

**ПРОЕКТНА ПРОПОЗИЦІЯ НА УЧАСТЬ У КОНКУРСІ СПІЛЬНИХ
УКРАЇНСЬКО – ФРАНЦУЗЬКИХ НАУКОВО-ДОСЛІДНИХ ПРОЕКТІВ
ДЛЯ РЕАЛІЗАЦІЇ У 2017 – 2018 рр.
(Міністерство освіти і науки України)**

**APPLICATION FORM FOR THE CALL FOR PROPOSALS OF THE
JOINT UKRAINE- FRANCE R&D PROJECTS
FOR THE PERIOD OF 2017 – 2018**

(To be applied to the Ministry of Education and Science of Ukraine)

1. Загальна інформація/General information

Проект / Project
<p>1. Назва: Високоефективні фотоелектричні сонячні елементи на основі нових барвників-сенсibilізаторів. Молекулярний дизайн та оптимізація фотоіндукованих процесів</p> <p>Код державної класифікації. Рубрикатор науково-технічної інформації ДК 022:2008: 621.311.243:771.534.21:544.252</p> <p>Title: High-performance photovoltaic solar cells based on new dye-sensitizers. Molecular design and optimization of photoinduced process</p> <p>2. Мета і галузь дослідження: <i>Мета:</i> Оптимізація складу системи: «широкозонний оксидний напівпровідник – барвник-сенсibilізатор – іонна рідина / молекулярний розчинник» з метою підвищення коефіцієнту корисної дії сенсibilізованих барвником сонячних елементів та покращання їх експлуатаційних характеристик шляхом синтезу нових барвників, дослідження динаміки фотоіндукованих надшвидких процесів у молекулах барвників та у їх розчинах в іонних рідинах, пошуку оптимального складу сумішей іонних рідин з електрохімічно стабільними молекулярними розчинниками. <i>Галузь дослідження:</i> Енергетика та енергоефективність</p> <p>Aims and field of the project: <i>Aim:</i> An optimization of the content of a system, "wideband oxide semiconductor - dye-sensitizer - ionic liquid/molecular solvent" in order to increase the efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells and improve their operational performance by synthesizing new dyes, to study the dynamics of photoinduced ultrafast processes in dye molecules and in their solutions in ionic liquids, finding the optimal composition of the mixtures of ionic liquids with electrochemically stable molecular solvents. <i>Field:</i> Energy and Energy Efficiency</p>

Партнери Partners	Україна Ukraine	Франція France
1. Керівник (ПІБ) Project leader (first and last name)	КАЛУГІН, Олег Миколайович Oleg KALUGIN	ІДРІССІ Абденасер Abdenacer IDRISSE
2. Посада та звання Position	Проф. кафедри неорганічної хімії, декан хімічного факультету, доцент	PhD, професор Professor
3. Установа Institution	Хімічний Факультет, Харківський Національний університет ім. В.Н. Каразіна Faculty of Chemistry, V.N. Karazin Kharkiv National University	Лабораторія ІЧ-та КР- спектроскопії, університет Лілль 1, Наук та Технологій Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), Université de Lille -Sciences et Technologies
4. Адреса Address	Пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна Svoboda sq., 4, Kharkiv, 61022, UKRAINE	буд. С05, 59650, Вільньов д'Аск, Франція BAT. C5, Cité Scientifique, 59655, Villeneuve d'Ascq, France
5. Тел., факс Phone number, fax	+38(057)7075556	+33 (03) 20436662
6. Електронна пошта E-mail	onkalugin@gmail.com	nacer.idrissi@univ-lille1.fr
7. Інші виконавці (ПІБ, звання) Other team members (first and last names, position)	КОВАЛЕНКО Сергій Миколайович, д.х.н, професор КОЛЕСНИК Ярослав Валентинович, к.х.н., доцент РЯБЧУНОВА Анастасія Валеріївна, ст. викладач КОРСУН Олександр Миколайович, ст. викладач ЗУБАР Вікторія Валеріївна, м.н.с БАТРАК Анастасія Сергіївна, аспірант ОГЕР Ганна Олександрівна, магістр (студент) ФІЛАТОВ Ярослав Ігорович, магістр (студент) Sergiy KOVALENKO, DSc, Professor Yaroslav KOLESNIK, PhD, Associate Professor Anastasiia RIABCHUNOVA, Assistant Professor	МЬЯНЕ, Франсуа-Александр Доцент, PhD СМОРЦОВА Євгенія Юріївна, аспірант КОВЕРГА Володимир Анатолійович, аспірант ВАКСЛЕР Євгеній Олексійович, магістр (студент) СТЕПАНІУК Дар'я Сергіївна, магістр (студент) François-Alexandre MIANNAY, Assistant professor (MCF), PhD Yevheniia SMORTSOVA, PhD Student Volodymyr KOVERGA, PhD student Yevhenii VAKSLER, MSc. Student Daria STEPANIUK,

	Oleksandr KORSUN, Assistant Professor Viktoriia ZUBAR, junior resercher Anastasiia BATRAK, PhD student Hanna OHER, MSc. Student Yaroslav FILATOV, MSc. Student	MSc. Student
--	---	--------------

**2. Список публікацій, які відносяться до теми проекту (5 максимум)/
Relevant publications (5 at most)**

Україна Ukraine	Франція France
<p>1. B.A. Marekha, O.N. Kalugin, A. Idrissi. Non-covalent Interactions in Ionic Liquid Ion Pairs and Ion Pair Dimers: A Quantum Chemical Calculation Analysis. Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015) 16846-16857.</p> <p>2. B.A. Marekha, V.A. Koverga, M. Moreau, M. Kiselev, T. Takamuku, O.N. Kalugin and A. Idrissi. Intermolecular interactions, ion solvation, and association in mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and gamma-butyrolactone: insights from Raman spectroscopy. J. Raman Spectroscopy. 46 (2015) 339-352.</p> <p>3. O.N. Kalugin, Iu.V. Voroshylova, A.V. Riabchunova, E.V. Lukinova, V.V. Chaban. Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range. / Electrochim. Acta. 105 (2013) 188-199.</p> <p>4. Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N., Prezhdo O.V. Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids. J. Phys. Chem. B. 116 (2012) 7719-7727</p> <p>5. Bilokin Y.V., Vasylyev M.V., Branytska O.V., Kovalenko S.M., Chernykh V.P. / A novel and expedient approach to new heterocycles containing benzothiophene, benzothieno[2,3-d]pyrimidine and coumarin moieties. Tetrahedron, 1999, 55 (48), 13757-13766</p>	<p>1. Marekha, B.A.; Koverga, V.A.; Chesneau, E.; Kalugin, O.N.; Takamuku, T.; Jedlovszky, P.; Idrissi, A., Local Structure in Terms of Nearest-Neighbor Approach in 1-Butyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids: MD Simulations. J. Phys. Chem. B., 2016, DOI: 10.1021/acs.jpcb.6b04066</p> <p>2. Marekha, B.; Kalugin, O.; Bria, M.; Idrissi, A., Probing structural patterns of ion association and solvation in mixtures of imidazolium ionic liquids with acetonitrile by means of relative ¹H and ¹³C NMR chemical shifts. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 23183-23194.</p> <p>3. Marekha, B.A.; Kalugin, O.N.; Idrissi, A., Non-covalent Interactions in Ionic Liquid Ion Pairs and Ion Pair Dimers: A Quantum Chemical Calculation Analysis. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 16846-16857.</p> <p>4. Marekha, B. A.; Koverga, V. A.; Moreau, M.; Kiselev, M.; Takamuku, T.; Kalugin, O. N.; Idrissi, A., Intermolecular Interactions, Ion Solvation and Association in Mixtures of 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and γ-Butyrolactone: Insights from Raman Spectroscopy. J. Raman. Spectrosc. 2015, 46 (3), 339-352.</p> <p>5. Marekha, B. A.; Kalugin, O. N.; Bria, M.; Buchner, R.; Idrissi, A., Translational Diffusion in Mixtures of Imidazolium ILs with Polar Aprotic Molecular Solvents. J. Phys. Chem. B 2014, 118 (20), 5509–5517.</p>

