

## محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT) و چگالی وابسته به زمان (TDDFT) برای اثر افزودن جانیشینی فلئوئر به رنگدانه‌های آلی در عملکرد سلول‌های خورشیدی

سید وحید موسوی<sup>۱\*</sup>، سید مجید هاشمیان زاده<sup>۲</sup> و پروین صالحی<sup>۱</sup>

۱- کارشناس ارشد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران  
۲- استادیار شیمی آلی، آزمایشگاه شبیه‌سازی و تحقیقاتی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

دریافت: بهمن ۱۳۹۱، بازنگری: اسفند ۱۳۹۱، پذیرش: اسفند ۱۳۹۱

**چکیده:** در این پژوهش، ساختار هندسی، آرایش الکترونی، تجزیه بار و طیف‌های جذبی الکترونی به منظور بررسی عملکرد اثر افزودن جانیشینی فلئوئر به رنگدانه‌های آلی (H-P, F-P, FF-P) با روش‌های محاسبه‌ای نظریه تابع چگال (DFT) و نظریه چگالی وابسته به زمان (TDDFT) مورد توجه قرار گرفته است. در این راستا، محاسبه طول پیوندها و زوایا بین اتم نیتروژن در آنیلین و اتم کربن در کربوکسیلیک اسید بیانگر این موضوع است که بازدهی تبدیل نور به جریان در رنگ F-P، بزرگ‌تر از H-P و FF-P است که این استدلال منطبق بر نتیجه‌های تجربی است. از سوی دیگر داده‌های به‌دست آمده از تجزیه بار و طیف سنجی جذبی الکترونی و نمودارهای HOMO و LUMO، انطباق داده‌ها با نتیجه‌های تجربی را تأیید می‌کنند.

**واژه‌های کلیدی:** تابع چگال (DFT)، نظریه چگالی وابسته به زمان (TDDFT)، نمودار HOMO-LUMO، طیف جذبی الکترونی

### مقدمه

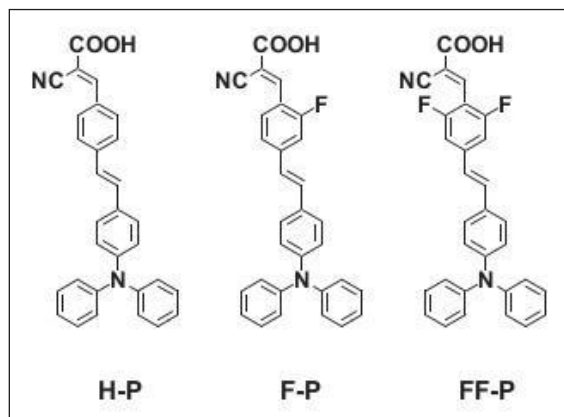
روتینیم بود که گران و کمیاب و هم‌چنین نیازمند سنتز دقیق شامل مراحل ظریف خالص‌سازی است بنابراین، پژوهشگران، در حال سنتز سلول‌های خورشیدی حساس به رنگی هستند که عاری از فلزند و لزوم استفاده از این مواد به دلیل مزایایی از قبیل: سازگاری با محیط، انعطاف‌پذیری ساختاری بالا، هزینه‌های پایین، سهولت استفاده و خالص‌سازی و غیره منجر به تشدید گزارش‌ها بر روی این سری از مواد شده است. اغلب مزایای قابل ملاحظه به واسطه امکان جذب و خواص الکتروشیمیایی است که از طریق راهبرد طراحی مولکولی مناسب نیز حاصل می‌شود. در دهه اخیر، رنگ‌های عاری از فلز متعددی با بازده تبدیل<sup>۲</sup> بالاتر از ۵ درصد

بحران‌های انرژی و محیطی، توجه پژوهشگران زیادی را نیز پیرامون منابع پاک و تجدیدپذیر به خود جلب کرده است [۱]. از بین منابع انرژی‌های نو، انرژی خورشیدی نیز مساعد و مطلوب به نظر می‌رسد چون همواره پایدار و در دسترس است. یکی از پراهمیت‌ترین منابع خورشیدی فوتوولتائیک، سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ<sup>۱</sup> بر مبنای کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی هستند که توجه زیادی را به خود جلب کرده و نخستین بار به وسیله گراتزل و همکارانش نیز در سال ۱۹۹۱ گزارش شدند [۲ تا ۵]. با این حال، کمپلکس‌هایی که آن‌ها گزارش دادند حاوی فلز

1. DSSC

2. Conversion efficiency

است. این محاسبات با TDDFT و مجموعه پایه مشابه با DFT نیز گزارش شده است.



