

مقاله نامه بیست و دومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۱-۳۰ اردیبهشت ۱۳۹۴)

N3 طیف جذب نانومولکول رنگدانه‌ای فلزدار

الهه شمالی^۱، اسماعیل عبدالحسینی سارسری^۱، سیدجواد هاشمی فر^۱، مجتبی‌اعلایی^۱

^۱دانشکده ی فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

چکیده

سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای متشکل از یک نیم‌رسانای حساس شده به رنگدانه و یک محلول الکترولیت هستند که در آن وظیفه‌ی جذب نور بر عهده‌ی رنگدانه می‌باشد. هم-چنین احیاء رنگدانه از طریق زوج اکسایش-کاهش موجود در محلول الکترولیت صورت می‌پذیرد که برای آن مکانیزم‌های متفاوتی پیشنهاد شده است. در این مقاله به بررسی یکی از و هم‌چنین با استفاده از روش نظریه تابعی N3 توسط زوج اکسایش-کاهش بدید/تری‌بدید موجود در محلول الکترولیت و تشکیل کمپلکس‌های N3 مکانیزم‌های احیاء رنگدانه و کمپلکس‌های آن می‌پردازیم. N3) به بررسی طیف جذب نانومولکول رنگدانه‌ای turbo-TDDFT چگالی وابسته به زمان (

سلول‌های خورشیدی انواع مختلفی دارند که یک دسته از آن‌ها سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای است. این سلول‌ها از یک لایه نازک اکسید فلزهای نیم‌رسانا مانند TiO₂ یا ZnO تشکیل شده‌اند، گاف نواری این مواد عریض است (حدود ۴-۳ الکترون‌ولت) و در نتیجه توانایی جذب بخش‌های مهم طیف خورشیدی مانند نور مرئی و فرابنفش را ندارند، ولی اگر مولکول رنگدانه به طور مناسبی روی این نانوذرات قرار گیرد، بخش زیادی از نور خورشید جذب می‌شود و در نتیجه رنگدانه از حالت پایه به حالت برانگیخته می‌رود. سپس تزریق الکترون برانگیخته به نوار رسانش اکسید فلزی، منجر به اکسایش رنگ می‌شود. با انتشار این الکترون‌ها بین ذرات اکسید فلزی، میدان الکتریکی و سپس جریان ایجاد می‌شود و این جریان از طریق مدار خارجی به محلول الکترولیت منتقل می‌شود و مولکول‌های رنگدانه با گرفتن الکترون از زوج اکسایش-کاهش موجود در محلول الکترولیت به حالت پایه‌شان برمی‌گردند و اصلاح می‌شوند. بنابراین نقش زوج اکسایش-کاهش انتقال الکترون‌هاست [۱و۲].

در کار حاضر، نانومولکول رنگدانه‌ای N3 با استفاده از بسته محاسباتی شبه پتانسیلی Quantum Espresso و بسته محاسباتی تمام الکترونی FHI-aims به‌طور مجزا واهلش داده و سپس گاف هومو-لومو آن از هر دو روش به‌دست می‌آید. با مقایسه گاف هومو-لومو به‌دست آمده از هر دو روش (که در جدول ۱ آورده شده‌اند) و در نظر گرفتن هم‌خوانی موجود بین اعداد گزارش شده، از اعتبار شبه‌پتانسیل‌های مورد استفاده در بسته محاسباتی Quantum Espresso مطمئن می‌شویم. محاسبات ساختار الکترونی در بسته FHI-aims با استفاده از تابعی تبدالی-همبستگی PBE انجام شده، هم-چنین در محاسبات ساختار الکترونی با بسته Quantum Espresso، بسط تابع موج و چگالی الکترون در پایه امواج تخت تا انرژی قطع (Ry) ۳۰ و (Ry) ۳۰۰ انجام شده است و تابعی تبدالی همبستگی نیز همان PBE انتخاب شده است.