3. Обґрунтування проекту (до 1 сторінки A4, мін. 12 шрифт) / Background of the project (up to A4 1 page, min font 12)

На сьогодні перед світовою спільнотою виникли дві ключові проблеми: забезпечити надійні шляхи постачання енергії та здійснити достатньо швидкий перехід до більш ефективних та екологічно безпечних систем енергозабезпечення. Проблеми забруднення навколишнього середовища, парникового ефекту, складнощі видобування, переробки, збагачення та транспортування палива, утилізації, захоронення шкідливих відходів традиційних енергетичних виробництв призвело до нагальної потреби в розробці альтернативних джерел енергії та способів її зберігання. Підвищена увага до відновлюваних енергоресурсів, зокрема сонячної енергії, викликана завдяки її невичерпності та екологічній чистоті. Але не зважаючи на те, що сонячна енергетика має величезний потенціал і найширші перспективи, на сьогодні <1% виробленої у світі електроенергії є «сонячного» походження.

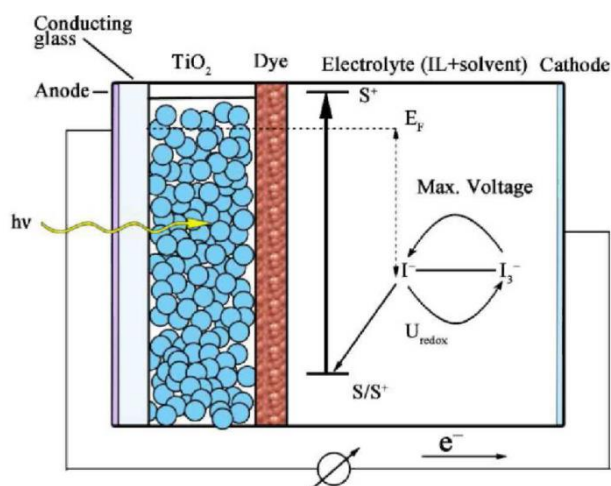


Рисунок 1. Схема принципу роботи сонячного елемента, сенсibilізованого барвниками (DSSC).

Фотоелектричні елементи, що носять назву «сонячні елементи сенсibilізовані барвниками» (DSSC), є одним з альтернативних джерел енергії. Найважливіші складові таких пристроїв та їх базовий принцип роботи показано на рисунку 1.

Технологія DSSC дозволяє гнучко проводити відбір матеріалів для кожного з компонентів комірки, що надає широкі можливості вдосконалення та оптимізації її роботи. Цілеспрямовані дослідження у цьому напрямку є вельми актуальними і надають підстави очікувати подальшого підвищення коефіцієнту корисної дії DSSC та оптимізації їх експлуатаційних характеристик.

Як робочий матеріал для DSSC застосовують нано-дисперсний оксидний напівпровідник, який сенсibilізовано органічним барвником. Поглинаючи фотон, молекула барвника-сенсibilізатора, хемосорбованого на поверхні нано-дисперсного широкозонного оксидного напівпровідника (НП) n-типу, переходить в збуджений стан, що відповідає переносу електрона з найвищої заповненої молекулярної орбіталі на найнижчу вакантну орбіталь. Релаксація збудженого стану молекули барвника відбувається через інжекцію електрона в зону провідності НП, який виступає в ролі транспортного середовища. Окиснена форма молекули барвника відновлюється до початкового стану, реагуючи з редокс-системою трийодиду та йодиду (I₃⁻/I⁻).

За останні два десятиліття спроби підвищити ефективність конверсії, поліпшити продуктивність і стабільність та знизити вартість (що потрібно для комерціалізації цієї технології) проводились за декількома напрямками: синтез та спектральні дослідження фотосенсibilізаторів, вивчення різних поєднань напівпровідників, електролітів та редокс пар, тощо. Оскільки фотосенсibilізатор є однією з найбільш важливих частин в розробці елементів, багато різних молекул барвників були синтезовані та досліджені. Було з'ясовано, що для успішного використання барвника як фотосенсibilізатора, він повинен мати високе значення коефіцієнта поглинання світла в видимій та ближній інфрачервоній областях спектру, близьку до одиниці ефективність фотон-електронного перетворення, бути радіаційно- і температуростійким та здатним до циклічного оборотного процесу окислення-відновлення, а розташування його найвищої зайнятої та найнижчої вакантної молекулярних орбіталей повинні бути, відповідно, вищими та нижчими порівняно з положеннями дна зони провідності НП та редокс-потенціалу електроліту.

Today, two key issues are so relevant for the international modern community: the ways how to ensure a reliable power supply and make a sufficiently rapid transition to far more efficient and environmentally friendly energy systems. The problems of pollution, the greenhouse effect, the difficulties of mining, processing, enrichment and fuel transportation, recycling, disposal of harmful wastes of traditional energy productions have led to the urgent need to develop alternative energy sources and the ways of energy saving. The increased attention to renewable energy, particularly solar energy, caused due to its immensity and environmental friendliness. But despite the fact that solar energy has a great potential and tremendous prospects, for today <1% of the world's electricity is of a "solar" origin.

Photovoltaic elements called "dye sensitized solar cells» (DSSC), are one of the alternative energy sources. The major components of these devices and their basic working principle is shown in Figure 1.

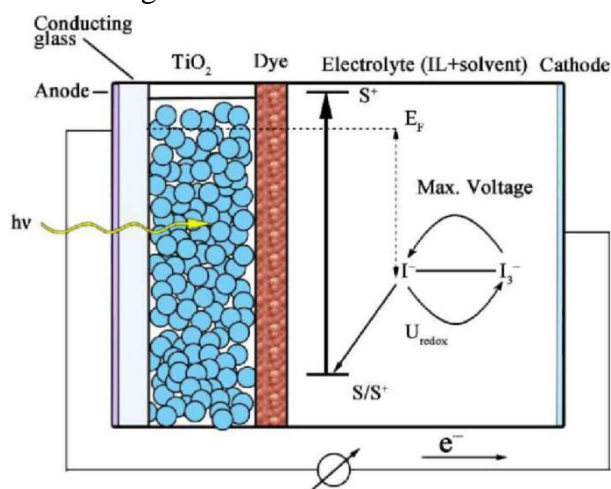


Figure 1. Scheme of the principle of a solar element sensitized with dyes (DSSC).

highest filled molecular orbitals of the lowest vacant orbital. Relaxation of the excited state of the dye molecule is performed due to the injection of an electron into the conduction area of a semiconductor, which acts as a transport medium. Oxidized form of the dye molecule is restored to its original state, reacting with the redox system triiodide and iodide (I_3^-/I^-)

Over the past two decades, attempts to increase the coefficient efficiency, to improve performance and stability and to reduce the cost (which is required for the commercialization of this technology) were conducted in several directions: synthesis and spectral research of the photosensitizers, studying different combinations of semiconductors, electrolytes and redox couples, etc. As the photosensitizer is one of the most important parts of the elements developments, many different dye molecules were synthesized and investigated. It was found that in order to obtain successful use of the dye as a photosensitizer, it must have a high coefficient of light absorption in the visible and near infrared spectral regions close to the unit efficiency photon-electron conversion, radiation and be able to fulfil cyclic oxidation-rennovation process - and location of its highest occupied and lowest vacant molecular orbitals must be respectively higher and lower comparing to the location of the SC conduction state bottom and the redox potential of the electrolyte.