شکل ۱ ساختار مولکول‌های آلی [۱۴]

### نتیجه‌ها و بحث

#### ساختارهای هندسی

ساختار بهینه شده رنگ‌های H-P، F-P، FF-P نیز در شکل ۲ ارایه و طول باندها، زوایای پیوندی و زاویه دو وجهی نیز در جدول ۱ گزارش شده است [۸ و ۹].

طی این بررسی، فاصله بین اتم نیتروژن در آنیلین با فاصله اتم کربن در کربوکسیلیک اسید در رنگ‌های H-P، F-P، FF-P به ترتیب ۰٫۷۸۰۴۷ و ۰٫۷۸۱۰۳ و ۰٫۷۸۰۹۶ بر حسب آنگستروم به دست آمد پس می‌توان استنباط کرد که ترتیب فاصله بر حسب بزرگی به صورت زیر است: F-P > H-P > FF-P. همچنین با مشاهده ساختار پیچ خورده<sup>۸</sup> FF-P نسبت به دو رنگ دیگر می‌توان پایین بودن بازدهی آن را نیز مطابق با داده‌های تجربی توجیه کرد.

به نظر می‌رسد که مقایسه بزرگی این پارامتر با انتقال درون مولکولی و همچنین عملکرد سلول‌های خورشیدی<sup>۹</sup> نیز در ارتباط باشد به گونه‌ای که بزرگی فاصله بین اتم نیتروژن در آنیلین با اتم کربن در کربوکسیلیک اسید نیز با  $\eta$  هم‌خوانی دارد.

نیز گزارش شده‌اند. به طور کلی، ساختار رنگ‌های آلی شامل بخشی تحت عنوان الکترون دهنده (D) مانند تری فنیل آمین<sup>۱</sup> و یک بخش تحت عنوان الکترون کشنده (A) مانند سیانواکرلیک اسید<sup>۲</sup> هستند. در این حالت، انتقال بار درون مولکولی می‌تواند به وسیله عبور از یک مجزا کننده  $\pi$ -مزدوج (S)<sup>۳</sup> نیز تقویت شود. در بین طراحی‌های ساختاری متنوع، برای ساختاری شامل استیلین<sup>۴</sup> به عنوان گروه S در ترکیبی مانند H-P، بازدهی تا حدود ۹٫۱٪ گزارش شده است [۶]. به منظور بهبود بیشتر بازدهی این نوع رنگ‌ها، گروه‌های الکترون کشنده مانند فلئور نیز بر روی S تعبیه شده‌اند. طی این گزارش، نشان داده شده که افزودن یک اتم فلئور در موقعیت اورتوی سیانواکرلیک اسید، می‌تواند بازدهی کوانتومی را تقویت کند. برای مثال ساختارهای H-P و F-P. در این مقاله، به شیوه محاسباتی تأثیر افزودن استخلاف‌های فلئور بر عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی‌های تئوری خصوصیات فیزیکی رنگ‌ها به منظور آشکار کردن رابطه‌ای بین عملکرد، ساختار و خواص و همچنین طراحی و سنتز رنگ‌های جدید با عملکرد بالا است. طی این مقاله، عامل‌های محاسباتی مانند هندسه، ساختار الکترونی به وسیله روش DFT و عامل طیف جذب الکترونی به وسیله روش TDDFT نیز توجیه کننده عملکرد سلول‌های خورشیدی هستند.

### شیوه‌های محاسباتی

محاسبات ساختار هندسی و آرایش الکترونی همراه با طیف جذبی الکترونی برای رنگ‌های H-P، F-P، FF-P<sup>۵</sup> [۷] مطابق با شکل ۱ نیز با DFT و با استفاده از بسته نرم افزاری Gaussian03 نیز گزارش شده است. محاسبات DFT بر طبق تابع هیبریدی B3LYP با صرف نظر کردن از تقارن، به وسیله‌ی مجموعه پایه‌ی قطبیده 6-31G(d) نیز انجام شده است. طیف جذبی الکترونی نیازمند محاسبات برانگیختگی و قدرت نوسان

