

3. Танашева Н.К. Способ сжигания водоугольного топлива полученного из шламов Шубаркульского угля // Материалы XI Российской ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов. – Москва, 2014. – С.477-479.

4. Мурко В.И. Водоугольное топливо.– Кемерово: Уголь, 2002. – №6. – С. 58-59.

УДК 535.37

Д.А. ТЕМИРБАЕВА\*, Е.В. СЕЛИВЕРСТОВА, Н.Х. ИБРАЕВ

## ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В МОЛЕКУЛАХ СКВАРИЛИЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Республика Казахстан  
E-mail: dilara\_7-7-7@mail.ru

*Spectral-luminescence properties of cyanine dye were studied. It investigated the effect of functional groups on the formation of electronic excited state of polymethine molecules. Obtained results could be used for developing of systems with predicted properties.*

В настоящее время растет интерес к DSSC солнечным элементам. Основным рабочим компонентом таких солнечных ячеек является краситель-сенситизатор, обеспечивающий поглощение солнечного излучения и инжекцию носителей заряда в полупроводнике. Поэтому остается актуальной проблема поиска недорогих, но эффективных, органических красителей – сенситизаторов для солнечных ячеек.

Скварилиевые красители привлекают внимание исследователей благодаря своим спектрально-люминесцентным свойствам и фотостабильности [1-2].

В качестве исследуемых объектов были выбраны скварилиевые красители К1 и К2 без и с функциональными сульфогруппами, расположенными около атомов углерода бензольных фрагментов. Структурные формулы красителей показаны на рисунке 1.

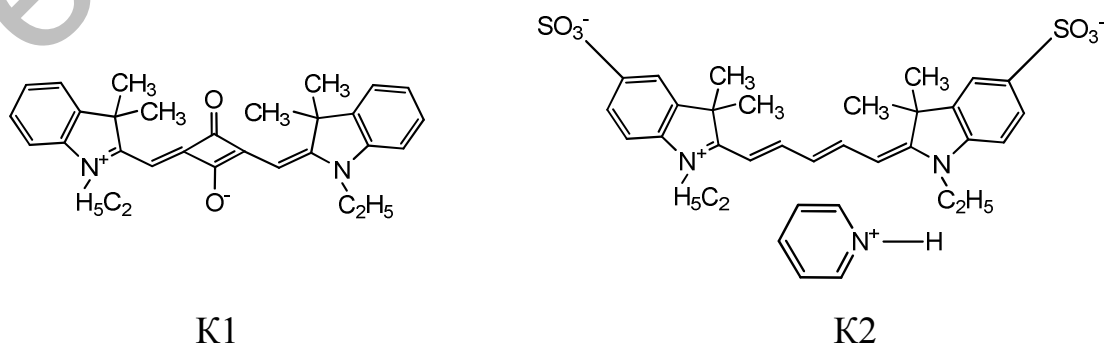


Рисунок 1 – Структурные формулы скварилиевых красителей К1 и К2

Квантово–химический расчет структуры красителей был выполнен неэмпирическим методом DFT/B3LYP в базе 6–31G(d,p) с использованием программного пакета Gaussian 09W Revision–A.02, а также полуэмпирическим квантово–химическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) со специальной спектроскопической параметризацией.

Одним из важных параметров для красителей-сенсibilizаторов солнечных ячеек является энергия HOMO/LUMO орбиталей, а также их положение относительно полосы проводимости используемого полупроводника. Расчет показал, что HOMO орбиталь K1 расположена около –6,8 эВ, а энергия LUMO орбитали равна –0,80 эВ, соответственно. Для красителя K2 HOMO орбиталь равна –7,6 эВ, а энергия LUMO орбитали расположена около –0,8 эВ. Из приведенных данных видно, что скварилиевые красители могут выступать в качестве донора электронов по отношению к TiO<sub>2</sub>.

Было исследовано распределение электронной плотности в основном электронном состоянии исследуемых соединений. Расчеты показали, что максимальный отрицательный заряд в основном состоянии молекулы K1 концентрируется на атомах азота пятичленного гетероцикла молекулы (рисунок 2).

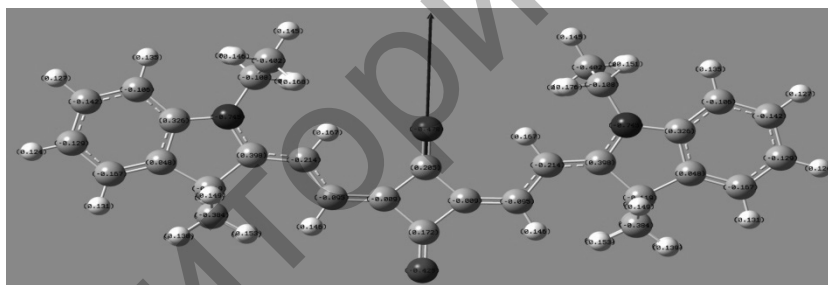


Рисунок 2 – Распределение зарядов на молекуле K1

Соответственно большой положительный заряд оказывается на соседних атомах углерода. Несущественно меньший отрицательный заряд имеют атомы кислорода карбонильных групп C=O, расположенные в сквариновой части молекулы. Поэтому и атомы углерода, расположенные близ этих групп имеют меньшую величину положительного заряда, нежели в первом случае. Следует отметить, что большая величина отрицательного заряда на атомах азота компенсируется не только близлежащими атомами С, но и зарядами на атомах этиленовой цепочки. На рисунке 3 показано распределение для молекулы K2.