DSSC technology allows a flexible sampling for each component of the cell, providing extensive opportunities to improve and optimize their performance. The target research in this area is very relevant and provides the background to increase the further coefficient efficiency of DSSC and optimize their performance.

Nano-dispersive oxide semiconductor sensitized with an organic dye is used as a raw material for the DSSC. Absorbing a photon, the dye-sensitizer molecule, chemisorbed on the surface of the wide dispersion of nano-oxide semiconductor (SC) n-type moves in an excited state corresponding to electron transfer from the

4. Детальний опис проекту (до 2 сторінок), в т. ч. вказати необхідні для виконання проекту матеріали та реагенти / Detailed description of the project (up to 2 pages)

Сенсибілізатори, що застосовуються для DSSC, можна розділити на дві групи: органічні барвники та барвники, що є комплексами рутенію та осмію. До органічних сенсибілізаторів відносяться природні та синтетичні гетероциклічні сполуки. Серед них найбільш продуктивними є комплекси на основі рутенію (II). Вони привернули до себе увагу через їх високу продуктивність конверсії (до 11%) та високу стабільність. Але, незважаючи на ці переваги, вони мають низький коефіцієнт світлопоглинання, є токсичними та дорогими, що ускладнює їх практичне застосування в сонячних елементах. Перевагами застосування органічних барвників як сенсибілізаторів є високий коефіцієнт поглинання внаслідок міжмолекулярних π - π^* -переходів та їх дешевизна.

Типовий органічний сенсибілізатор має загальну структуру: «донор- π -місток-акцептор» та містить якірну групу (-COOH), через яку відбувається хемосорбція на поверхні напівпровідника, що є критично важливим для успішної фотосенсибілізації (Рис.2). Також при підборі барвника важливим фактором є розчинність барвника в сумішах іонних рідин (IL).

Усестороннє вивчення умов процесу фотозбудження та цілеспрямований пошук складу системи: «широкозонний оксидний напівпровідник – барвник-сенсибілізатор – іонна

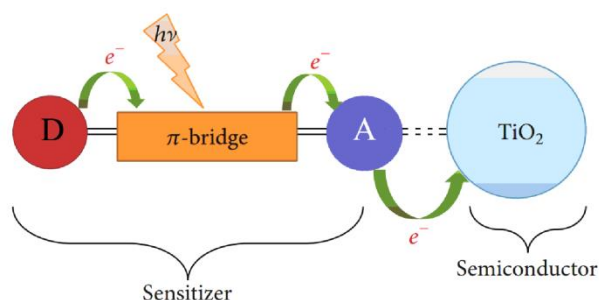


Рисунок 2. Будова типового органічного барвника-сенсибілізатора: D – донор; π -bridge – місток; A – акцептор.

поліпіридилічних комплексів рутенію, потрібен наукомісткий молекулярний дизайн та синтез нових органічних барвників, що потребує розробки високоефективних технологій синтезу молекул заданої будови з контрольованими та передбачуваними властивостями. Для поліпшення сумарної ефективності перетворення світла в електричну енергію в сонячному елементі необхідно розширити фотовідповідь у довгохвильовій області

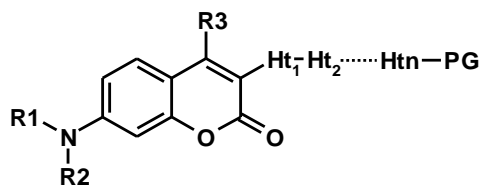


Рисунок 3. Будова ансамблів циклів з кумариноюю термінальною ланкою, що є перспективними для використання в якості сенсибілізаторів для DSSC: R1,R2,R3 – замістники, що впливають на електронодонорність кумаринового фрагменту; Ht₁- Ht₂---- Ht_n – π -супряжений гетероциклічний місток; PG – периферійна акцепторна група.

гетероциклів з кумариноюю термінальною ланкою загальної формули, що показана на рисунку 3.

рідина» з метою оптимізації процесу електронного переносу в сонячному елементі вимагає всебічного дослідження динаміки фотоіндукованих надшвидких процесів у молекулах барвників та їх розчинах у водних та органічних електролітах, що використовуються в сонячних елементах. Інтенсифікація досліджень в зазначеному напрямку дає підстави очікувати подальшого підвищення коефіцієнту корисної дії DSSC та покращання їх експлуатаційних параметрів.

Однак для досягнення високої ефективності органічних барвників на рівні поліпіридилічних комплексів рутенію, потрібні нові фотостабільні барвники зі смугами поглинання вище 550 нм. Вибір периферійних груп, крім того, визначає можливість хемосорбції барвника на поверхні наночастинок TiO₂, що є критично важливим для успішної фотосенсибілізації.

Для вирішення задачі з пошуку барвників-сенсибілізаторів необхідно провести молекулярний дизайн та синтез нових барвників, що мають будову ансамблів

Нещодавно нами було встановлено раніше невідомий факт розкриття імінолактонного кільця 2-імінокумаринів під дією нуклеофільних реагентів з наступною їх рециклізацією у похідні кумарину [Tetrahedron, 1999, 55 (48), 13757-13766]. Це дало змогу одержати 3-гетарилкумарини, отримання яких відомими методами пов'язано з великими синтетичними складнощами. На основі реакції рециклізації 2-імінокумаринів (рис.4) розроблено препаративні методики синтезу різноманітних похідних кумарину, що дозволило провести ефективне проектування комбінаторних бібліотек похідних кумарину та провести синтез цих бібліотек методом рідиннофазного паралельного синтезу. Особливу увагу було приділено розробці методів синтезу дво- та триланкових ансамблів гетероциклів, що містять у своїй структурі термінальні кумаринові ланки. В цьому напрямку були синтезовані нові систематичні ряди ансамблів гетероциклів, що містять кумаринові, 2-імінокумаринові, тiazольні, тiадiazольні, 1H-бензімідазольні, бензоксазольні, бензтіазольні, імідазо[1,2-a]піридинові, імідазо[1,2-a]піримидинові, імідазо[2,1-b]тіазольні, імідазо[2,1-b]бензотіазольні, піроло[1,2-a]піридинові, оксадіазольні, тiадiazольні, триазольні, 3H-хіназолін-4-онові, 4H-3,1-бензоксазин-4-онові, 1,1-діоксо-1,2,4-бензотіадіазинові, хіноксалінові та хіназолінові ланки [Synthesis.– 2006.– № 5.– P. 847-852; Heteroatom Chem.– 2007.– Vol. 18, № 4.– P. 341-346; J. Sulfur Chem. – 2009 – №1 – p. 53-63 та інші].

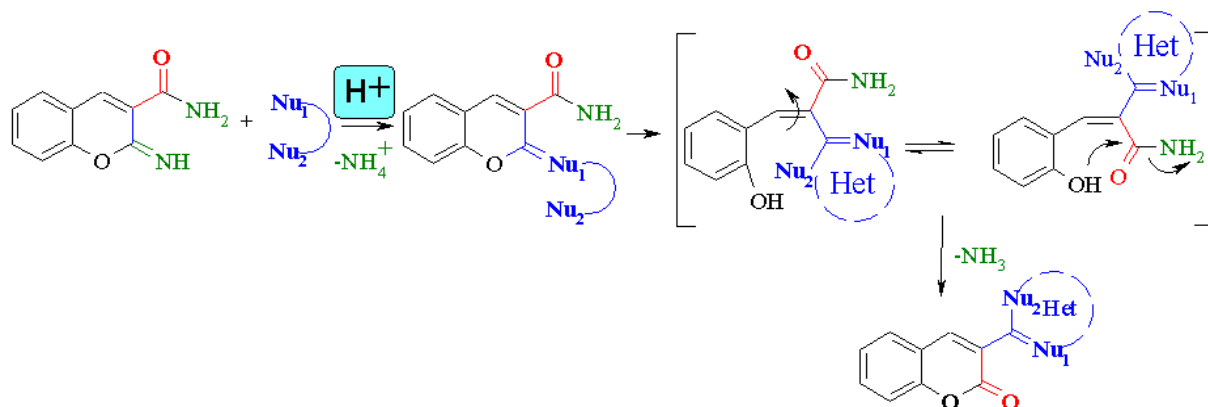


Рисунок 4. Взаємодія бінуклеофільних реагентів з 2-імінокумарин-3-карбоксамідом – ефективний підхід до синтезу ансамблів гетероциклів з кумариноюв термінальною ланкою.