1. Triphenylamine (TPA)

2. Cyanoacrylic acid

3.  $\pi$ -Conjugated spacer

4. Stilbene

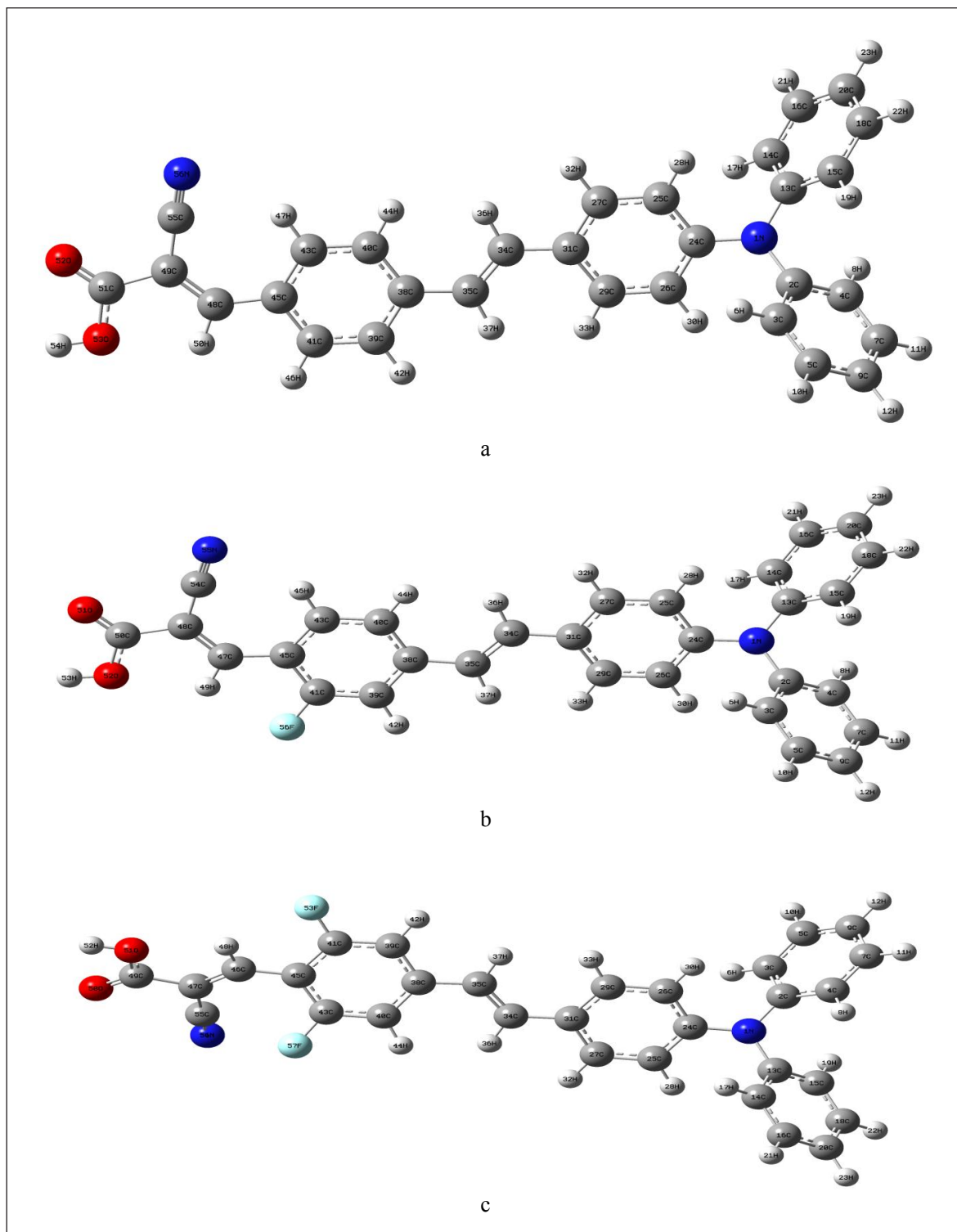
5. (2E)-3-(4-(4-(diphenylamino)styryl)phenyl)-2-cyanoacrylic acid

6. (E)-4-(4-Diphenylaminostyryl)-2-fluorobenzaldehyde

7. E-4-(4-Diphenylaminostyryl)-2,6-difluorobenzaldehyde

8. Twisted

9. Conversion efficiency( $\eta$ )



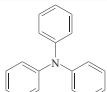
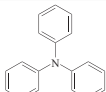
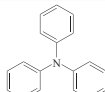






