



## اثر حلال بر دینامیک انتقال بار در سلولهای خورشیدی بر پایه رنگهای پورفیرین: مطالعه شیمی کوانتومی

فروغ ارکان<sup>۱</sup>، محمد ایزدیار<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه فردوسی مشهد، پردیس بین الملل، دانشکده علوم، گروه شیمی

<sup>۲</sup> دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۷/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۸/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۹/۱۴

### چکیده

در این کار، دینامیک انتقال بار در سلولهای خورشیدی بر پایه پورفیرین در محیطهای آبی و گازی، از دیدگاه شیمی کوانتومی بررسی شده است. فرایندهای انتقال بار با استفاده از روشهای نظریه تابعی چگالی (DFT)، نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان (TD-DFT) و آنالیز اوربیتال پیوندی طبیعی (NBO) توصیف شده و اثرات حلال با مدل CPCM مطالعه شده اند. نتایج نشان داد که در حضور حلال، یک جابجایی قرمز و شدت بیشتر در پیکهای جذبی مولکولهای رنگ، انرژی پیوندی اکسایتون (EBE) کمتر، مقدار بیشتر راندمان تبدیل فوتون فرودی به الکتریسته و راندمان دریافت نور بیشتر در سیستمهای مورد مطالعه وجود دارند، که همه این تغییرات پیشرفت عملکرد سلولهای خورشیدی را نشان می دهد. رابطه معکوس بین IPCE و مقدار سختی شیمیایی ( $\eta$ ) رنگها نشان می دهد که مقاومت کمتر در برابر انتقال الکترون، مخصوصاً در محیط آبی، احتمال انتقال الکترون را بین سطوح انرژی افزایش می دهد و عملکرد سلول خورشیدی را بهبود می بخشد. داده ها تأیید می کنند که برهمکنش الکتروستاتیک بین رنگها و حلال نقشی کلیدی را در خواص الکترونی رنگها و دینامیک انتقال بار در این سلولهای خورشیدی حساس به رنگ بازی می کنند.

واژه های کلیدی: سلول خورشیدی حساس به رنگ، شیمی کوانتومی، سختی شیمیایی، دینامیک انتقال بار.

### ۱. مقدمه

به دلیل مشکلات زیست محیطی ناشی از مصرف سوختهای فسیلی و روند رو به افزایش تقاضا در زمینه انرژی، تلاش برای پیشرفت تکنولوژی انرژیهای تجدیدپذیر، وظیفه‌ی مهمی را برای محققین این رشته ها ایجاد کرده است [۱-۳]. در میان همهی

\*عهده دار مکاتبات: محمد ایزدیار

نشانی: دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی

تلفن: ۰۵۱۳۸۷۹۵۴۵۷ پست الکترونیک: E-mail: izadyar@um.ac.ir

تکنولوژی‌های انرژی تجدیدپذیر، سلول خورشیدی یکی از مهمترین وسایل فتوولتائیک بوده و از نور خورشید استفاده می‌کند و بسیار مورد توجه واقع شده است [۴-۵]. در این میان، سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ<sup>۱</sup> (DSSCs)، نوعی از سلول‌های خورشیدی است که در آن از رنگ‌های مدرن بعنوان مولکول حساس به نور استفاده شده است. این نوع سلول‌های خورشیدی اولین بار توسط محقق برجسته ای به نام گرتزل در سال ۱۹۹۱ با راندمان قابل عرضه‌ای، ابداع شده است [۶]. این سلول‌های خورشیدی به دلیل هزینه ساخت پایین، سازگاری با محیط زیست و خاصیت انعطاف پذیری سلول در پیشرو تحقیقات این زمینه واقع شده است. این نوع سلول خورشیدی می‌تواند جایگزین مناسبی برای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی باشد [۷-۱۰]. اما DSSCs هنوز برای کاربردهای تجاری قابل عرضه نیستند و نیاز است که محققین همچنان مطالعات خود را روی این نوع سلول خورشیدی ادامه دهند تا بتوان بازدهی بهتری برای آنها بدست آورد.

عملکرد این سلول به سه مشخصه پایه نیاز دارد، که شامل جذب نور، تولید جفت الکترون-حفره یا برانگیختگی الکترون‌ها، جدایی حامل‌های بار و انتقال حامل‌های بار به مدار خارجی هستند. این سلول شامل دو الکتروکاتود و الکتروشیمیایی است که با الکترولیت مبتنی بر ید ساندویچ شده است. الکتروکاتود کار در این سلول‌ها از نانوذرت  $\text{TiO}_2$  حساس شده به رنگ که روی اکسید رسانا شفاف<sup>۲</sup> (TCO) ساخته شده است، تشکیل می‌شود. همچنین یک الکتروکاتود شمارنده از جنس پلاتین (Pt) و الکترولیت شامل کوپل اکسایش-کاهش تری یدید/یدید ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) از باقی اجزای DSSC هستند [۱۱-۱۲].