З метою пошуку нових кумаринових барвників-сенсibilізаторів ми плануємо провести молекулярний дизайн та, використовуючи свій синтетичний досвід, дослідити можливості розширення меж «рециклізаційної» методології для синтезу поліядерних π -супражених ансамблів гетероциклів з кумариноюв термінальною ланкою, що будуть відповідати вимогам до фотосенсibilізаторів та будуть придатні для ефективного використання в сонячних елементах DSSC. Іншою метою є розробка барвників, які можуть поєднуватися з іншими барвниками для того, щоб покрити широкий діапазон сонячного спектра і, таким чином, збирати світло в широкому діапазоні спектра.

Також пропонується дослідити фотодинаміку синтезованих барвників в сумішах «іонна рідина (IP) /молекулярний розчинник» та оптимізувати їх параметри для покращення продуктивності процесів передачі електрона.

Таким чином в ході виконання запропонованого наукового проекту будуть проведені комплексні дослідження системи: «широкозонний оксидний напівпровідник – барвник-сенсibilізатор – іонна рідина / молекулярний розчинник» з метою підвищення коефіцієнту корисної дії DSSC та покращання їх експлуатаційних характеристик (високий коефіцієнт конверсії та довгострокова фототермічна стабільність) шляхом синтезу нових барвників, дослідження динаміки фотоіндукованих надшвидких процесів у молекулах барвників та у їх розчинах в IP, пошуку оптимального складу сумішей IP з електрохімічно стабільними молекулярними розчинниками.

Sensitizers used for DSSC, can be divided into two groups: organic dyes and dyes which are complexes of ruthenium and osmium. Organic sensitizers include natural and synthetic heterocyclic compounds. Among them the most productive are complexes based on ruthenium (II). They attracted attention due to their conversion performance rate (11%) and high stability. But regardless these advantages, they have a low coefficient of light absorption, they are toxic and expensive, that complicates their practical use in solar cells. The advantages of the use of organic dyes as sensitizers are high absorption coefficient due to intermolecular π - π^* -transitions and their cheapness.

Typical organic sensitizer has the general structure "donor – π -bridge – acceptor," and contains the anchor group (-COOH), through which the chemical adsorption on the surface of a semiconductor, that is critical for successful photosensitivity (Figure 2), is fulfilled. Also, when selecting a dye, the solubility of the dye in mixtures of ionic liquids (IL) is also an important factor.

Detailed learning of the photoexcitation process conditions and aimed to searching the system of "wide-oxide semiconductor – dye-sensitizer – ionic liquid" to optimize the process of electron transfer in a solar element requires a comprehensive study of the dynamics of photoinduced ultrafast processes in molecules and their dyestuffs in aqueous solutions and organic electrolytes used in solar cells. Intensification of research in that direction gives background to expect the further coefficient efficiency of DSSC and optimize their performance.

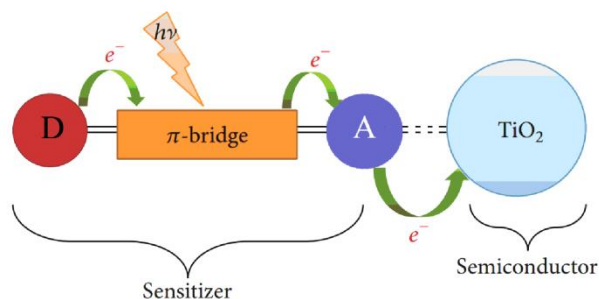


Figure 2. The structure of a typical organic dye-sensitizer: D – donor; π -bridge – a bridge; A – acceptor.

development of highly efficient technologies for the synthesis of molecules of a given structure with controlled and predictable properties. To improve the total efficiency of the light conversion into electrical energy in a solar cell it is required to expand photoresponse in the long-wave

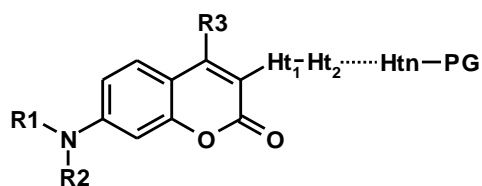


Figure 3. Structure ensembles of rings with coumarin terminal unit, which is promising for use as sensitizers for DSSC: R1, R2, R3 – substitutes affecting electro-donation of a coumarin moiety; Ht₁-Ht₂-...-Ht_n – π -linked heterocyclic bridge; PG – peripheral acceptor group.

of rings with coumarin terminal unit of the general formula shown in Figure 3.

Recently we have discovered a previously unknown fact of the disclosure of iminolactone ring of 2-iminocoumarin under nucleophilic reagents with their subsequent recyclization into coumarin derivatives [Tetrahedron, 1999, 55 (48), 13757-13766]. This made it possible to obtain 3-hetarylcoumarins, getting of which by means of known methods involves great synthetic difficulties. Based on the reaction of 2-iminocoumarin recyclization (Figure 4) preparative methods of synthesis of various coumarin derivatives are developed, which allowed conducting of the efficient design of combinatorial coumarin libraries and performing the synthesis of these libraries by liquid-phase parallel synthesis.

However, to achieve high efficiency of organic dyes at the level of polypyridyl ruthenium complexes a scientific-intensive molecular design and synthesis of new organic dyes are needed that requires the development of highly efficient technologies for the synthesis of molecules of a given structure with controlled and predictable properties. To improve the total efficiency of the light conversion into electrical energy in a solar cell it is required to expand photoresponse in the long-wave region of the solar spectrum. So, new photostable dyes with absorption bands above 550 nm are needed. The choice of peripheral groups also determines the possibility dye chemisorption on the surface of TiO₂ nanoparticles that is critical to the successful photosensitization.

To solve the problem of finding dye-sensitizers it is necessary to conduct a molecular design and synthesis of new dyes having a heterocyclic structure of ensembles

The particular attention was paid to the development of methods for the synthesis of two- and three-units ensembles of heterocycles containing in their structure terminal coumarin unit. In this direction new systematic series of heterocyclic ensembles containing coumarin, 2-iminocoumarin, thiazole, thiadiazole, 1H-benzimidazole, benzoxazole, benzothiazole, imidazo[1,2-a]pyridine, imidazo[1,2-a]pyrimidine, imidazo[2,1-b]thiazole, imidazo[2,1-b]benzothiazole, pyrrolo[1,2-a]pyridine, oxadiazoles, thiadiazole, triazole, 3H-quinazolin-4-one, 4H-3,1-benzoxazin-4-one, 1,1-dioxo-1,2,4-benzothiadiazine, quinoxaline and quinazoline units have been synthesized [Synthesis.- 2006.- № 5.- R. 847-852; Heteroatom Chem.- 2007.- Vol. 18, № 4.- R. 341-346; J. Sulfur Chem. - 2009 - №1 - p. 53-63 and others].