شکل ۲- ساختار بهینه شده مولکول‌های آلی (a) H-P، (b) F-P و (c) FF-P

جدول ۱ طول پیوندها بر حسب آنگستروم و زوایای پیوندی و زوایای دو وجهی

H-P		F-P		FF-P	
۱-۲	۱,۴۲۶	۱-۲	۱,۴۲۶	۱-۲	۱,۴۲۶
۱-۲۴	۱,۴۱۰	۱-۲۴	۱,۴۰۹	۱-۲۴	۱,۴۰۸
۱-۱۳	۱,۴۲۶	۱-۱۳	۱,۴۲۶	۱-۱۳	۱,۴۲۷
۴۵-۴۸	۱,۴۴۷	۴۵-۴۷	۱,۴۴۵	۴۵-۴۶	۱,۴۴۹
۳۵-۴۵	۱,۴۱۶	۳۵-۴۵	۱,۴۱۸	۳۵-۴۵	۱,۴۱۲
۴۱-۴۵	۱,۴۱۳	۴۱-۴۵	۱,۴۱۱	۴۱-۴۵	۱,۴۱۱
۴۱-۴۳-۴۵	۱۱۷,۳۶۶	۴۱-۴۳-۴۵	۱۱۵,۴۸۹	۴۱-۴۳-۴۵	۱۱۴,۱۳۵
۴۳-۴۵-۴۸	۱۲۵,۵۶۴	۴۳-۴۵-۴۷	۱۲۶,۵۰۲	۴۳-۴۵-۴۶	۱۲۶,۷۷۵
۴۱-۴۵-۴۸	۱۱۷,۰۷۰	۴۱-۴۵-۴۷	۱۱۸,۰۸۳	۴۱-۴۵-۴۶	۱۱۸,۹۶۷
۴۱-۴۵-۵۲-۵۳	۱۷۹,۹۰۷	۴۱-۴۵-۵۱-۵۲	۱۷۹,۹۳۹	۴۱-۴۵-۵۰-۵۱	۱۳۴,۹۸۲

به سمت گروه‌های کشنده الکترون خواهیم بود پس به طور کلی جفت الکترون-حفره<sup>۲</sup> نیز در مولکول شکل می‌گیرد.

جدول ۳ بار قراردادی مولکول‌های رنگی H-P، F-P و FF-P

H-P	بار قراردادی	F-P	بار قراردادی	FF-P	بار قراردادی
	۰,۰۴۸		۰,۰۰۵		۰,۰۱۱
	۰,۲۴۴		۰,۰۵۰		۰,۰۱۹
	-۰,۲۹۲		-۰,۰۵۶		-۰,۰۳۱

در این مرحله انرژی اوربیتال‌های مولکولی جبهه‌ای<sup>۲</sup> مطابق با نمودار سطوح انرژی HOMO و LUMO، به همراه پهنای HOMO-LUMO نیز مورد بررسی قرار می‌گیرد [۱۰].  
با توجه به نمودار ۱، استنباط می‌شود که ترتیب بزرگی شکاف انرژی رنگدانه به صورت زیر است.



لذا می‌توان این امر را گواهی بر وجود عامل تجربی  $\eta$  دانست، چون هرچه پهنای شکاف کمتر باشد الکترون به مراتب ساده‌تر برانگیخته شده و به سرعت وارد نوار رسانایی نیم رسانا می‌شود لذا بازدهی سلول خورشیدی نیز افزایش می‌یابد.

در این راستا داده‌های تجربی مطابق جدول ۲ مویید این موضوع هستند. همچنین از این بزرگی می‌توان به تأثیرهای القایی افزودن دومین فلئوئور در موقعیت اورتو نیز پی برد به گونه‌ای که با افزوده شدن دومین فلئوئور، دو پارامتر ممانعت فضایی و اثر القایی با هم رقابت کرده در نتیجه با کاسته شدن از کشندگی الکترون نیز از بازدهی آن به عنوان حساس کننده در سلول‌های خورشیدی کاسته می‌شود.

