR region (review). *NATO ASI Series. 3*. (Eds. S. Daehne, U. Resch-Genger, O.S. Wolfbeis). (Dordrecht—Boston—London: Kluwer Academic Publishers, 1998). V. 52. P. 385-415.
4. Ishchenko O.O., Slominskii Yu.L., Tolmachev O.I. Modern achievements in the field of polymethine dyes of A.I. Kipriyanov's school. *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*. 2009. **7**(3): 3. [Ищенко О.О., Сломінський Ю.Л., Толмачов О.І. Сучасні досягнення в галузі поліметинових барвників школи А.І. Кіпріанова. *Журн. орг. фарм. хімії*. 2009. Т. 7, № 3(27). С. 3–23.]
5. Il'chenko A.Ya. The fundamentals of the theory of organic dyes chromaticity. (Kyiv: Naukova Dumka, 2012). [Ильченко А.Я. Основы теории цветности органических красителей. Киев: Наук. думка, 2012.]
6. Ishchenko A.A. Laser media based on polymethine dyes (Reviews). *Quantum Electronics*. 1994. **24**(6): 471.
7. Ishchenko A.A. *Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1994). [Ищенко А.А. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*. К.: Наук. думка, 1994.]
8. Vavilov S.I. About photoluminescence of solutions. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. 1945. **9**(4/5): 283. [Вавилов С.И. О фотолуминесценции растворов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1945. Т. 9, № 4/5. С. 283–304.]
9. Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Bondarev S.L., Knyukshto V.N. Structure and fluorescence properties of indole cyanine and merocyanine dyes with partially locked polymethyne chain. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2008. **200**(2-3): 106.
10. Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Synthesis and spectral properties of cyanine dyes — derivatives of 10,10-dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6H-pyrido[1,2-a]indolium. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2008. **198**(2-3): 119.
11. Kulinich A.V., Ishchenko A.A. Merocyanine dyes: synthesis, structure, properties, application. *Russ. Chem. Rev.* 2009. **78**(2): 141.
12. Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Synthesis and spectral properties of malononitrile-based merocyanine dyes. *Russ. Chem. Bull.* 2005. **54**(12): 2820.
13. Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Synthesis, Structure, and Solvatochromism of Merocyanine Dyes Based on Barbituric Acid. *Russ. J. Gen. Chem.* 2006. **76**(9): 1441.
14. Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Bondarev S.L., Knyukshto V.N. Structure and Fluorescence Properties of Merocyanine Dyes Derived from Dimethylbarbituric Acid. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. **77**(10): 1787.
15. Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Electronic structure and solvatochromism of merocyanines based on *N,N*-diethylthiobarbituric acid. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2007. **188**: 207.
16. Kulinich A.V., Ishchenko A.A., Groth U.M. Electronic structure and solvatochromism of merocyanines. NMR spectroscopic point of view. *Spectrochim. Acta. Part A*. 2007. **68**(1): 6.

17. Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Bondarev S.L., Knyukshto V.N. Photodynamics of Polyene-Polymethine Transformations and Spectral Fluorescent Properties of Merocyanine Dyes. *J. Phys. Chem. A*. 2007. **111**(51): 13629.
18. Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Bondarev S.L., Knyukshto V.N. Electronic Structure and Fluorescent Properties of Malononitrile-Based Merocyanines with Positive and Negative Solvatochromism. *Optics and Spectroscopy*. 2008. **104**(1): 57.
19. Kulinich A.V., Ishchenko A.A., Chibisov A.K., Zakharova G.V. Effect of electronic asymmetry and the polymethine chain length on photoprocesses in merocyanine dyes. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2014. **274**: 91.
20. Ibrayev N.Kh., Yeroshina S.A., Ishchenko A.A., Mushkalo I.L. Investigation of conformational and electron properties of biscyanine dyes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005. **427**: 139.
21. Ibraev N.Kh., Ishchenko A.A., Karamysheva R.Kh., Mushkalo I.L. Influence of interaction of chromophores, linked by the unconjugated chain, on the luminescence properties of biscyanine dyes. *J. Luminescence*. 2000. **90**(3-4): 81.
22. Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Svidro V.A. Constitution and fluorescence spectra of unsymmetrical polymethine dyes. *Dyes and Pigments*. 1992. **19**(3): 169.
23. Ishchenko A.A. Structure and spectral-luminescent properties of polymethine dyes. *Russ. Chem. Rev.* 1991. **60**(8): 865.
24. Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Slominski Yu.L., Tolmachev A.I. First examples of dyes of the pyridopyrrolo- and pyridopolycarbocyanine series: Synthesis and special spectral-luminescent properties. *Mendeleev Communications*. 1991. **1**(3): 91.
25. Svetlichnyi V.A., Bazyl O.K., Kashapova E.R., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Influence of absorption from excited singlet states on the lasing parameters of polymethine dyes. *Quantum Electronics*. 2009. **39**(8): 739.
26. Ishchenko A.A. Molecular Engineering of Dye-doped Polymers for Optoelectronics. *Polym. Adv. Technol.* 2002. **13**(10-12): 744.
27. Bliznyuk V.N., Seliman A.F., Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., DeVol T.A. New Efficient Organic Scintillators Derived from Pyrazoline. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. **8**(20): 12843.
28. Voiciuk V., Redeckas K., Derevyanko N.A., Kulinich A.V., Barkauskas M., Vengris M., Sirutkaitis V., Ishchenko A.A. Study of photophysical properties of a series of polymethine dyes by femtosecond laser photolysis. *Dyes and Pigments*. 2014. **109**: 120.
29. Kulinich A.V., Derevyanko N.A., Mikitenko E.K., Ishchenko A.A. Merocyanines based on 1,3-indanedione: electronic structure and solvatochromism. *J. Phys. Org. Chem.* 2011. **24**(8): 732.
30. Bondarev S.L., Tikhomirov S.A., Knyukshto V.N., Turban A.A., Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Ledoux I. Fluorescence and solvatochromism of a merocyanine dye with a high quadratic polarizability in solutions and polymer films. *Journal of Luminescence*. 2007. **124**(1): 178.
31. Svetlichnyi V.A., Ishchenko A.A., Vaitulevich E.A., Derevyanko N.A., Kulinich A.V. Nonlinear optical characteristics and lasing ability of merocyanine dyes having different solvatochromic behaviour. *Optics Communications*. 2008. **281**: 6072.
32. Ganeev R.A., Tugushev R.L., Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Ryasnyansky A.I., Usmanov T. Characterization of nonlinear optical parameters of polymethine dyes. *Appl. Phys. B*. 2003. **76**: 683.
33. Svetlichnyi V.A., Kopylova T.N., Mayer G.V., Lapin I.N., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Photonics of laser-excited symmetric cationic polymethine dyes. *Quantum Electronics*. 2007. **37**(2): 118.
34. Kulinich A.V., Mikitenko E.K., Ishchenko A.A. Scope of negative solvatochromism and solvatofluorochromism of merocyanines. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. **18**(5): 3444.
35. Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Zubarovskii V.M., Tolmachev A.I. Influence of length of the polymethine chain on width of absorption bands of symmetric cyanine dyes. *Theoret. Experim. Chem.* 1984. **20**(4): 415.
36. Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Kuchma I.G., Mak A.A., Murzin A.G., Pivinskii E.G., Prilezhaev D.S., Slominsky Yu.L., Smirnova Z.A., Tolmachev A.I., Fromzel V.A. Fast passive switch based on polymethine dyes for erbium laser with 1.54 μm wavelength. *Optics and Spectroscopy (Optika i Spektroskopiya)*. 1989. **67**(4): 920.
37. Derevyanko N.A., Dyadyusha G.G., Ishchenko A.A., Tolmachev A.I. Influence of nature of solvent on position, intensity, and shape of absorption bands of polymethine dyes. *Theoret. Experim. Chem.* 1983. **19**(2): 150.
38. Fromzel V., Ishchenko A., Kuchma I., Murzin A., Pivinsky E., Prilegaev D. New quickly relaxing dye for passive mode-locking at 1300–1750 nm. *Proc. SPIE*. 1992. **1842**: 56.
39. Kurdyukova I.V., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Mysyk D.D. Deeply colored anionic polymethine dyes derived from bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl)-9H-fluorene-2,7-disulfonate. *Russ. Chem. Bull.* 2009. **58**(4): 828.
40. Kurdiukova I.V., Kulinich A.V., Ishchenko A.A. Near-infrared squarate and croconate dianions derived from tetranirofluorene. *New Journal of Chemistry*. 2012. **36**(8): 1564.
41. Kurdyukova I.V., Ishchenko A.A., Mysyk D.D. Synthesis and spectral properties of near-IR polymethine dyes derived from tris(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl)-9H-fluorene-2,4,7-trisulfonate. *Dyes and Pigments*. 2017. **142**: 201.