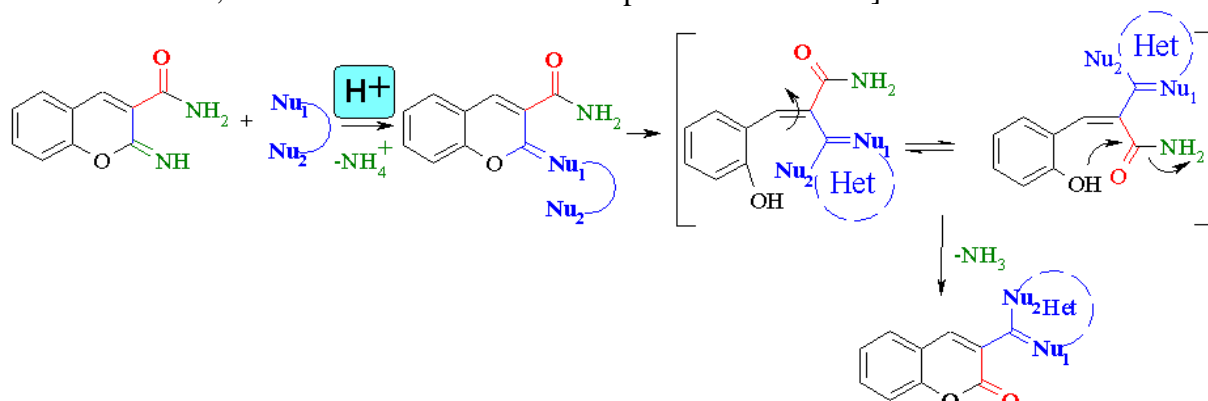


Figure 4. Interaction of dinucleofilic reagents with 2-iminocoumarin-3-carboxamide – the effective approach to the synthesis of heterocyclic ensembles of coumarin terminal link.

In order to discover new coumarin dyes, sensitizers, we plan to conduct a molecular design and using our synthetic experience to explore the possibility of expanding the boundaries of inter "recycling" methodology for synthesis of polynuclear π -conjugated ensembles of heterocycles with a coumarin terminal unit that will meet the requirements of photosensitizers and be suitable for the effective use in solar cells of DSSC. Another goal is to discover dyes that can be combined with other dyes in order to cover a wide range of the solar spectrum and thus collect light in a wide range of light spectrum.

It is also proposed to explore the photodynamics of synthesized dyes in mixtures of "IL / molecular solvent" and optimize their parameters for a better performance of electron transfer processes.

So, in the course of the proposed research project the complex studies of the system: "wide-oxide semiconductor – dye-sensitizer – ionic liquid / molecular solvent" will be carried out in order to improve the efficiency of DSSC and increase their performance characteristics (high conversion rate and long-term photothermal stability) by synthesizing new dyes, the study of the dynamics of high-rate photoinduced processes in molecules of the dyes and in their solutions in IL, finding the optimal mix of IL with electrochemically stable molecular solvents.

5. Очікувані результати (до 1 сторінки) / Results expected to be achieved (up to 1 page)

Відповідно до мети даного проекту очікується, що спільними зусиллями наукових колективів хімічного факультету ХНУ ім. В.Н.Каразіна (Харків, Україна) та лабораторії ІЧ-та КР-спектроскопії університету Лілль 1 (Франція) будуть проведені фундаментальні та прикладні дослідження, спрямовані на підвищення ефективності конверсії, поліпшення продуктивності, стабільності та зниження вартості нових перспективних DSSC систем.

В першу чергу, очікується розробка концептуальних засад молекулярного дизайну та синтезу нових органічних барвників, що мають будову поліядерних π -супряжених ансамблів гетероциклів з кумариною термінальною ланкою, які можуть бути використані в сенсibilізованих барвниками сонячних елементах, та розширення меж «рециклізаційної» методології їх синтезу. Вдалою реалізацією запропонованого підходу може бути розробка барвників, які можуть поєднуватися з іншими барвниками для того, щоб перекрити широкий діапазон сонячного спектра.

Серед очікуваних результатів є виявлення найкращих комбінацій «IL/молекулярний розчинник – новий кумариновий барвник» для застосування в сонячних елементах, сенсibilізованих барвниками з поліпшеною продуктивністю (високим рівнем конверсії) та довготривалою стабільністю. В ході зазначених досліджень буде з'ясована специфіка мікроскопічної структури та динаміки сумішей, та, особливо, надшвидкої фотодинаміки барвника. Проект надасть змогу скласти систематичну та докладну картину мікроскопічної структури, динаміки та надшвидких фотоіндукованих процесів в запропонованих сумішах.

Знання, що будуть отримані в ході цих досліджень, стануть підґрунтям для поглибленого розуміння мікроскопічної структури, динаміки надшвидких фотоіндукованих процесів в запропонованих сумішах «IP/молекулярний розчинник» та допоможуть знайти як найкращі сполуки для використання в сонячних елементах, так і визначити шляхи оптимізації нових перспективних DSSC систем. Це дасть змогу обрати найкращих кандидатів для застосування в сонячних елементах, сенсibilізованих барвниками та обрати шляхи розробки високопродуктивних сонячних елементів.

За результатами досліджень планується надрукувати декілька наукових статей у провідних фахових наукових журналах міжнародного рівня. У випадку, якщо в ході виконання проекту будуть знайдені нові кумаринові барвники-сенсibilізатори з більш високою продуктивністю та довготривалою стабільністю, що дозволить перевершити характеристики відомих сонячних елементів DSSC, планується подати заявку на одержання патенту. Дослідження з цієї тематики будуть виконуватися за участю аспірантів, як частина їх кандидатських дисертацій, що надасть підґрунтя для професійного росту молодих вчених та допоможе їм у майбутньому влаштувати свою роботу в цій перспективній галузі, що швидкоплинно розвивається.

Очікується, що знання наукових груп, що залучені до проекту, суттєво розширяться та взаємодоповняться, включаючи молекулярний дизайн, органічний синтез, фізико-хімічне вивчення бінарних сумішей, що включають іонні рідини (Харків), стаціонарну та з часовим розділенням спектроскопію (LASIR) та молекулярне моделювання (Харків та LASIR).

Крім того, очікується, що творча співпраця наукових колективів ХНУ та LASIR (університет Лілль 1) в рамках цього дослідницького проекту буде сприяти подальшому розвитку Європейського дослідницького простору, зміцненню міжнародної міждисциплінарної та міжгалузевої мобільності дослідників. Прогрес та демонстрація інноваційних результатів, що мають бути отримані в даному проекті, надасть можливість лабораторіям-партнерам здобути міжнародне визнання в зазначеній галузі. Результати, що будуть отримані при виконанні цього проекту, мають слугувати основою для подальших запитів щодо фінансової підтримки наукових розробок (ANR, PRC, тощо). В перспективі планується поєднати знання та досвід партнерів для створення потужної міжнародної групи для участі в програмі Horizon 2020 за напрямком «Передова наука».

The purpose of this project is to expect the research teams of Chemistry Faculty KhNU. Karazin (Kharkov, Ukraine) and Laboratory IR and Raman spectroscopy University of Lille 1 (France) to conduct a fundamental and applied research aimed at improving the conversion efficiency, improved performance, stability and reduction of new perspective of DSSC systems cost.

First of all, it is expected to develop the conceptual principles of a molecular design and the synthesis of new organic dyes with polynuclear structure π -conjugated ensembles of coumarin heterocycles with a terminal unit that can be used in the dye-sensitized solar cells, and expand the boundaries of an inter "recyclization" synthesis methodology. Successful implementation of the proposed approach may be the development of the dyes that can be combined with other dyes to cover a wide range of the solar spectrum.

Among the expected results is the identification of the best combination of "IL / molecular solvent – new coumarin dye" for use in solar cells, sensitized dyes with an improved performance (high conversion) and long-term stability. During given studies the specifics of a microscopic structure and dynamics of the proposed mixtures and especially high-rate of photodynamics of the dye will be realized. The project will provide a systematic and detailed microscopic picture of the structure, dynamics and high-rate photoinduced processes in the proposed mixtures.