به دلیل نقش کلیدی مولکول رنگ در DSSC، پرداختن به خواص شیمیایی و فیزیکی این ترکیبات و مطالعه آنها از طریق تغییرات ساختاری و دیگر موارد مهم مثل اثرات حلال روی خواص آنها، می‌تواند به آینده این سلول‌ها کمک شایانی را در پی داشته باشد. بررسی اثرات حلال روی عملکرد سلول‌های خورشیدی، به دلیل ایجاد یک محیط واقعی تر برای مواد درگیر در سلول، از مطالعات پر اهمیت در این زمینه به شمار می‌رود. از طرفی، مطالعات نشان داده اند که برهمکنش بین مولکول حساس به نور و محیط احاطه کننده آن، باعث ایجاد تغییرات مطلوبی در دینامیک و سینتیک فرایندهای انتقال بار در سلول می‌شود [۱۳-۱۴]. حال این برهمکنشهای پراهمیت بین مولکول حساس به نور و حلال، ناشی از کدام ویژگی‌های حلال نشأت می‌گیرند؟ خواصی از حلال مثل اسیدیته، قطبیت، ثابت دی‌الکتریک و خواص شیمیایی و فیزیکی آن می‌تواند در برهمکنشهای الکترواستاتیک بین حلال و مولکول رنگ، پیوند هیدروژنی بین آنها و خود تجمعی مولکول‌های رنگ در حلال به شدت اثر بگذارد و بدین ترتیب خواص فتوولتائیک سلول خورشیدی را تحت کنترل خود در بیاورد [۱۵-۱۸]. اکنون پاسخ اینکه شیمی کوانتومی چگونه می‌تواند اثرات محیط اطراف را بر عملکرد سلول خورشیدی توصیف کند، به تغییرات فاحش سطح انرژی ترازهای مرزی مولکول رنگ برمی‌گردد. برهمکنشهای حلال و مولکول رنگ باعث تغییر در انرژی‌های تراز بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) می‌شود. این تغییرات به نوبه خود می‌تواند روی خواص کوانتومی مولکول رنگ مثل سختی شیمیایی ( $\eta$ ) و به تبع آن روی

<sup>1</sup> dye-sensitized solar cells

<sup>2</sup> transparent conductive oxides

فرایندهای انتقال بار در سلول خورشیدی تأثیرگذار باشد [۱۹-۲۰]. از آنجا که حلالها طیف وسیعی از خواص را در سلولهای خورشیدی می توانند تحت تأثیر خود در بیاورند، تحقیق و مطالعه در این زمینه دارای اهمیت فراوان بوده و با استفاده از آن مسیر این تکنولوژی را به درستی می توان به پیش برد.

در این مقاله، ما به بررسی مشتقات پورفیرینی بعنوان مولکول حساس به نور در DSSCs پرداخته ایم. رنگ‌های پورفیرینی به دلیل سنتز نسبتاً آسان با هزینه های کمتر، ضریب جذب مولی بالا، داشتن طیف جذبی در ناحیه مرئی-فرابنفش و پایداری الکتروشیمیایی بالا، از موارد مناسب برای بکار رفتن در DSSCs هستند [۲۱-۲۴]. پورفیرینها دو طیف جذبی را بطور مشخص نشان می دهند که شامل طیف جذبی شدید نوار B تقریباً در ناحیه ۳۵۰-۵۰۰ نانومتر و یک طیف جذبی ملایم در ناحیه ۵۵۰-۷۰۰ نانومتر بنام نوار Q هستند [۲۵]. طیف نوار Q و نوار B می توانند بواسطه ی تغییرات ساختاری مولکول پورفیرین و همچنین اثرات محیط احاطه کننده ی آن تغییر یابند. در اینجا، مطالعات دینامیک انتقال بار در سلولهای خورشیدی بر پایه پورفیرین از طریق بررسی شاخص های واکنش پذیری کوانتومی مولکول پورفیرین توصیف می شود. برای دستیابی به این مهم، از دانش شیمی محاسباتی بهره گرفته ایم. محاسبات نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> (DFT) برای بررسی حالات پایه مولکول [۲۶] و روش نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان<sup>۲</sup> (TD-DFT) [۲۷] برای بررسی حالات برانگیخته رنگ بکار رفته اند. همچنین برای مطالعه اثر حلال از مدل پیوستار قطبیده (CPCM) [۲۸] استفاده کرده ایم. همچنان برای توصیف کامل تر و رسیدن به مقادیر انرژی ترازاها در مولکول از آنالیز (NBO) [۲۹] نیز استفاده شده است و با بررسی رابطه بین شاخص های کوانتومی [۳۰] و خواص فتوولتائیک سلول خورشیدی، تأثیر آنها بر عملکرد سلول خورشیدی تحلیل شده است.

## ۲. کارهای نظری و جزئیات محاسباتی

در این پژوهش، محاسبات حالت پایه مولکول پورفیرین در سطح نظری DFT (B3LYP/6-31G(d,p)) و محاسبات مربوط به حالات برانگیخته رنگ در سطح نظری TD-DFT (CAM-B3LYP/6-311++G(d,p)) انجام شده اند. اثرات حلال آب نیز با استفاده از مدل CPCM به صورت اثر حلال ضمنی<sup>۳</sup> بررسی شده است. با آگاهی از ترازاها مولکولی رنگ در سلول خورشیدی، از طریق آنالیز NBO، و مقایسه آنها با سطوح انرژی ترازاها دیگر مواد درگیر در سلول خورشیدی مثل تراز هدایت<sup>۴</sup> (CB) نیمه هادی نانومتخلخل TiO<sub>2</sub> (-4 eV) و انرژی پتانسیل کاهش الکتروولت (-4.85 eV) [I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>] [۳۱-۳۲]، دینامیک انتقال بار در سلول خورشیدی و خواص واکنش پذیری کوانتومی رنگ توصیف شده اند. همه محاسبات با نرم افزار گوسین ۰۹ (Gaussian 09) انجام شده است [۳۳].