طیف جذب مولکول‌های رنگدانه با بسته turbo-TDDFT در چارچوب نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان و بر پایه روش لیوویل-لنکشوز محاسبه می‌شود [۳]. در رهیافت لیوویل-لنکشوز معادلات تک‌الکترونی وابسته به زمان کوهن-شم که توصیف‌کننده دینامیک الکترون‌ها هستند، به صورت معادله کوانتومی لیوویل بیان می‌شوند. سپس جملاتی که به طور خطی به ماتریس چگالی وابسته هستند به صورت اعمال ابرعملگر لیوویل (£) روی ماتریس چگالی پاسخ در نظر گرفته می‌شوند. حال اگر پتانسیل اختلالی خارجی به صورت میدان الکتریکی یکنواخت در نظر گرفته شود، تانسور قطبش‌پذیری که همان پاسخ سیستم به تابش‌های الکترومغناطیس است، به صورت زیر بیان می‌شود:

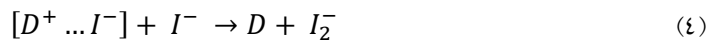
$$\alpha_{ij} = \langle \hat{r}_i | (w - \mathcal{E})^{-1} [\hat{r}_j, \rho_0] \rangle \quad (1)$$

این تانسور با استفاده از الگوریتم لنکشوز به یک ماتریس سه‌قطری تبدیل می‌شود و در آخر طیف جذب از طریق رابطه زیر به‌دست می‌آید:

مقاله نامه بیست و دومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۱-۳۰ اردیبهشت ۱۳۹۴)

$$I(w) \propto w \text{Tr}(\alpha_{ij}(w)) \quad (۲)$$

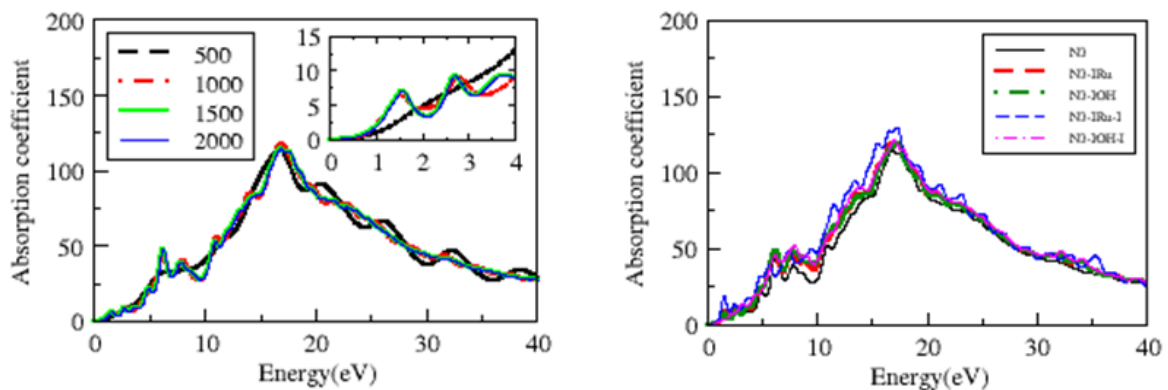
مکانیزم‌های متفاوتی برای احیاء رنگدانه مطرح شده است که در این مقاله ما به بررسی مکانیزم پیشنهاد شده توسط Clifford می‌پردازیم. او گزارش کرد که فرآیندهای احیاء رنگدانه مطابق با طرح زیر و همراه با تشکیل کمپلکس‌هایی از رنگدانه می‌باشد:



هم‌چنین احیاء رنگدانه از طریق آزادسازی I_2^- انجام می‌شود [۵و۵]. در این مکانیزم، طی فرآیندهای احیاء رنگدانه، کمپلکس‌های $[N3^+ \dots I^-]$ شکل می‌گیرند. کمپلکس‌های مورد بررسی در این مقاله $N3I_{OH}$ ، $N3I_{Ru}$ ، $N3I_{OH} - I^-$ و $N3I_{Ru} - I^-$ می‌باشند. در $N3I_{Ru}$ یک بین دو حلقه پیریدین جایگزین شده و در $N3I_{OH}$ یک مستقیم با اتم H در گروه کربوکسیلیک پیوند دارد. اتم‌های هیدروژن در گروه dcbpy نیز وجود دارند، ولی چون اتم‌های هیدروژن موجود در گروه‌های کربوکسیلیک با اتم‌های اکسیژن پیوند دارند، الکتروپوزیتیو تر هستند و برهمکنش پایدارتری با I^- الکترون‌گاتیو تشکیل می‌دهند، از این رو از بررسی کمپلکس‌هایی که از برهمکنش یک اتم هیدروژن گروه dcbpy تشکیل می‌شوند صرف‌نظر کرده‌ایم. هم‌چنین از واکنش یک دوم با یک اول در $N3I_{OH}$ و $N3I_{Ru}$ به ترتیب $N3I_{OH} - I^-$ و $N3I_{Ru} - I^-$ تشکیل می‌شوند. کمپلکس‌های $N3I_2^-$ با دو یک جداگانه غیرپیوندی نیز از پایداری کمتری برخوردارند و مورد بررسی قرار نمی‌گیرند [۵].

ساختار واهلش یافته مولکول رنگدانه‌ای N3 و کمپلکس‌های آن ($N3I_{OH}$ ، $N3I_{Ru}$ ، $N3I_{OH} - I^-$ و $N3I_{Ru} - I^-$) در شکل ۲ به نمایش درآمده‌اند. طول پیوند Ru-I در $N3I_{Ru}$ ، $۵,۲۳۶۶ \text{ \AA}$ و طول پیوند H-I در $N3I_{OH}$ ، $۲,۳۷۰۸ \text{ \AA}$ به دست آمده است. هم‌چنین طول پیوند Ru-I در $N3I_{Ru} - I^-$ ، $۵,۶۳۸۸ \text{ \AA}$ و طول پیوند H-I در $N3I_{OH} - I^-$ ، $۲,۳۹۴ \text{ \AA}$ به دست آمده است که این مقادیر بزرگتر از طول پیوندهای متناظرشان در $N3I_{OH}$ و $N3I_{Ru}$ می‌باشد و این به دلیل پخش شدگی بار منفی روی دو اتم یک می‌باشد.

طیف جذب به دست آمده برای مولکول رنگدانه‌ای N3 و کمپلکس‌های آن نیز با تکرارهای لنگشوز بهینه شده با تعداد ۱۵۰۰ در شکل ۱-الف ارائه شده است.



شکل ۱: (الف) طیف جذب مولکول N3 با تعداد چرخه‌های لنگشوز متفاوت (ب) طیف جذب مولکول N3 و کمپلکس‌هایش با تعداد چرخه‌های بهینه (۱۵۰۰ چرخه)

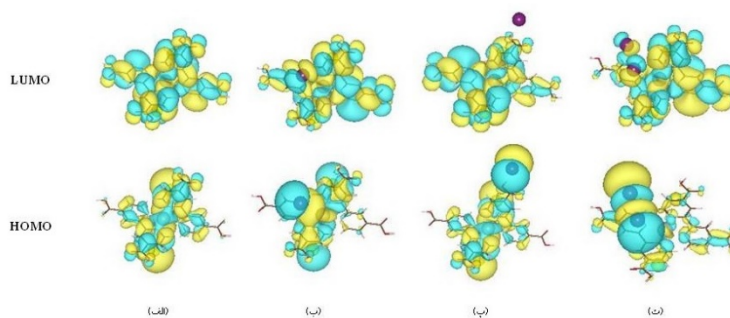
مقاله نامه بیست و دومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۱-۳۰ اردیبهشت ۱۳۹۴)

یک طیف اپتیکی با قله‌های مشخص حاکی از گذارهای الکترون بین سطوح گسسته انرژی است و از آنجایی که اولین قله متناظر با کمترین انرژی لازم برای گذار الکترون است، می‌توان آن را به گاف اپتیکی نسبت داد. نتایج به دست آمده در جدول ۱ ارائه شده است و نشان می‌دهد که روش لنگشوز هم‌خوانی بالایی با نتایج تجربی دارد [۶].