The knowledge that will be obtained in the course of these studies will be the basis for an in-depth understanding of the microscopic structure of the dynamics of high-rate photoinduced processes in the proposed mixtures "IL / molecular solvent" and help to discover the best compounds for use in solar cells, and to identify ways to optimize new perspective DSSC systems. This will allow choosing the best candidates for use in solar cells sensitized with dyes and applying the ways of the development of high-performance solar cells.

According to the research outcomes several papers in leading international scientific journals are planed to be published. In case if during the project new coumarin dyes, sensitizers with a higher performance and long-term stability that will overcome the known characteristics of solar cells DSSC are discovered, an application for getting the patent is planed to be submit. Research on this subject will be carried out with the participation of graduate students as a part of their PhD theses, which will provide the basis for the career development of young scientists and help them in the future to organize their work in this perspective industry that is transiently developing.

It is expected that the knowledge of the research groups involved in the project will significantly expand and complement including a molecular design, organic synthesis, physical-chemical study of binary mixtures that include ionic liquids (Kharkiv), stationary and time resolved spectroscopy analysis (LASIR) and molecular modeling (Kharkiv and LASIR).

In addition, it is expected that the creative collaboration of the research teams of KhNU and LASIR (University of Lille 1) within this research project will contribute to the further development of the European Research Area, strengthening international multidisciplinary and intersectoral mobility of researchers. Progress and demonstration of innovative results to be obtained in this project will enable laboratories partners to gain international recognition in this area. The results to be obtained in this project should serve as a basis for future requests for financial support of the scientific research (ANR, PRC, etc.). In the perspective the combination of the expertise of the partners for a powerful international group for the program Horizon 2020 the direction of "Advanced science" is planned.

дослідження: УФ/Вид-, ІЧ-спектрофотометрії, спектроскопії ПМР, хроматомас-спектрометрії, рентгеноструктурного аналізу та вискоефективної рідинної хроматографії.

РН2: Дослідження фотодинаміки в сумішах «ІР / молекулярний розчинник / новий синтезований кумариновий барвник»: вплив температури і складу суміші

Метою цієї частини є дослідження фотодинаміки нових барвників в сумішах ІР/молекулярний розчинник. Це дослідження дозволить визначити основні фото-фізичні характеристики (швидкість радіаційного та нерадіаційного процесів, можливість переносу заряду) і буде сприяти подальшому розумінню того, як підвищити ефективність фото-перетворення цих барвників. Експериментальна робота буде розділена на три частини.

РН2.1 буде складатися з використання стаціонарних УФ-, видимої та флуоресцентної спектроскопій (спектри поглинання і квантові виходи флуоресценції, сольватохромізм ...), щоб охарактеризувати барвники в сумішах різного складу.

РН2.2 буде зосереджено на характеристиці фото-динаміки барвника з використанням часорозділеної флуоресцентних методів. Ми будемо вивчати динаміку сольватації барвника в сумішах різного складу, з використанням багатомасштабного флуоресцентної спектроскопії (nano-to-microsecond time-correlated-single-photon counting and femtosecond fluorescence upconversion techniques). Поєднання цих двох методів дозволить отримати повне уявлення про реакції сольватації індольних похідних в сумішах. Для проведення цих експериментів буде використано важливе додаткове обладнання з підвищенням частоти перетворення флуоресценції, яке наразі знаходиться в LASIR. Проте, навіть використання часорозділеної флуоресцентної спектроскопії для одержання інформації про еволюцію радіаційних процесів, залишає частину процесів дезактивації експериментально недосяжними. Для того щоб охарактеризувати такі процеси, ми будемо використовувати РН2.3.

РН2.3 полягає в об'єднанні вимірювань одних і тих же модельних систем за допомогою фемто- і нано-секундної УФ- та видимої нестаціонарної спектроскопії поглинання. Застосування таких методів дозволить охопити повну шкалу часу відповідних процесів та визначити шляхи релаксації в системах (перенос заряду, тріплетний стан, кіничний перетину, коливальне охолодження).

Поєднання інформації про квантові виходи флуоресценції (РН2.1) і характеристичні часи флуоресценції (РН2.2) надасть змогу кваліфікувати радіаційні процеси для індольних барвників в сумішах ІР/молекулярний розчинник різного складу. Більший час життя збуджених станів сприяють захоплення електронів TiO_2 . Дослідження динаміки сольватації (РН2.2) надасть інформацію про фото-стабільність індольних барвників в сумішах. РН2.3 дасть можливість кількісно оцінити внутрішньо-молекулярні процеси переносу заряду в молекулах барвників. Поєднання РН2.1, РН2.2 і РН2.3 забезпечить повну картину механізмів дезактивації нових синтезованих барвників. Це буде важливим кроком до підвищення ступеня фото- конверсії органічних фотосенсибілізаторів.

РНЗ: Взаємозв'язок локальної структури і динаміки з фотодинамікою

Метою РНЗ є пошук кореляції між локальною структурою і динамікою нових синтезованих барвників і їх фотодинамікою в сумішах ІР / молекулярний розчинник. Це передбачає розвиток моделей силового поля для нових барвників і проведення молекулярно-динамічного (МД) моделювання в сумішах "ІР / молекулярний розчинник / барвник". Відповідно, РНЗ складається із трьох частин, РНЗ.1, РНЗ.2 і РНЗ.3.

РНЗ.1. *Нові потенціальні моделі* для молекул барвників будуть розроблені на основі квантово-хімічних розрахунків та *ab initio* МД моделювання і будуть валідовані за функціями сольватації, які будуть отримані в рамках РН2. Ця частина проекту має на меті *одержання парціальних зарядів*, розробку *внутрішньо-молекулярного силового поля* і *налаштування параметрів Леннард-Джонса*. Для того, щоб оцінити ефективні парціальні заряди на атомах молекули барвника в конденсованій фазі буде проведено *ab initio* МД моделювання. Надійне описання *внутрішньомолекулярного силового поля* має важливе значення для адекватного відтворення загальної функції потенційної енергії, а отже, для відтворення статичних та динамічних властивостей. Для досягнення цієї мети планується провести квантово-хімічні розрахунки молекули барвника в газовій фазі з подальшим визначенням силових констант, пов'язаних з довжинами зав'язків і валентних кутів в рамках концепції сканування релаксації поверхні потенційної енергії (rPES). За допомогою серії класичного МД моделювання буде здійснюватися тюнінг параметрів Леннард-Джонса.

РНЗ.2 має на меті проведення *інтенсивного класичного МД моделювання* з використанням моделей силового поля, отриманих за РНЗ.1. Класичне МД моделювання в широкому діапазоні температури і складу буде здійснюватися за допомогою програмних пакетів GROMACS та DL_POLY. Вихідна система з декількома сотнями іонів ІР та молекул розчинника і однієї молекули барвника, відповідно експериментальної густини, буде поміщено в кубічну комірку з періодичними граничними умовами. Далі, буде проведено урівноваження на протязі до 20 нс з часовим кроком 0.5-1 фс, щоб забезпечити належне урівноваження для кожної системи. Далі буде проведено моделювання за декількома послідовними траєкторіями 1-10 нс, виконаних в NVT ансамблі (для кожної температури), які буде використано для отримання надійних середніх для структурних і динамічних властивостей.

РНЗ.3 включає в себе розрахунок і аналіз просторових і часових кореляційних функцій для описання а) мікроскопічної організації і б) мікродинаміки в сумішах ІР / молекулярний розчинник поблизу молекули барвника. Траєкторії в фазовому просторі одержані за РНЗ.2 буде використано для цієї мети. Локалізація специфічних взаємодій, які можуть мати місце між молекулою барвника і молекулярних компонентів суміші ІР / молекулярний розчинник, та їх зміни в часі можуть сильно впливати на фотодинаміку молекули барвника. Відповідно, детальний аналіз цього аспекту є обов'язковим на даному етапі проекту.