<sup>1</sup> density functional theory

<sup>2</sup> time-dependent density functional theory

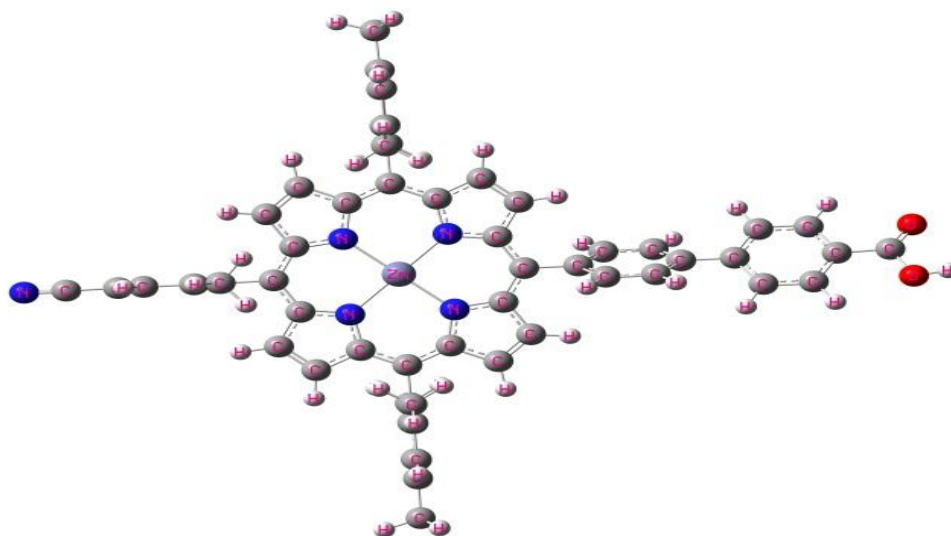
<sup>3</sup> implicit

<sup>4</sup> conduction band

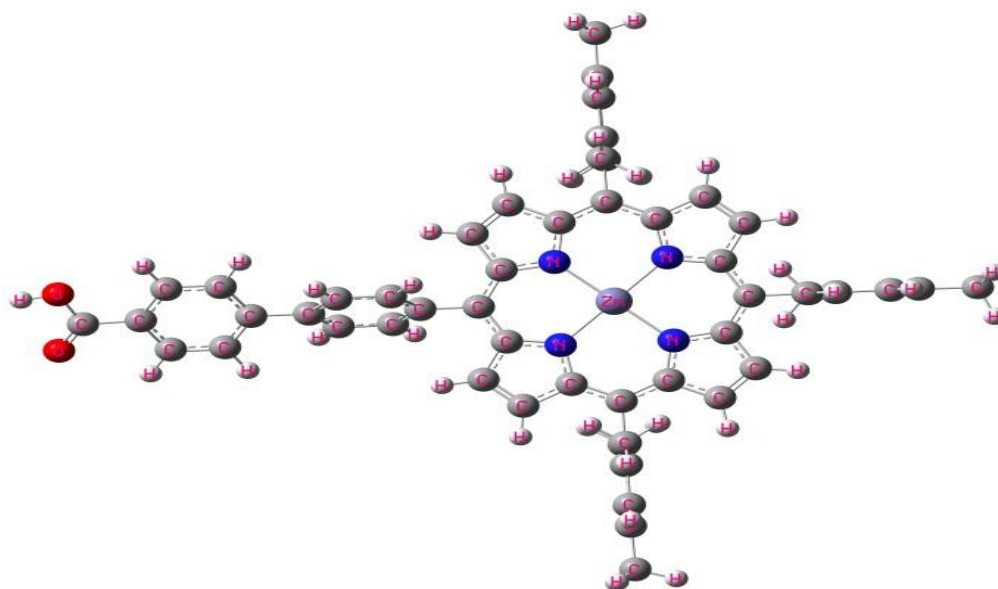
## ۳. نتایج و بحث

## ۳-۱. بررسی ساختار مولکولی و طیف جذبی

ترکیبات مطالعه شده در این کار، مولکول رنگ پورفیرین بر پایه فلز روی، به نام ۵-بای فنیل-۴-کربوکسیلیک اسید-۲۰،۱۰-دی(۶،۴،۲-تری اتیل فنیل)-۱۵-فنیل نیتریل پروفیرینات روی (II) و علامت اختصاری CN-ZnPor و ترکیب دیگر به نام ۵-بای فنیل-۴-کربوکسیلیک اسید-۲۰،۱۵،۱۰-دی(۶،۴،۲-تری اتیل فنیل) فنیل نیتریل پروفیرینات روی (II) و نام اختصاری آن ZnPor است. در شکل ۱ ساختار مولکولهای بهینه شده در محیط گازی نشان داده شده‌اند.



الف) مولکول CN-ZnPor



ب) مولکول ZnPor

شکل ۱. ساختار مولکولهای بهینه شده ی پورفیرین (CN, ZnPor) در فاز گازی.

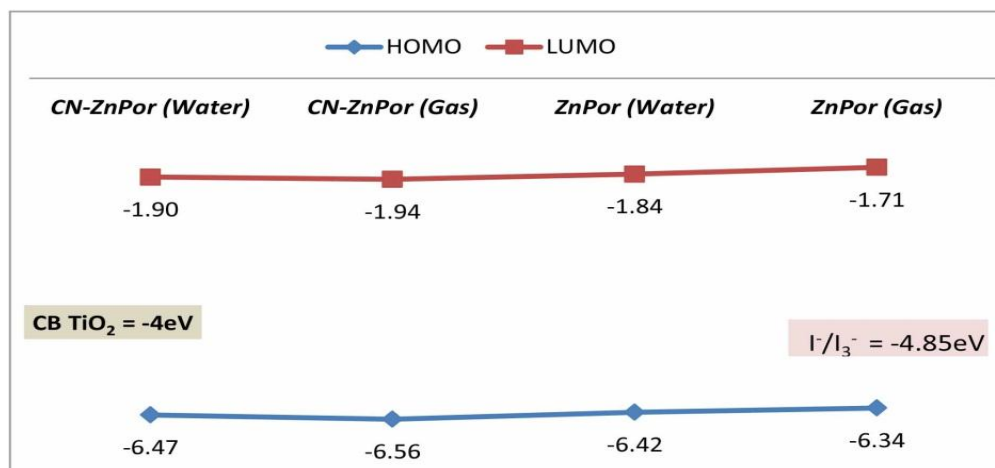
انرژی‌های پایداری مولکولها در جدول (۱) آورده شده است. داده‌ها نشان می‌دهند که مولکولها پایداری مناسبی جهت کاربرد در DSSC را دارند. همچنین مقدار انرژی پایداری مولکول در حلال آب نسبت به فاز گازی عددی منفی تر است و این به معنای پایداری بیشتر مولکول پورفیرین در آب است.