42. Ishchenko A.A., Svidro V.A., Derevyanko N.A. Solvatofluorochromy of cationic cyanine dyes. *Dyes and Pigments*. 1989. **10**(2): 85.
43. Ishchenko A.A., Dokukina A.F., Smirnova Z.A., Tolmachev A.I. Chemical structure and form of absorption bands of polymethine dyes in the polymer matrix. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1985. **284**(6): 1407.
44. Ishchenko A.A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials. *Pure Appl. Chem*. 2008. **80**(7): 1525.
45. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A.. High-energy single pulse and multispike operation with a passive polymer Q-switch. *Optics and Laser Technology*. 2002. **34**(1): 7.
46. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A. High efficiency lasing of the dye-doped polymer laser with 1.06 μm pumping. *Appl. Phys. B*. 2001. **73**(3): 283.
47. Bezrodnyi V.I., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Karabanova L.V., Plisko T.A., Slominskii Yu.L., Smirnova A.L. Absorption filters based on polymethine dyes for protection from laser radiation with a wavelength of 1060 nm. *J. Optical Technology*. 1996. **63**(12): 936.
48. Grabchuk G.P., Ishchenko A.A., Kolendo A.Yu. Influence of Cationic Symmetric Polymethine Dyes on Radical Polymerization of Methylmethacrylate in Solution. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 2008. **485**: 817.
49. Grabchuk G.P., Kolendo A.Yu., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Effect of a Structure of Polymethine Dyes on the Methyl Methacrylate Free Radical Polymerization in a Solution. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 2011. **536**: 130.
50. Bulavko G.V., Ishchenko A.A. Organic bulk heterojunction photovoltaic structures: design, morphology and properties. *Russ. Chem. Rev.* 2014. **83**(7): 575.
51. Malyukin Yu.V., Ishchenko A.A., Tovmachenko O.G. Spectroscopy of exciton traps in J-aggregates of quino-2-monomethinecyanine. *Optics and Spectroscopy*. 1996. **80**(1): 84.
52. Barashkov N., Irgibayeva I., Aldongarov A., Mantel A., Ishchenko A., Sakhno T. Investigation of two alternative methods of introducing fluorescent dyes in the Au nanoparticles-polysiloxane composites. *249th ACS National Meeting* (Denver, CO, USA). 2015. P. 421.
53. Reisfeld R., Weiss A., Saraidarov T., Yariv E., Ishchenko A.A. Solid-state lasers based on inorganic–organic hybrid materials obtained by combined sol–gel polymer technology (Review). *Polym. Adv. Technol*. 2004. **15**(10-12): 1.
54. Feneno L.I., Ishchenko A.A., Verbitsky A.B., Vertsimakha Ya.I. Photovoltaic effects in composites of V_2O_5 xerogel with polymethine dyes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 2005. **426**: 157.
55. Kobasa I., Odosiy L., Kurdyukova I., Ishchenko O., Kurek S. Electrochemical and energetic characteristics of new dye-sensitizers for photovoltaic cells. *Funct. Mater. Lett.* 2015. **8**(5): 1550067.
56. Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V., Ishchenko A.A., Kudinova M.A.. The effect of sulfonate groups on spectral-luminescent and photovoltaic properties of squarylium dyes. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2017. **346**: 570.
57. Derevyanko N.O., Ishchenko O.O., Kulinich A.V., Sharanda L.F., Shul'ga S.V., Ogenko V.M. Interaction of polymethine dyes of different ion and nano-carbon structures. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*. 2017. **15**(2): 337.
[Дерев'яно Н.О., Іщенко О.О., Кулініч А.В., Шаранда Л.Ф., Шульга С.В., Огенко В.М. Взаємодія поліметинових барвників різної йонності і нановуглецевих структур. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2017. Т. 15. № 2. С. 337–344.]
58. Dyadyusha G.G., Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Tolmachev A.I. Study of ionic equilibria of indotricarbocyanines in aromatic hydrocarbons. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1982. **264**(2): 351.
59. Tatikolov A.S., Dzhulibekov Kh.S., Shvedova L.A., Kuzmin V.A., Ishchenko A.A. Influence of “inert” counterions on the photochemistry of some cationic polymethine dyes. *J. Phys. Chem*. 1995. **99**(17): 6525.
60. Tatikolov A.S., Shvedova L.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Kuzmin V.A. The influence of counterion on photochemistry of cationic indopolycarbocyanine dyes in ion pairs. *Chem. Phys. Lett*. 1992. **190**(3-4): 291.
61. Tatikolov A.S., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A., Baraldi I., Caselli M., Momicchioli F., Ponterini G. Photoisomerization of asymmetric indobenzimidazolocyanine dyes. *Ber. Bunsenges. phys. Chem*. 1995. **99**(5): 763.
62. 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**(1): 99.
63. Demchuk M.I., Ishchenko A.A., Krasnaya Zh.A., Mikhailov V.P. The excited-state relaxation times of cationic-anionic polymethine dyes. *Chem. Phys. Lett*. 1990. **167**(1-2): 170.
64. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Spin conversion and electric field effect on photoluminescence in amorphous molecular semiconductors doped with ionic dyes. *Chem. Phys*. 1999. **247**: 237.
65. Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Vinogradov A.M. Photoinduced Electron Transfer in Ion Pairs of Indotricarbocyanine Dyes. *Russ. J. Gen. Chem*. 1997. **67**(7): 1122.