جدول ۲ داده‌های تجربی از بازدهی (عملکرد) مولکول‌های رنگ

Dye	$\eta$ (%)
N719	۷,۰۰
H-P	۴,۹۸
F-P	۵,۱۹
FF-P	۳,۶۲

### آرایش الکترونی و تجزیه بار<sup>۱</sup>

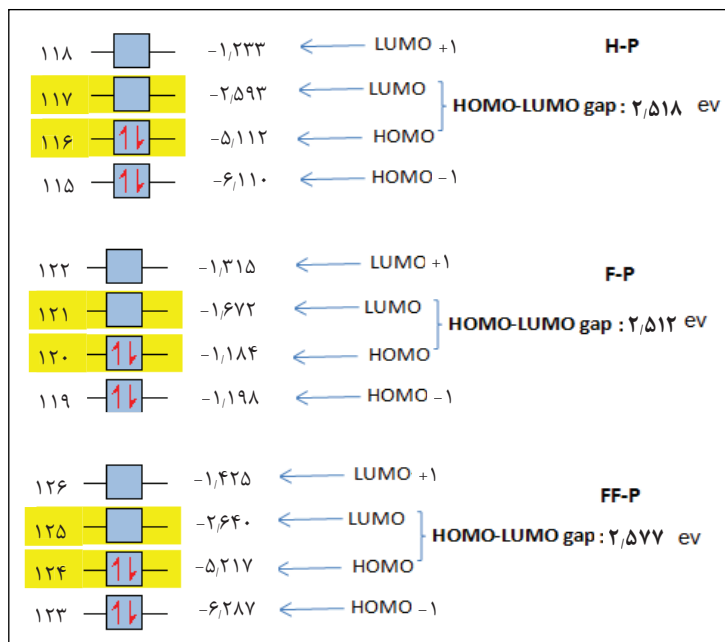
تجزیه NBO به منظور بررسی توزیع جمعیت بار برای رنگ‌های تجزیه H-P، F-P، FF-P گزارش شده است. با توجه به داده‌های جدول ۳، گروه‌های کشنده و دهنده الکترون نیز مشخص می‌شوند به گونه‌ای که در هر سه رنگ، گروه آیلین به عنوان دهنده الکترون و گروه سیانواکرپلیک اسیدی به عنوان گروه کشنده الکترون عمل می‌کند. بنابراین، شاهد انتقال الکترون از گروه‌های دهنده الکترون