جدول ۱. انرژیهای پایداری مولکولهای پورفیرینی در فاز گازی و آب حاصل شده از محاسبات در سطح نظری (DFT (B3LYP/6-31G(d,p) (-au)

Phase	ZnPor	CN-ZnPor
Gas	4465.352	4518.274
Water	4465.375	4518.301

شماتیکی از ترتیب سطوح انرژی HOMO و LUMO در رنگ‌ها و تراز هدایت در نیمه رسانای  $\text{TiO}_2$  و سطح انرژی اکسیداسیون الکترولیت یدید/تری یدید در شکل ۲ نشان داده شده است.

بررسی نقشه توالی اوربیتال‌های مولکولی در رنگ‌ها گویای این مطلب است که تراز LUMO رنگ‌ها بالاتر از تراز CB نیمه هادی و همچنین تراز HOMO آنها پایین تر از سطح پتانسیل اکسایش-کاهش الکترولیت یدید/تری یدید است. این بدین معناست که فرایندهای انتقال الکترون از رنگ به نیمه هادی به شکل مطلوبی انجام می‌پذیرد و نیروی رانش کافی برای این انتقال بار در این مرحله وجود دارد، همچنین بازتولید رنگ از طریق الکترولیت به خوبی انجام می‌گیرد. بنابراین می‌توان دید که ترکیبات مورد مطالعه، رنگ‌های مناسبی برای کاربرد در DSSCs به شمار می‌آیند، زیرا فرایندهای انتقال بار در DSSC را از نظر انرژی‌های لازم برای هر مرحله، به خوبی می‌توانند دنبال کنند.



شکل ۲. شمایی از توالی سطوح انرژی مواد درگیر در DSSCs

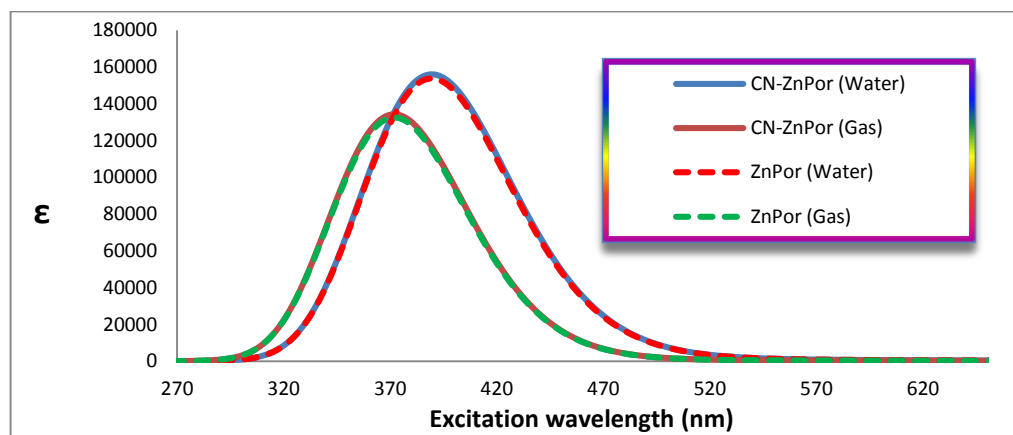
از محاسبات TD-DFT خواص طیفی مولکول‌ها شامل قدرت نوسان کنندگی ( $f$ )، انرژی برانگیختگی عمودی ( $E_{0-0}$ ) و طول موج‌های جذبی مولکول‌ها قابل حصول هستند که این پارامترها در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین طیف جذبی مولکول‌ها در محیط گازی و آبی نیز در شکل ۳ نشان داده شده‌اند. طبق این شکل، مشاهده می‌شود که مولکول‌های مورد مطالعه هر دو پیک‌های ضعیف  $Q$  و پیک‌های قویتر  $B$  را دارا هستند و طیف حاصل از محاسبات TD-DFT بر آنچه از ویژگی‌های پایه ای پورفیرینها انتظار می‌رفت، انطباق خوبی دارد.

جدول ۲. مقادیر قدرت نوسان کنندگی ( $f$ )، انرژی برانگیختگی عمودی ( $E_{0-0}$  در واحد eV) و طول موج (در واحد nm).

	$f$	$E_{0-0}$	$\lambda$
CN-ZnPor (Water)	0.0134	2.2187	558.83
	0.0016	2.2267	556.81
	2.1209	3.1678	391.39
	1.7340	3.1992	387.54
	0.0074	3.8254	324.11
	0.0053	3.8466	322.32
CN-ZnPor (Gas)	0.0093	2.2328	555.30
	0.0008	2.2394	553.66
	1.8688	3.3180	373.67
	1.4522	3.3518	369.90
	0.0076	3.938	314.84
	0.0054	3.9568	313.35
ZnPor (Water)	0.0112	2.2194	558.64
	0.0037	2.2248	557.28
	2.0711	3.1705	391.05
	1.7293	3.1980	387.69
	0.0052	3.8388	322.97
	0.0069	3.8393	322.94
ZnPor (Gas)	0.0073	2.2333	555.16
	0.0018	2.2377	554.08
	1.8265	3.3203	373.41
	1.4484	3.3498	370.13
	0.0051	3.9405	314.64
	0.0091	3.9517	313.75

همچنین می‌توان تأثیرات محیط آبی را بر روی طیف جذبی رنگ‌ها مشاهده کرد. ضریب جذب مولی رنگ‌ها در محیط آب بیشتر از محیط گازی است. همچنین یک جابجایی قرمز در طیف جذبی نیز مشاهده می‌شود. قوی‌تر بودن پیک‌ها در محیط آبی ناشی از بالاتر بودن قدرت نوسان کنندگی مولکول‌ها است که باعث می‌شود احتمال انتقال الکترون از تراز پایین‌تر به ترازهای بالاتر انرژی بیشتر شود. که این اثر خود به دلیل برهمکنش رنگ با حلال آب ایجاد می‌شود. برهمکنش بین حلال و رنگ باعث شده است که نوار شکاف در مولکول‌های رنگ کمتر شود بنابراین انتقالات الکترونی از تراز پایین‌تر به تراز بالاتر راحت‌تر صورت می‌گیرد و رنگ

بهرتر می تواند به حالت برانگیختگی درآید و در پی آن انتظار می رود که انتقالات الکترون از رنگ برانگیخته به نیمه رسانا نیز به صورت محسوس تری انجام بگیرد.