Детальна інформація надана в Календарному плані проекту.

Календарний план проекту
(U – Український партнер, F – Французький партнер)

#	Наукова діяльність	2017				2018			
		I-III	IV-VI	VII-IX	X-XII	I-III	IV-VI	VII-IX	X-XII
	Робочий напрямок 1: Молекулярний дизайн та синтезу нових барвників, що мають будову ансамблів гетероциклів з кумариноюю термінальною ланкою								
1	Молекулярний дизайн та синтез ряду молекул кумаринових барвників	U	U	U	U	U	U	U	
2	Очистка та сушка іонних та молекулярних рідин, підготовка зразків	U	U	U	U	U	U	U	
	Робочий напрямок 2: Дослідження фотодинаміки в сумішах «IP / молекулярний розчинник / новий синтезований кумариновий барвник»: вплив температури і складу суміші								
3	Стаціонарна флуоресцентна спектроскопія	F	F	F	F	F	F		
4	УФ- та видима спектроскопія	F	F	F	F	F	F		
5	Часорозділена флуоресцентна спектроскопія	F	F	F	F	F	F	F	
6	Наносекундна УФ- та видима нестационарна спектроскопії поглинання	F	F	F	F	F	F	F	
7	Фемтосекундна УФ- та видима нестационарна спектроскопії поглинання	F	F	F	F	F			
8	Підготовка публікацій			F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U
	Робочий напрямок 3: Взаємозв'язок локальної структури і динаміки з фотодинамікою								
9	Побудова моделей потенціальних полів	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	
10	Молекулярно-динамічне моделювання	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	
11	Аналіз мікроскопічної структури та динаміки	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	
12	Підготовка публікацій			F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U

The plan of works is two-year completing and organized in three working packages (WP) according to the main objectives of the research indicated in the detailed description of the project:

WP1: Molecular design and synthesis of new dyes with a heterocyclic structure ensembles containing coumarin terminal unit (Kharkiv);

WP2: The study of the photodynamics in the mixtures "IL / solvent molecular and a newly synthesized coumarin dye": effect of temperature and mixture composition (LASIR) ;

WP3: Local structure and dynamics – photodynamics relationship (Kharkiv and LASIR);

WP1: Molecular design and synthesis of new dyes with a heterocyclic structure ensembles containing coumarin terminal unit

The main objective of the **WP1** is systematic synthesis of new ensembles heterocycles containing coumarin terminal unit. Accordingly, by means of methods of a molecular design the search for new coumarin dyes of a given structure with controlled and predictable properties that can be used in dye-sensitized solar cells should be carried out. Furthermore, the purpose of this stage is to develop of easily accessible, photostable and soluble coumarin dyes with an intense absorption in the long-wave region of the solar spectrum. In addition, the aim of this stage is to develop dyes that can be combined with other dyes in order to cover a wide range of the solar spectrum and thus collect light in a wide range of spectrum. Moreover, the purpose of this phase is to develop coumarin dyes, which can adjust the gap and energy levels and that can effectively hemisorb on nanoporous surface of a photoactive layer.

For the synthesis of new coumarin dye-sensitizers it is needed to thoroughly examine the features of the interaction of 2-iminocoumarin-3-carboxamides with N-dinucleofilic reagents

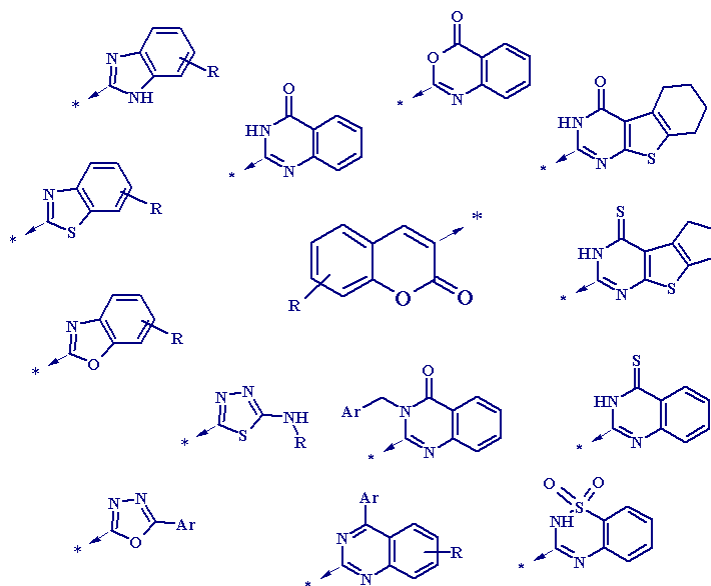


Figure 5. Examples of heterocyclic systems that are planned to be used for combining with a coumarin chromophore for synthesis of new dye-sensitizers for DSSC.

such as antranilamids, hydrazides of aryl- and hetarylcarbon acids, 2-aminobenzophenones, Gewald's amines, derivatives of thiophene, furan, oxadiazoles, thiadiazole, triazole etc. (Fig. 5) and to conduct a molecular design and explore the possibility of expanding the boundaries inter "recyclization" methodology for the synthesis of polynuclear π -conjugated ensembles of heterocycles with a coumarin terminal unit that will meet the requirements of photosensitizers and are suitable for the efficient use in solar cells DSSC. It is planned to carry out the synthesis of N-substituted 2-iminocoumarin-3-carboxamides syn-

thesis of systematic series polynuclear π -conjugated ensembles of coumarin of heterocycles with a terminal unit; analysis of a chemical and spatial structure of the substances obtained using physical and chemical methods, UV/Vis-, infrared and Raman spectrophotometry, NMR spectroscopy, chromato-mass spectrometry, X-ray analysis and HPLC.

WP2: The study of the photodynamics in the mixtures "IL / solvent molecular and a newly synthesized coumarin dye": effect of temperature and mixture composition

The objective of this part is to investigate the photodynamics of newly dye in IL/molecular solvent mixtures. This study will allow us to identify essential photo-physical characteristics (radiative and non-radiative process rates, possibilities of charge transfer) and will further lead to the understanding of how to improve the photo-conversion efficiency of these dyes.

Experimental work will be divided into three parts. WP2.1 will consist of the use of steady-state UV-visible and fluorescence spectroscopy (absorption spectra and fluorescence quantum-yield measurements, solvatochromism) to characterize dyes for different mixture compositions. WP2.2 will be centered on the characterization of dye photo-dynamics using time-resolved fluorescence techniques. We will study dye- solvation dynamics in mixtures of different compositions, using multiscale fluorescence spectroscopy (nano-to-microsecond time-correlated-single-photon counting and femtosecond fluorescence upconversion techniques). The combination of these two techniques will enable us to obtain a complete overview of the solvation response of indolic derivatives in mixtures. In order to perform these experiments, important supplements must be added to the fluorescence upconversion set-up which is presently at LASIR. However, even if time-resolved fluorescence provides information on the evolution of radiative processes, a part of the deactivation processes will still be inaccessible. In order to characterize them, we will use WP2.3. WP2.3 consists in combining measurements of the same model systems via femto- and nano-second UV-visible transient absorption. Using these techniques, we will first cover a complete timescale and we will be able to determine the relaxation pathways in the systems (charge transfer state, triplet state, conical intersection, vibrational cooling). Combining fluorescence quantum yields (WP2.1) and fluorescence lifetimes (WP2.2), we will quantify radiative processes for indolic dyes in different mixture compositions. Longer excited-state lifetimes favor the electron capture by TiO₂. The solvation dynamic measurements (WP2.2) will provide information on the photo-stability of the indolic dyes in mixtures. WP2.3 will give the possibility to quantify intramolecular charge-transfer processes in the molecules studied. The combination of WP2.1, WP2.2 and WP2.3 will provide a complete picture of the deactivation mechanisms of the new synthesized dyes. It will be a first clue to the enhancement of photo- conversion for organic photosensitizers.