66. Bulavko G.V., Davidenko N.A., Derevyanko N.A., Ishchenko A.A. Effects of the Nature of the Anion of Cationic Polymethine Dyes on the Photovoltaic Properties of Polymer Photoconductor Composites. *High Energy Chemistry*. 2015. **49**(5): 331.
67. Kaplevskii K.L. Symmetric indotricarbocyanine dyes in solutions and biological structures: ionic equilibrium, photonics, photocytotoxicity. PhD Thesis (Optics). (Minsk, 2005).
[Каплевский К.Л. Симметричные индотрикарбоцианиновые красители в растворах и биологических структурах: ионные равновесия, фотоника, фотоцитотоксичность. Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. Минск: БГУ, 2005.]
68. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kuvshinski N.G. *Photonics of Molecular Semiconductor Composites Based on Organic Dyes*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2005).
[Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. *Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей*. Киев: Наукова думка, 2005.]
69. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kulinich A.V., Studzinsky S.L. Effect of concentration of anionic polymethine dye in poly-N-epoxypropylcarbazole polymer film composite on the spectral-luminescent properties and photoconductivity. *Spectrochim. Acta A*. 2012. **98**(12): 271.
70. Bulavko G.V., Davidenko N.A., Shkavro A.G., Tretyak O.V., Ishchenko A.A., Kulinich A.V. Photovoltaic effect in dye-doped polymer films with free-surface and sandwich structures. *Funct. Mater. Lett.* 2017. **10**(2): 1750007.
71. Davidenko N., Davidenko I., Ishchenko A., Kulinich A., Pavlov V., Studzinsky S., Chuprina N. Reversible holographic recording media based on polymeric composites and their use in energy-saving technologies. *Applied Optics*. 2012. **51**(10): C49.
72. https://www.facebook.com/NASofUkraine/posts/1633636620269128?__mref=message_bubble
73. Bliznyuk V.N., Gasiorowski J., Ishchenko A.A., Bulavko G.V., Derevyanko N.A., Sariciftci N.S. Photoresistance and photoinduced current hysteresis in bulk heterojunction systems P3HT-PCBM-polymethine dye. *Organic Electronics*. 2014. **15**(6): 1105.
74. Bliznyuk V.N., Gasiorowski J., Ishchenko A.A., Bulavko G.V., Rahaman M., Hingerl K., Zahn D.R.T., Sariciftci N.S. Photovoltaic cells based on ternary P3HT:PCBM:polymethine dye active layer transparent in the visible range of light. *Appl. Surf. Sci.* 2016. **389**: 419.
75. Davidenko N.A., Ishchenko A.A. Electroluminescence of New Dyed Polymer Films in Sandwich Structures. *Tech. Phys. Lett.* 2002. **28**(6): 483.
76. Ishchenko A. Photo-Converters Based on Dye-Doped Polymers. In: *Specialty Polymers. Materials and Applications* (Ed. Faiz Mohammad). (New Delhi—Bangalore—Mumbai: I.K. International Publishing House Pvt. Ltd., 2007). P. 301-356.
77. Manzhara V.S., Fedorovich R.D., Verbitsky A.B., Kulinich A.V., Ishchenko A.A. Photo- and electroluminescence of merocyanine dye M-440. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2005. **426**: 303.

A.A. *Ishchenko*

Institute of Organic Chemistry of NAS of Ukraine (Kyiv)

<http://orcid.org/0000-0003-2722-3944>

DESIGN AND PHOTONICS OF MODERN LIGHT ENERGY CONVERTERS BASED ON POLYMETHINE DYES

According to the materials of scientific report at the meeting
of the Presidium of NAS of Ukraine, September 27, 2017

Regularities that connect the photonic properties of polymethine dyes with their structure and medium nature are considered. Particular attention is paid to non-trivial effects: violation of the classical law of the mirror symmetry of absorption and fluorescence spectra; unusual solvatochromism of symmetric dyes; approximation of typical electron-asymmetric dyes in the excited state to symmetric, which causes a record increase of Stokes shift; dependences of photophysical and nonlinear-optical properties of polymethines on the nature of uncolored counterion. The factors that determine them are analyzed. Examples of practical application of the developed polymethines in laser technology, nonlinear optics, holography, photovoltaics, electroluminescence and photodynamic therapy are given. Features of their structure, providing the possibility of using polymethines in these areas, are interpreted.

Keywords: polymethine dyes, electronic structure, spectral luminescent and nonlinear optical properties, solvatochromism, aggregation, laser, holographic, photovoltaic and electroluminescent media.