شکل ۳. طیف جذبی مولکولهای رنگ در محیط آب و گاز.

### ۲-۳. دینامیک انتقال الکترون

بازده تبدیل توان ( $\eta$ ) نشان دهنده بازدهی سلول خورشیدی است و برابر با نسبت خروجی مفید انرژی (توان تولید شده) در یک سلول خورشیدی به توان تابش فرودی ( $P_{in}$ ) در سطح سلول خورشیدی است، که از معادله ۱ محاسبه می شود [۳۴].

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (1)$$

در این معادله،  $J_{sc}$  چگالی جریان اتصال کوتاه است،  $V_{oc}$  ولتاژ مدار باز و  $FF$  ضریب انباشت هستند. در این میان پارامتر جریان اتصال کوتاه در مطالعات نظری، با معادله ۲ تعریف می شود [۳۵].

$$J_{sc} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q \cdot IPCE(\lambda) \cdot \phi(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

که  $q$  واحد بار،  $\phi(\lambda)$  شار فوتون فرودی در طول موج مورد نظر و  $IPCE$  راندمان تبدیل نور فرودی به الکتریسته است و از رابطه ۳ بدست می آید [۳۶-۳۷].

$$IPCE = LHE(\lambda) \cdot \Phi_{inject} \cdot \eta_{collect} \quad (3)$$

در معادله ۳،  $\Phi_{inject}$  راندمان تزریق الکترون است، همچنین در سیستمهای مورد بررسی که فقط در مولکولهای حساس به نور متفاوتند، مقدار  $\eta_{collect}$  را می توان ثابت در نظر گرفت. پارامتر  $LHE$  نیز راندمان دریافت نور در رنگ است که طبق معادله ۴ محاسبه می شود [۳۸].

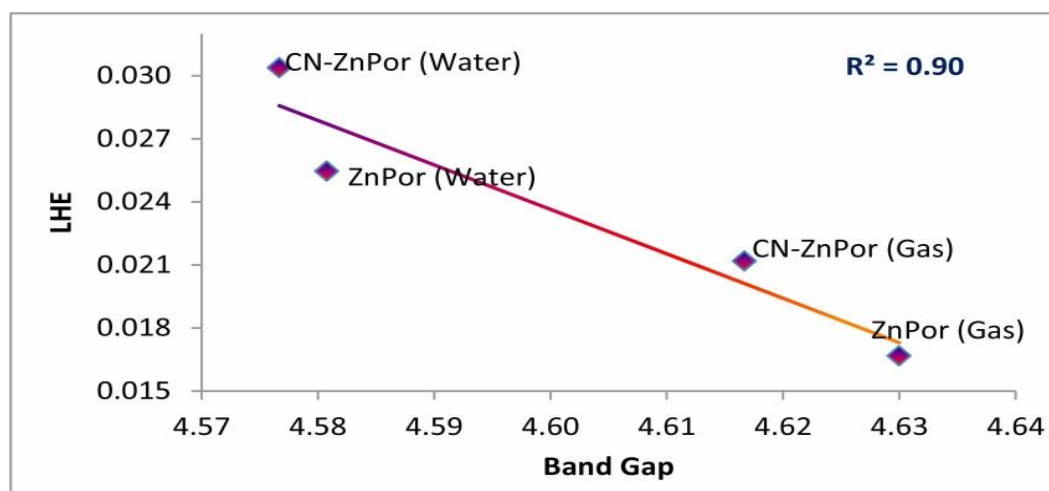
$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad (4)$$

همان طور که پیشتر اشاره شده است،  $f$  قدرت نوسان کنندگی است و از داده های خروجی TD-DFT بصورت مستقیم حاصل می شود. پارامتر مهم دیگری که در مطالعات نظری قابل حصول است، مقدار انرژی پیوندی اکسایتونها است (EBE) [۳۹]، که برابر با تفاوت بین انرژی های اپتیکی و الکتریکی در مولکول های رنگ است. در جدول (۳) مقادیر پارامترهای EBE، LHE و IPCE در بیشینه طول موج و همچنین مقادیر شکاف نوار نیز آورده شده اند.

جدول ۳. مقادیر LHE، IPCE، EBE و شکاف نوار (بر حسب eV).

	LHE	IPCE	EBE	Band Gap
CN-ZnPor (Water)	0.030	0.008	2.358	4.577
CN-ZnPor (Gas)	0.021	0.007	2.384	4.617
ZnPor (Water)	0.025	0.005	2.361	4.581
ZnPor (Gas)	0.017	0.002	2.397	4.630

با توجه به اینکه نتایج نشان می دهند که توانایی دریافت نور در مولکول های رنگ، در محیط آب بیشتر از محیط گازی است، می توان اینگونه استدلال کرد که حلال، احتمال انتقال الکترونی بین ترازهای انرژی در مولکول های رنگ را افزایش می دهد و این افزایش یعنی افزایش قدرت نوسان کنندگی الکترونها در رنگ در محیط آبی و افزایش قدرت انتقال الکترون در بین سطوح انرژی در رنگ. این اثرات مطلوب ناشی از حضور حلال، روی ارتقاء توانایی تبدیل نور به الکتروسیسته در سیستم نیز مؤثر است. در شکل ۴ رابطه بین شکاف نوار مولکول های رنگ و مقادیر LHE نیز نشان می دهد که هر چه شکاف نوار LUMO-HOMO کمتر باشد، مقدار LHE بیشتر است که این همبستگی خطی تحلیل بالا را تأیید می کند.