1. NBO

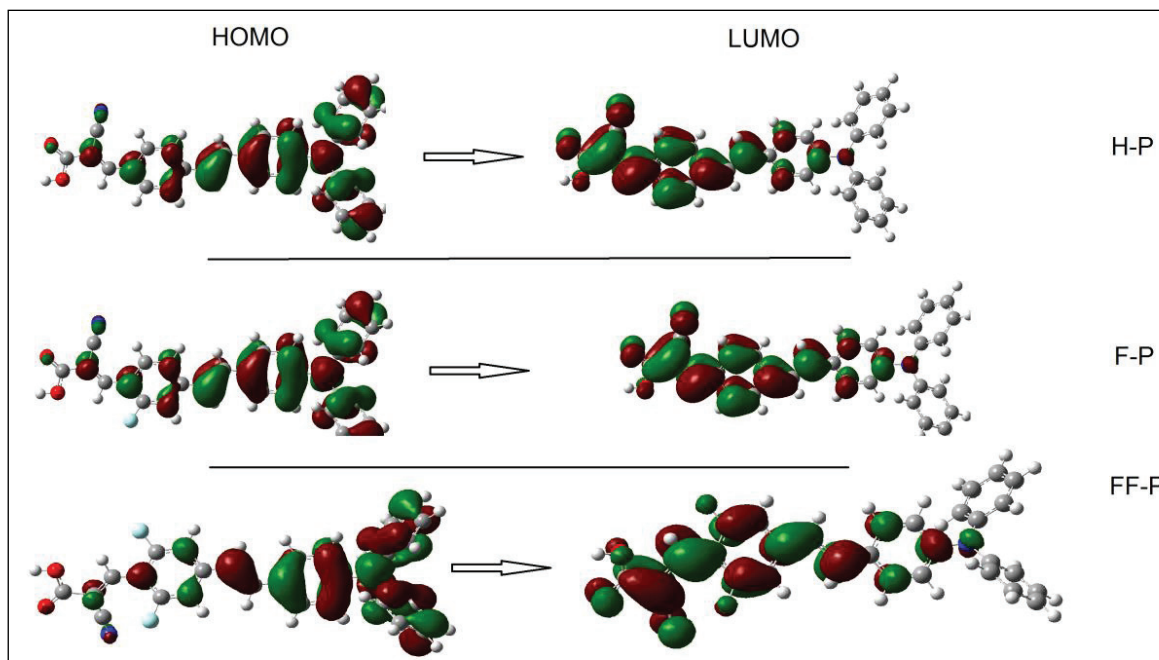
2. Electron-hole pair

3. Frontier Molecular Orbitas

همچنین با مشاهده تصویرهای گرافیکی عدم استقرار الکترون (شکل ۳) در دو موقعیت HOMO و LUMO رنگدانه‌ها می‌توان به تمرکز الکترون در موقعیت‌های مختلف مولکول‌ها پی برد و از سوی دیگر مکان‌های پذیرنده و دهنده الکترون را حدس زد.



نمودار ۱ سطوح انرژی HOMO و LUMO مولکول‌های رنگی H-P، F-P و FF-P



شکل ۳ تصویر گرافیکی عدم استقرار الکترون در دو موقعیت HOMO و LUMO برای مولکول‌های رنگی H-P، F-P و FF-P

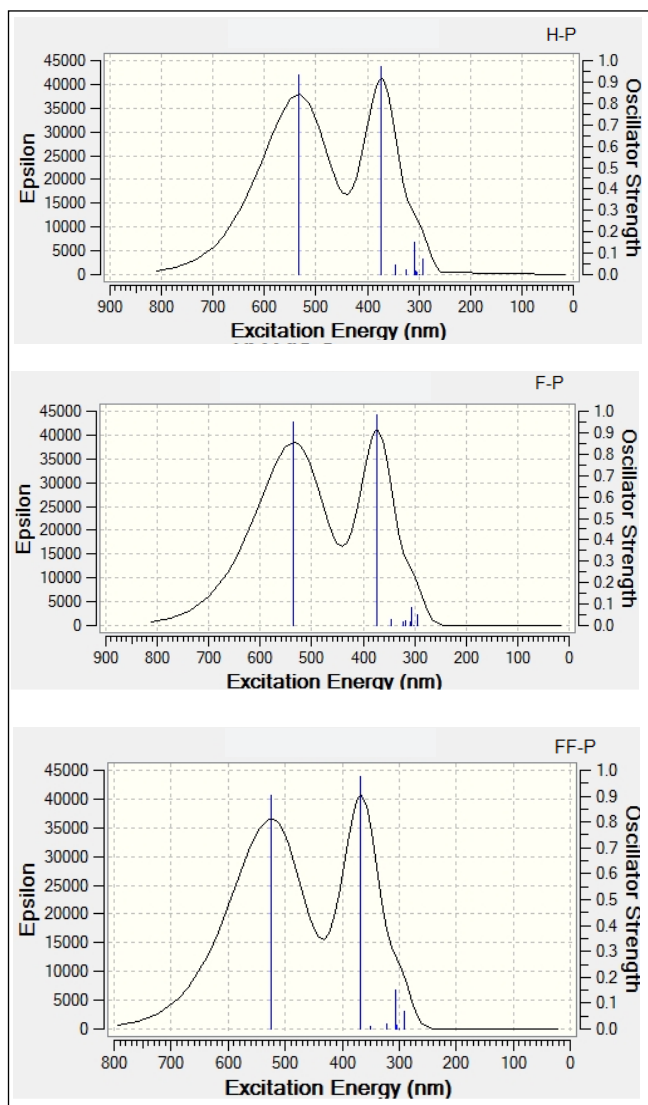
ناحیه برای تبدیل نور به جریان است لذا تنها انتقالات یگانه پیوندهای جذبی با قدرت نوسان بالاتر از ۰/۰۱ و طول موج بلندتر از ۳۰۰ nm نیز در جدول ۴ آمده است [۱۱ و ۱۲].