جدول ۱: گاف انرژی مولکول رنگدانه‌ای N3 و کمپلکس‌هایش با استفاده از کدهای Quantum Espresso، FHI-aims و turbo-TDDFT

	QE(eV)	FHI-aims(eV)	turbo-TDDFT(eV)	Exp(eV)
N3	۰/۶۴	۰/۶۱	۱/۵۶	۱/۶۷[۶]
N3I _{Ru}	۰/۹۹	۱/۰۰	۱/۶۷	-
N3I _{OH}	۰/۸۳	۰/۸۲	۱/۶۵	-
N3I _{Ru} -I ⁻	۰/۶۹	-	۱/۵۰	-
N3I _{OH} -I ⁻	۰/۸۸	-	۲/۲۴	-

با مقایسه اعداد به دست آمده در می‌یابیم که گاف کمپلکس N3I_{OH} از گاف کمپلکس N3I_{Ru} کمتر است. هم‌چنین با توجه به اینکه پایداری این کمپلکس از کمپلکس N3I_{Ru} کمتر است، می‌توان احتمال داد که N3I_{OH} با گاف کمتر مسیر واکنش بهتری را برای جذب فوتون فراهم کند. پایداری کمپلکس N3I_{OH}-I⁻ از N3I_{Ru}-I⁻ نیز بیشتر است و همان‌طور که دیده می‌شود گاف آن نیز بسیار بزرگتر از گاف کمپلکس N3I_{Ru}-I⁻ می‌باشد و احتمال اینکه مسیر واکنش به سمت تشکیل N3I_{Ru}-I⁻ برود بیشتر است [۵]. البته مسیر واکنش در ابعاد مولکولی به سادگی با پایداری و گاف کمپلکس‌ها تعیین نمی‌شود و نیازمند روش‌های دقیق‌تری مانند NEB (Nudged Elastic Band) است که با استفاده از کد FHI-aims به دست می‌آید و در آینده قصد بررسی آن را داریم.



شکل ۲: چگالی بار اوربیتال‌های هومو-لومو (الف) مولکول رنگدانه‌ای N3 (ب) N3I_{Ru} (پ) N3I_{OH} (ت) N3I_{Ru}-I⁻

در شکل ۲، چگالی بار اوربیتال‌های هومو و لومو مولکول رنگدانه‌ای N3 و کمپلکس‌هایش رسم شده است. مشاهده می‌کنیم که سهم چگالی بار اتم ید در اوربیتال هومو کمپلکس‌های N3I_{OH} و N3I_{Ru}-I⁻ نسبت به دیگر اتم‌هایشان بیشتر است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله طیف جذب و گاف هومو-لومو مولکول رنگدانه‌ای N3 و کمپلکس‌های آن با روش turbo-TDDFT به دست آمدند. نتایج حاصل برای مولکول رنگدانه‌ای N3 نشان‌دهنده تطابق با نتایج تجربی است. هم‌چنین چگالی بار مولکول رنگدانه‌ای N3 و کمپلکس‌هایش به دست آمده است. در ادامه نیز به بررسی روش NEB برای کنترل مسیر واکنش‌ها خواهیم پرداخت.

مقاله نامه بیست و دومین کنفرانس بهاره فیزیک (۳۱-۳۰ اردیبهشت ۱۳۹۴)

مرجع‌ها

- [1] J. M. Campiña, *Chem. Ecomat*, **1**, 1–6, 2014.
- [2] I. C. Tangui Le Bahers, Thierry Pauporté, Philippe P Lainé, Frédéric Labat, Carlo Adamo, *Phys. Chem. Lett.*, **4**, (6), 1044–1050, 2013.
- [3] S. B. Osman Bariş Malcioğlu, Ralph Gebauer, Dario Rocca, *Comput. Phys. Commun.*, **182**, (8), 1744–1754, 2011.
- [4] J. N. Clifford, E. Palomares, K. Nazeeruddin, M. Grtzel, J. R. Durrant, M. Gra, *Phys. Chem. C*, **111**, (17), 6561–6567, 2007.
- [5] A. M. Asaduzzaman and G. Schreckenbach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, (33), 15148–15157, 2011.
- [6] E. Sylvie Rangan, Jean-Patrick Theisen, Robert A. Bartynski, Judith D. Sorge, Dunbar P. Birnie, and Bersch, *APS Meet. Abstr.*, **1**, 36006, 2008.