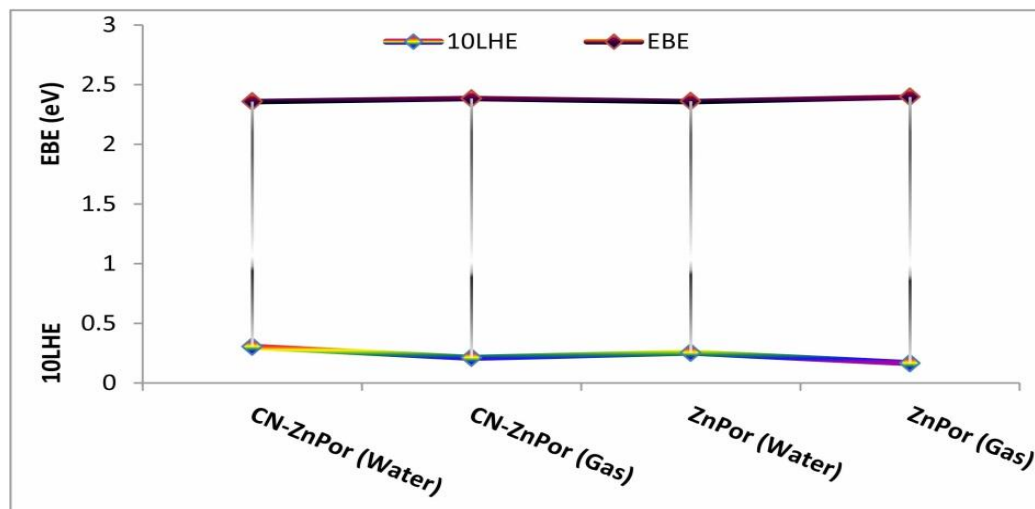


شکل ۴. رابطه بین شکاف نوار مولکول های رنگ و LHE.

علاوه بر این، روند افزایشی-کاهشی معکوس در مقادیر LHE و EBE نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. مقادیر کمتر EBE در محیط آب نسبت به محیط گازی نیز گویای این مطلب است که اثرات حلال باعث کاهش انرژی پیوندی اکسایتونها می شود و بدین



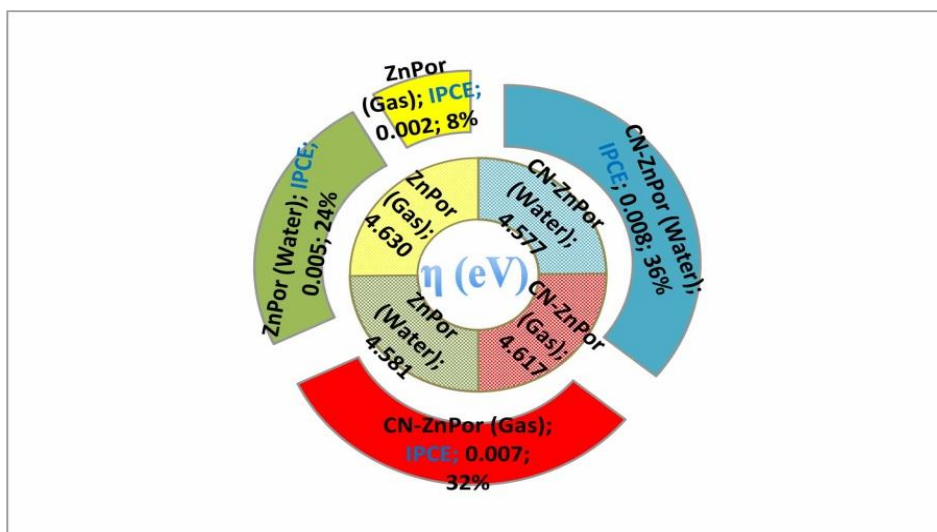
ترتیب تفکیک الکترون-حفره در سیستم راحتتر و مؤثرتر صورت می پذیرد و به دنبال آن، فرایندهای انتقال الکترون در سلول خورشیدی بهتر صورت پذیرد.



شکل ۵. روند رشد معکوس در مقادیر EBE و LHE در مولکولهای رنگ.

### ۳-۳. توصیفگرهای کوانتومی

بدست آوردن مقادیر شاخصهای واکنش پذیری کوانتومی، یکی از بهترین راههای درک فرایندهای انتقال بار در سلولهای خورشیدی است. در این کار، ما یکی از توصیفگرهای کوانتومی را محاسبه کرده و کارایی سلولهای خورشیدی مورد نظر را از دیدگاه شیمی کوانتومی توصیف کرده ایم. پارامتر مورد نظر، سختی شیمیایی ( $\eta$ ) است. در شکل ۶ رابطه بین سختی شیمیایی و راندمان IPCE سلولهای خورشیدی نشان داده شده است.



شکل ۶. رابطه بین سختی شیمیایی و IPCE سلولهای خورشیدی بر پایه پورفیرین.

مطابق شکل ۶ مشاهده می‌شود که کاهش سختی شیمیایی مولکول‌های رنگ در محیط حلال، باعث افزایش کارایی سلولهای خورشیدی شده است. هر چه سختی مولکولهای رنگ بیشتر باشد، مقاومت آنها در برابر انتقالات الکترونی افزون‌تر است و بنابراین با ایجاد دینامیک انتقال بار نامطلوب‌تر، بازدهی سلول را می‌تواند کاهش دهد. سختی و نرمی شیمیایی مواد ناشی از اختلاف بین ترازهای انرژی HOMO و LUMO آنها است و سطوح انرژی و شکاف نوار نیز قویا تحت تأثیر محیط اطراف و برهمکنش محیط با خود ماده است. موادی با سختی شیمیایی کمتر، به دلیل برهمکنش بهتری که با محیط اطراف خود ایجاد می‌کنند و انتقالات بهتر الکترون در بین ترازهای انرژی خود، فرایندهای انتقال بار مطلوب‌تری را در سلولهای خورشیدی دنبال می‌کنند و کارایی سیستم را افزایش می‌دهند.