جدول ۴ انتقالات یگانه نوارهای جذبی با قدرت نوسان بالاتر از ۰/۰۱ و طول موج بلندتر از ۳۰۰ نانومتر

حالات	ترکیب پیکربندی با ضریب جذب بزرگتر از ۰.۲	انرژی برانگیخته شدن (eV/nm)	f	
H-P	۱ ۰/۶۴۴۱۶(۱۱۵->۱۱۷) -۰/۲۸۴۰۶(۱۱۶->۱۱۸)	۳,۳۱۱۰	۰/۹۷۳۳	
	۲ ۰/۱۲۸۶۳(۱۱۲->۱۱۷) ۰/۲۷۰۵۰(۱۱۵->۱۱۷) ۰/۶۲۱۴۵(۱۱۶->۱۱۸)	۳,۵۷۶۸	۰/۰۴۴۳	
	۳ ۰/۲۳۲۹۶(۱۱۳->۱۱۷) ۰/۶۳۰۷۹(۱۱۶->۱۱۹) ۰/۱۱۸۱۷(۱۱۶->۱۲۰)	۳,۸۲۹۹	۰/۰۱۹۹	
F-P	۱ ۰/۷۰۵۴۰(۱۲۰->۱۲۱)	۲,۳۱۵۲	۰/۹۵۰۴	
	۲ ۰/۶۳۶۴۸(۱۱۹->۱۲۱) -۰/۳۰۰۵۷(۱۲۰->۱۲۲)	۳,۳۱۲۶	۰/۹۸۱۲	
	۳ ۰/۱۰۶۱۹(۱۱۸->۱۲۱) ۰/۲۸۶۶۵(۱۱۹->۱۲۱) ۰/۶۱۳۹۷(۱۲۰->۱۲۲)	۳,۵۷۸۳	۰/۰۲۹۳	
FF-P	۱ ۰/۷۰۵۶۶(۱۲۴->۱۲۵)	۲,۳۶۰۲	۰/۹۰۲۶	
	۲ ۰/۵۵۱۸۳(۱۲۳->۱۲۵) -۰/۴۳۴۸۰(۱۲۴->۱۲۶)	۳,۳۶۹۶	۰/۹۷۷۴	
	۳ ۰/۲۳۰۲۷(۱۲۱->۱۲۵) ۰/۶۳۳۱۲(۱۲۴->۱۲۷) -۰/۱۱۴۴۵(۱۲۴->۱۲۸)	۳,۸۵۰۰	۰/۰۱۷۲	

از طیف UV-Vis به دست آمده از محاسبات با تابع هیبریدی B3LYP مربوط به رنگدانه H-P نیز آشکار است که یک طیف در گستره ۲۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر دارد که بیشینه جذب در اثر انتقالات الکترونی از اوربیتال مولکولی HOMO به تراز LUMO با قدرت نوسان  $f = ۰/۹۷۳۳$  در طول موج ۳۷۴/۴۶ نانومتر به دست می آید که فاصله انرژی این رنگدانه در خلاء، ۲/۵۱۸۷ الکترون ولت است. از دیگر انتقالات مهم می توان به انتقالات HOMO-1 به LUMO و از HOMO به LUMO+1 در طول موج ۳۴۶/۶۳ نانومتر با قدرت نوسان ۰/۰۴۴۳ نیز اشاره کرد. همچنین برای

طیف جذبی الکترونی و مکانیسم حساس کننده ها (رنگدانه ها) به منظور درک انتقالات الکترونی رنگ های H-P، F-P، FF-P محاسبات TDDFT با همان مجموعه پایه قطبیده نیز انجام شده است. طیف های UV-Vis رنگدانه ها نیز در شکل ۴ آمده است.



شکل ۴ طیف های جذبی مولکول های رنگی H-P، F-P و FF-P در خلاء.

با محاسبات TDDFT می توان ویژگی های طیفی از قبیل بیشینه انرژی برانگیخته شدن و در پی آن قدرت نوسان را نیز محاسبه کرد. از آن جا که جذب در ناحیه UV-Vis ضروری ترین

### نتیجه گیری

ساختارهای الکترونی و هندسی رنگ‌های H-P، F-P و FF-P نیز با نظریه‌ی تابع چگال (DFT) و تابع هیبریدی B3LYP و طیف UV-Vis با به‌کار بردن روش TDDFT نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. محاسبات ناشی از ساختارهای هندسی نشان داد که پیچ خوردگی بین گروه دی فلئورو فنیل و گروه سیانواکریلات باعث پایین آوردن بازدهی کوانتومی می‌شود. در مرحله دوم، محاسبات آنالیز بار نشان داد که رنگ‌های با یک استخلاف فلئور در موقعیت اورتو بازده کوانتومی بهتری را نشان می‌دهد. در مرحله سوم، بررسی طیف جذبی با روش TDDFT، هرچند از نظر مقایسه‌ای ترتیب افزایش باند گپ‌ها را ارایه داد ولی داده‌های به لحاظ کمی، اندکی با داده‌ای تجربی متفاوت بود که می‌تواند ناشی از نظریه DFT یا اثرات حلال باشد. مجموع این بررسی‌ها نشان می‌دهد که با توازن بین ساختار و اثرات الکترونی نیز می‌توان بازدهی سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ را بالا برد.