WP3: Local structure and dynamics – photodynamics relationship

The objective of WP3 is to find a correlation between the local structure and dynamics of the newly synthesized dye and its photodynamics in IL/molecular solvent mixtures. This implies the development of the force field models for the new dyes and carrying out molecular dynamics simulations in the mixtures "IL / molecular solvent / dye". Accordingly, WP3 is divided into three parts, WP3.1, WP3.2, and WP3.3.

WP3.1. A *new potential model* for dye molecules will be developed on the basis of quantum-chemical calculations and *ab initio* molecular dynamics (MD) simulations and validated against the solvation function that will be obtained within the WP2. This part of the project implies the *derivation of partial charges*, development of the *intramolecular force field*, and *tuning the Lennard-Jones parameters*.

In order to estimate an effective partial charges on the atoms of a dye molecule in condensed phase *ab initio* MD simulation will be performed. A reliable representation of the *intramolecular force field* is essential for the representation of the total potential energy function, and consequently on reproducing static and dynamic properties. Toward this purpose, the quantum-chemical calculations of a dye molecule in gas phase will be carried out followed by the determination of the force constants associated with the bond lengths and bond angles in a framework of relaxed potential energy surface scanning (rPES) concept. By means of classical molecular dynamics the series of calculations will be performed so as to get optimal *Lennard-Jones parameter*.

WP3.2 is devoted for *intensive classical molecular dynamics simulations* by using the force field models derived at WP3.1. Classical MD simulations at a broad range of temperature and composition will be carried out by using GROMACS and DL_POLY software packages. Initial system with several hundreds of the IL and solvent molecules, and one dye molecule matching the experimental density will be placed into the cubic box with periodic boundary conditions. Next, equilibration run will be performed up to 20 ns with a time-step of 0.5-1 fs to ensure a proper equilibration for each system. This will be followed by several consequent trajectories of 1-10 ns performed in *NVT* ensemble (for each temperature) that will be used to obtain reliable averages for structural and dynamic properties.

WP3.3 includes the calculation and analysis of the space and time correlation functions to represent *i)* microscopic organization and *ii)* microscopic dynamics of IL/molecular solvent mixture in the vicinity of a dye molecule. The trajectories in the phase space produced within WP3.2 will be used for this purpose. The localization of specific interactions that can be established between the dye molecule and the IL/molecular solvent mixture components and their changes in time can greatly affect the photodynamics of the dye molecule. Accordingly, a detailed analysis of this aspect is imperative at this stage of the project.

Detailed information is given in the schedule of the project.

Time schedule of the project
(U – Ukrainian partner, F – French partner)

#	Scientific activity	2017				2018			
		I-III	IV-VI	VII-IX	X-XII	I-III	IV-VI	VII-IX	X-XII
	Work package 1: Molecular design and synthesis of new dyes with a heterocyclic structure ensembles of a coumarin terminal link								
1	The molecular design and synthesis of a number of coumarin dyes	U	U	U	U	U	U	U	
2	Purification and drying of ionic and molecular liquids, sample preparation	U	U	U	U	U	U	U	
	Work package 2: The characterization of the fast dynamics of the new synthesized molecules in a mixture with IL and molecular solvent: effect of temperature and mixture composition								
3	Steady-state fluorescence spectroscopy	F	F	F	F	F	F		
4	UV-Vis spectroscopy	F	F	F	F	F	F		
5	Time- resolved fluorescence spectroscopy	F	F	F	F	F	F	F	
6	Nanosecond UV-visible transient absorption	F	F	F	F	F	F	F	
7	Femtosecond UV-visible transient absorption	F	F	F	F	F			
8	Preparation of publications			F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U
	Work package 3: Local structure and dynamics – photodynamics relationship								
9	Development of the Force field models	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	
10	Molecular dynamics simulations	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	
11	Analysis of microscopic structure and dynamics	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	
12	Preparation of publications			F&U	F&U	F&U	F&U	F&U	F&U

7. Обміни в рамках проекту / Visits under the project

Візит – перебування в Україні / Visits to Ukraine

ПІБ, посада First and last name, position	Мета візиту Purpose of visit	Рік Year	Кількість днів Days amount
МЬЯНЕ, Франсуа-Александр, доцент, PhD François-Alexandre MIANNAY, Assistant Professor (MCF), PhD	Generalization of the intermediate results, drawing up conclusions, report preparation Узагальнення проміжних результатів, формулювання висновків, підготовка звіту	2017	7
ІДРІССІ Абденасер, PhD, професор, Abdenacer IDRISSE, Professor	Generalization of the final results, drawing up conclusions, report and publications preparation Узагальнення результатів, формулювання висновків, підготовка публікацій та звіту	2018	7

Візит – перебування у Франції / Visits to France

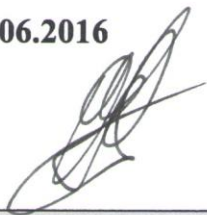





ПІБ, посада First and last name, position	Мета візиту Purpose of visit	Рік Year	Кількість днів Days amount
КАЛУГІН Олег Миколайович, к.х.н, професор, декан хімічного факультету, Oleg KALUGIN, PhD, Professor	Generalization of the intermediate results, drawing up conclusions, report preparation Узагальнення проміжних результатів, формулювання висновків, підготовка звіту	2017	7
КАЛУГІН Олег Миколайович, к.х.н, професор, декан хімічного факультету, Oleg KALUGIN, PhD, Professor	Generalization of the results, drawing up conclusions, report and publications preparation Узагальнення результатів, формулювання висновків, підготовка публікацій та звіту	2018	7

8. Бюджет / Budget

Типи витрат Type of costs	1-й рік 1st year	2-й рік 2nd year
Прямі витрати / Direct costs	64100 UAH	64100 UAH
• Витрати на оплату праці, включаючи податки / Personnel costs including taxes	37100 UAH	37100 UAH
• Матеріали та реагенти/ Materials and reagents	7000 UAH	7000 UAH
• Поїздки / Travels	20000 UAH	20000 UAH
• Інші прямі кошти / Other direct costs	---	---
Непрямі витрати (до 30% від витрат на оплату праці) / Indirect costs (up to 30% from personnel costs)	5900 UAH	5900 UAH
Разом / Total	70000 UAH	70000 UAH

9

9. Підписи / Signatures

Керівники проекту Project leaders	Україна Ukraine	Франція France
1. Ім'я, прізвище First name and last name	Олег Калугін Oleg KALUGIN	Абденасер ІДРІССІ Abdenacer IDRISSE
2. Дата / Date	10.06.2016	10.06.2016
3. Підпис / Signature		
Установа/ Institution		
1. Назва установи Name of institution	Хімічний факультет, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Faculty of Chemistry, V.N. Karazin Kharkiv National University	Лабораторія ІЧ-та КР- спектроскопії (LASIR), університет Лілль 1, Наук та Технологій Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), Université de Lille -Sciences et Technologies
2. Директор установи Head of institution	Проф. В.О. Катрич, проректор з наукової роботи Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна Prof. Viktor O. Katrych, Vice-President for Research V.N. Karazin Kharkiv National University	Др. Ерве Везен, директор лабораторії LASIR, університет Лілль 1, Наук та Технологій Dr. Hervé VEZIN, Research director (DR)/Head of the LASIR, Université de Lille - Sciences et Technologies
3. Дата / Date	10.06.2016	
4. Підпис / Signature		
5. Печатка / Stamp		 10.06.2016