#### ۴. نتیجه گیری

مطالعه سلولهای خورشیدی بر پایه پورفیرینها با استفاده از روشهای شیمی محاسباتی DFT و TD-DFT نشان داد که دینامیک انتقال بار در سلولهای خورشیدی مورد نظر، قویا تحت تأثیر محیط اطراف مولکول‌های رنگ است. در اینجا، مطالعات ما گویای آن است که حلال، اثر مطلوبی روی فرایندهای انتقال الکترون در سلولهای خورشیدی بر پایه پورفیرینها دارد.

همچنین نتایج حاصل از محاسبات NBO و ترازهای انرژی HOMO و LUMO مولکول‌های رنگ نیز نشان داد که این مولکولها، مواد حساس به نور مناسبی جهت استفاده در سلولهای خورشیدی بر پایه رنگ هستند. توالی و نظم اوربیتالهای مولکولی رنگها در تطابق با ترازهای انرژی دیگر مواد درگیر در سلولهای خورشیدی مثل نیمه هادی و الکترولیت، به این انتظار که این مواد انتقال بار مطلوبی را از رنگ برانگیخته به نوار هدایت نیمه هادی انجام دهند و همچنین، بازتولید رنگ نیز به خوبی انجام پذیرد، پاسخ مثبتی داده‌اند. همچنین یکی از مهمترین ویژگیهای مولکول‌های رنگ که تحت تأثیر محیط اطراف رنگ است، طیف جذبی مولکول‌های رنگ است. محیط حلال باعث ایجاد یک جابجایی قرمز در طیف جذبی و نیز افزایش شدت پیک‌های جذبی شده است که این تغییرات تابع برهمکنش رنگ با محیط اطراف خود است. حلال روی ترازهای انرژی مولکولهای رنگ و در نتیجه روی انتقالات الکترونی بین ترازهای انرژی اثر می‌گذارد و بدین ترتیب طیف جذبی مولکولها و فرایندهای انتقال بار در سلولهای خورشیدی را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد. نتایج نشان داده‌اند که این اثرات حلال، در کارایی سلولهای خورشیدی مورد نظر، مطلوب هستند.

برای درک بهتر عملکرد سلولهای خورشیدی تحلیل توصیف گره‌های شیمی کوانتومی نیز در این پژوهش انجام شد. داده‌های سختی شیمیایی رنگها نشان داده‌اند که حضور حلال و برهمکنش بین رنگ و حلال، مقدار  $\eta$  را کاهش می‌دهد و کاهش مقدار سختی شیمیایی رنگها، انتقال بار بهتر و بازدهی بیشتری را در سلولهای خورشیدی ایجاد کرده است.

با مطالعه سلول‌های خورشیدی از طریق شیمی کوانتومی، می‌توان درک بهتری از عملکرد این سیستم‌ها ارائه داد و با توجه به نتایج و تحلیل داده‌های آن سلول‌های خورشیدی کارآمدتری طراحی نمود که این موضوع اهمیت شیمی کوانتومی را در علوم مهندسی بیش از پیش نمایان می‌سازد.

## ۵. مراجع

- [1] Bobicki, E.R., Liu, Q., Xu, Z. and Zeng, H., Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(2) (2012) 302-320.
- [2] Hoevenaars, E.J. and Crawford, C.A., Implications of temporal resolution for modeling renewables-based power systems. *Renewable Energy*, 41 (2012) 285-293.
- [3] Kim, D., Kang, M.S., Song, K., Kang, S.O. and Ko, J., Molecular engineering of organic sensitizers containing indole moiety for dye-sensitized solar cells. *Tetrahedron*, 64(45) (2008) 10417-10424.
- [4] Feng, J. and Xiao, B., Effective masses and electronic and optical properties of nontoxic MASnX<sub>3</sub> (X= Cl, Br, and I) perovskite structures as solar cell absorber: A theoretical study using HSE06. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(34) (2014) 19655-19660.
- [5] Song, Y., Wang, J., Dai, Y. and Zhou, E., Thermodynamic analysis of a transcritical CO<sub>2</sub> power cycle driven by solar energy with liquified natural gas as its heat sink. *Applied energy*, 92 (2012) 194-203.
- [6] O'Regan, B., Schwartz, D.T., Zakeeruddin, S.M. and Grätzel, M., Electrodeposited Nanocomposite n-p Heterojunctions for Solid-State Dye-Sensitized Photovoltaics. *Advanced Materials*, 12(17) (2000) 1263-1267.
- [7] El-Zohry, A.M., Roca-Sanjuan, D. and Zietz, B., Ultrafast Twisting of the Indoline Donor Unit Utilized in Solar Cell Dyes: Experimental and Theoretical Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(5) (2015) 2249-2259.
- [8] Ronca, E., Pastore, M., Belpassi, L., Tarantelli, F. and De Angelis, F., Influence of the dye molecular structure on the TiO<sub>2</sub> conduction band in dye-sensitized solar cells: disentangling charge transfer and electrostatic effects. *Energy & Environmental Science*, 6(1) (2013) 183-193.
- [9] Dao, V.D. and Choi, H.S., Highly-Efficient Plasmon-Enhanced Dye-Sensitized Solar Cells Created by Means of Dry Plasma Reduction. *Nanomaterials*, 6(4) (2016) 70.
- [10] Mohammadi, N. and Wang, F., First-principles study of Carbz-PAHTDDT dye sensitizer and two Carbz-derived dyes for dye sensitized solar cells. *Journal of molecular modeling*, 20(3) (2014) 1-9.
- [11] Maggio, E., Martsinovich, N. and Troisi, A., Theoretical study of charge recombination at the TiO<sub>2</sub>-electrolyte interface in dye sensitised solar cells. *The Journal of chemical physics*, 137(22) (2012) 22A508.
- [12] Pastore, M., Fantacci, S. and De Angelis, F., Ab initio determination of ground and excited state oxidation potentials of organic chromophores for dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(51) (2010) 22742-22750.
- [13] Planells, M., Pellejà, L., Clifford, J.N., Pastore, M., De Angelis, F., López, N., Marder, S.R. and Palomares, E., Energy levels, charge injection, charge recombination and dye regeneration dynamics for donor-acceptor  $\pi$ -conjugated organic dyes in mesoscopic TiO<sub>2</sub> sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 4(5) (2011) 1820-1829.
- [14] Mosconi, E., Yum, J.H., Kessler, F., Gómez García, C.J., Zuccaccia, C., Cinti, A., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M. and De Angelis, F., Cobalt electrolyte/dye interactions in dye-sensitized solar cells: a combined computational and experimental study. *Journal of the American Chemical Society*, 134(47) (2012) 19438-19453.