رنگدانه F-P نیز ماکزیمم جذب در اثر انتقالات الکترونی از HOMO به LUMO با قدرت نوسان  $f = 0.9812$  در طول موج  $28,374$  نانومتر می‌باشد که گپ این رنگدانه در خلاء نیز،  $2,512$  الکترون ولت و برای رنگدانه FF-P، بیشینه جذب دارای قدرت نوسان  $f = 0.9774$  در طول موج  $367,95$  نانومتر است که دارای فاصله انرژی به اندازه  $2,5769$  الکترون ولت است [۱۳ تا ۱۵]. در این راستا با مراجعه به داده‌های تجربی (جدول ۵) تفاوتی بین نتیجه‌های تجربی و محاسبات TDDFT مشاهده می‌شود که ممکن است ناشی از دو عامل باشد:

- ۱- روش DFT: این روش فاصله انرژی کوچک‌تری از مولکول‌ها و در نتیجه انرژی برانگیخته کوچک‌تری را به ویژه در مورد سامانه‌های مزدوج بزرگ ارایه می‌دهد.
- ۲- اثر حلال: حلال‌ها به ویژه حلال‌های قطبی می‌توانند بر روی ساختار هندسی و الکترونی و همچنین ویژگی‌های مولکول از طریق برهم‌کنش مولکول حل شده و حلال نیز تأثیر بگذارند.

جدول ۵. داده‌های تجربی گزارش شده از بیشینه طول موج و فاصله انرژی لایه‌ای

ترکیب	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{max}$ ( $\epsilon \times 10^{-4}$ , $dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ )	$\lambda_{fl}$ (nm)	$E_{0-0}$ (nm)/(eV)	$E_{0x}/V$	$E_{LUMO}/V$
H-P	433(400)	2,71	607	2,50	1,15	-1,35
F-P	436(399)	2,67	615	2,51	1,19	-1,32
FF-P	422(380)	2,80	620	2,55	1,20	-1,35

### مراجع

- [1] Li, B.; Wang, L.; Kang, B.; Wang, P.; Qiu, Y.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 90, 549, 2006.
- [2] O'Regan, B.; Grätzel, M.; Nature, 353, 737, 1991.
- [3] Grätzel, M.; J. Photochem. Photobiol. C, 4, 145, 2003.
- [4] Grätzel, M.; J. Photochem. Photobiol. A, 3, 164, 2004.
- [5] Nazeeruddin, M.K.; Klein C.; Liska, P.; Grätzel, M.; Coord. Chem. Rev., 249, 1460, 2005.
- [6] Hwang, S.; Lee, J.H.; Park, C.; Lee, H.; Kim, C.; Park, C.; Lee, M.H.; Lee, W.; Park, J.; Kim, K.; Park, N.G.; Kim, C.; J. Chem. Commun. 4887-4889, 2007.
- [7] Duo-Lin, Y.; Chow, T.J.; J. Photochem. Photobiol. A., 230, 47-54, 2012.
- [8] Jung, I.; Lee, J.K.; Song, K.H.; Song, K.; Kang, S.O.; Ko, J.; J. Org. Chem. 72, 3652, 2006.
- [9] Zhang, C.R.; Liu, Z.J.; Chen, Y.H.; Wu, Y.Z.; Ma, J.; Chen, H.S.; Chin, J.; Chem., submitted for publication.

- [10]Hagberg, D.P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L.C.; Chem. Commun. 2245, 2006.
- [11]Yang, H.Y.; Yen, Y.S.; Hsu, Y.C.; Chou, H.H.; Lin, J.T.; J. Org. Lett. 12, 16–19, 2010.
- [12]Wang, Z.; Cui, Y.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K.; J. Phys. Chem. C, 111, 7224–7230, 2007.
- [13]Hagberg, D.P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L.C.; Chem. Commun., 2245, 2006.
- [14]Li, S.L.; Jiang, K.J.; Shao, K.F.; Yang, L.M.; Chem. Commun., 2792, 2006.
- [15]Lin, Y.D.; Tahsin, J.; J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 230(1), 47–54, 2012.