- [15] Reichardt, C., Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews*, 94(8) (1994) 2319-2358.
- [16] Fantacci, S., De Angelis, F. and Selloni, A., Absorption spectrum and solvatochromism of the [Ru (4, 4'-COOH-2, 2'-bpy) 2 (NCS) 2] molecular dye by time dependent density functional theory. *Journal of the American Chemical Society*, 125(14) (2003) 4381-4387.
- [17] Shao, Y., Gan, Z., Epifanovsky, E., Gilbert, A.T., Wormit, M., Kussmann, J., Lange, A.W., Behn, A., Deng, J., Feng, X. and Ghosh, D., Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package. *Molecular Physics*, 113(2) (2015) 184-215.
- [18] Improta, R., Scalmani, G., Frisch, M.J. and Barone, V., Toward effective and reliable fluorescence energies in solution by a new state specific polarizable continuum model time dependent density functional theory approach. *The Journal of chemical physics*, 127(7) (2007) 074504.
- [19] Arkan, F., Izadyar, M. and Nakhaeipour, A., A quantum chemistry study on the performance of porphyrin-based solar cell sensitizers; Zinc and anchor group position effects. *Molecular Physics*, 113(23) (2015) 3815-3825.
- [20] Arkan, F., Izadyar, M. and Nakhaeipour, A., The role of the electronic structure and solvent in the dye-sensitized solar cells based on Zn-porphyrins: *Theoretical study. Energy*, 114 (2016) 559-567.
- [21] Tigreros, A., Dhas, V., Ortiz, A., Insuasty, B., Martín, N. and Echegoyen, L., Influence of acetylene-linked  $\pi$ -spacers on triphenylamine-fluorene dye sensitized solar cells performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 121 (2014) 61-68.
- [22] Halme, J., Vahermaa, P., Miettunen, K. and Lund, P., Device physics of dye solar cells. *Advanced Materials*, 22 (2010) (35).
- [23] Zhang, X.H., Li, C., Wang, W.B., Cheng, X.X., Wang, X.S. and Zhang, B.W., Photophysical, electrochemical, and photoelectrochemical properties of new azulene-based dye molecules. *Journal of Materials Chemistry*, 17(7) (2007) 642-649.
- [24] Tsai, M.C., Wang, C.L., Lin, C.Y., Tsai, C.L., Yen, H.J., You, H.C. and Liou, G.S., A novel porphyrin-containing polyimide for memory devices. *Polymer Chemistry*, 7(16) (2016) 2780-2784.
- [25] Imahori, H., Umeyama, T. and Ito, S., Large  $\pi$ -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 42(11) (2009) 1809-1818.
- [26] Godbout, N., Salahub, D.R., Andzelm, J. and Wimmer, E., Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(2) (1992) 560-571.
- [27] Marques, M., Time-dependent density functional theory (Vol. 706). *Springer Science & Business Media* (2006).
- [28] Barone, V. and Cossi, M., Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102(11) (1998) 1995-2001.
- [29] Reed, A.E., Curtiss, L.A. and Weinhold, F., Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6) (1988) 899-926.
- [30] Young, D.C., Computational drug design: a guide for computational and medicinal chemists. *John Wiley & Sons* (2009).

- [31] Mikroyannidis, J.A., Tsagkournos, D.V., Balraju, P. and Sharma, G.D., Low band gap dyes based on 2-styryl-5-phenylazo-pyrrole: Synthesis and application for efficient dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 196(8) (2011) 4152-4161.
- [32] Waskasi, M.M., Hashemianzadeh, S.M. and Sarhangi, O.S.M., Significant enhancement in efficiency of NKX-2807 Coumarin dye by applying external electric field in dye sensitizer solar cell: *theoretical study. Computational and Theoretical Chemistry*, 978(1) (2011) 33-40.
- [33] Gaussian09, R.A., 1, MJ Frisch, GW Trucks, HB Schlegel, GE Scuseria, MA Robb, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, GA Petersson et al., *Gaussian. Inc., Wallingford CT* (2009).
- [34] Wang, Z.S., Cui, Y., Hara, K., Dan-oh, Y., Kasada, C. and Shinpo, A., A High-Light-Harvesting-Efficiency Coumarin Dye for Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 19(8) (2007) 1138-1141.
- [35] Feng, J., Jiao, Y., Ma, W., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M. and Meng, S., First principles design of dye molecules with ullazine donor for dye sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(8) (2013) 3772-3778.
- [36] Ishida, M., Park, S.W., Hwang, D., Koo, Y.B., Sessler, J.L., Kim, D.Y. and Kim, D., Donor-substituted  $\beta$ -functionalized porphyrin dyes on hierarchically structured mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres. Highly efficient dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(39) (2011) 19343-19354.
- [37] Lin, C.Y., Lo, C.F., Luo, L., Lu, H.P., Hung, C.S. and Diao, E.W.G., Design and characterization of novel porphyrins with oligo (phenylethynyl) links of varied length for dye-sensitized solar cells: synthesis and optical, electrochemical, and photovoltaic investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(2) (2008) 755-764.
- [38] Qin, C. and Clark, A.E., DFT characterization of the optical and redox properties of natural pigments relevant to dye-sensitized solar cells. *Chemical physics letters*, 438(1) (2007) 26-30.
- [39] Gregg, B.A., Excitonic solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(20) (2003) 4688-4698.