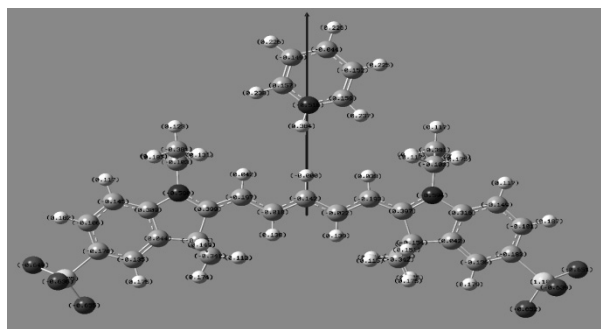


Рисунок 3 – Распределение зарядов на молекуле K2

Из рисунка видно, что максимальный отрицательный заряд сконцентрирован на атомах азота бензопирроловых фрагментов красителя и на атомах кислорода, а также на атомах углерода диметильных групп. Соответственно большой положительный заряд расположен на атомах углерода вблизи указанных атомов. Максимальным положительным зарядом обладает атомы S в K2. Дипольный момент для всех красителей направлен вдоль короткой оси молекулы.

Был проведен расчет формирования электронно-возбужденных состояний молекул K1 и K2. На рисунке 4 показано распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях (МО) K1.

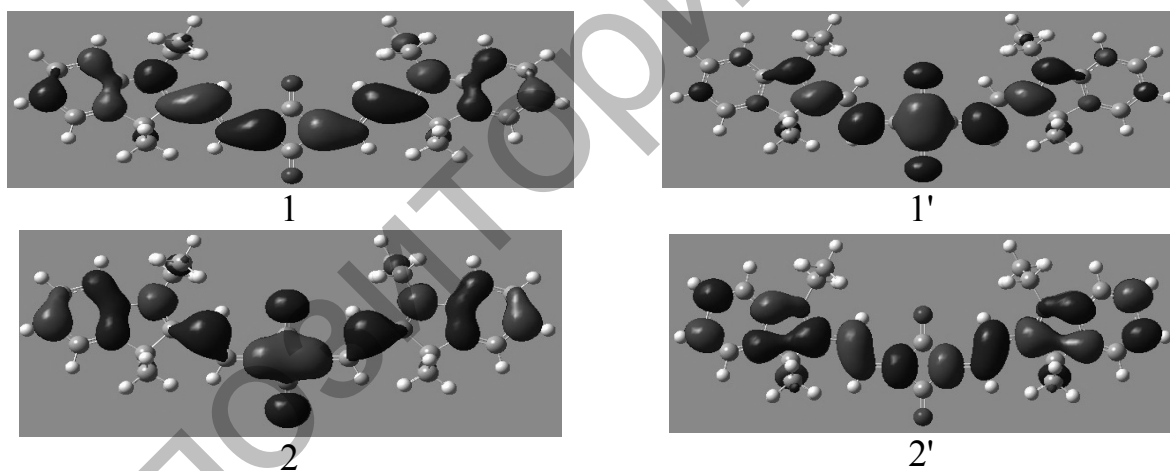


Рисунок 4 – Рассчитанное распределение электронной плотности МО K1

Из рисунка видно, что электронная плотность молекулы K1 в основном состоянии распределена между атомами углерода вдоль остова молекулы. Возбуждение молекулы сопровождается изменением этого распределения. Электронно-возбужденные состояния в данном случае сконцентрированы на атомах, имеющих большую величину заряда. Максимальная концентрация электронной плотности происходит на сквариновом фрагменте молекулы красителя и вдоль метиленовой цепочки до атомов азота гетероцикла хромофоров. На рисунке 5 рассчитанное распределение электронной плотности МО K2, участвующих в образовании возбужденных состояний.

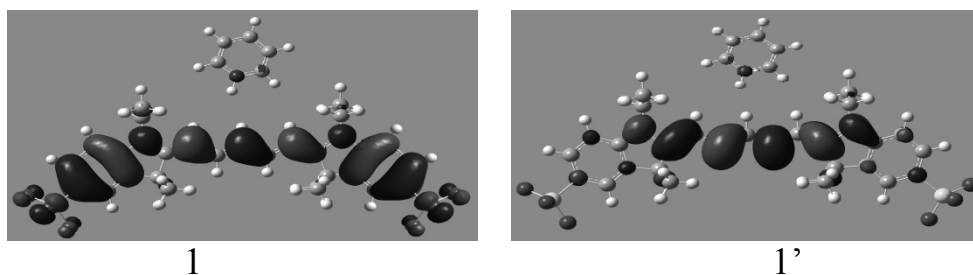


Рисунок 5 – Рассчитанное распределение электронной плотности МО К2

При возбуждении молекулы, как и в случае молекулы К1 происходит перераспределение электронной плотности вдоль молекулы красителя. В формировании возбужденного состояния принимают участие сопряженные атомы углерода и азота. Атомы карбонильных групп скваринового фрагмента при этом не задействованы. Концентрация электронной плотности в молекуле красителя К2 на атомах функциональной группы в основном состоянии свидетельствует о том, что данный краситель будет лучше адсорбироваться на полупроводниковую поверхность благодаря электростатическим взаимодействиям между кислородом сульфогруппы красителя и  $Ti^{+}$  и между атомами серы и атомами кислорода  $TiO_2$ .

Рассмотрим формирование электронно–возбужденных состояний молекулы К1. В таблице 1 представлены результаты расчета энергий ( $E$ ), силы осциллятора ( $f$ ), поляризация ( $P_i$ ) и природа  $S_0$ – $S_i$  переходов в молекуле красителя, рассчитанные с помощью метода ЧПДП.

Таблица 1 – Результаты расчета спектральных характеристик К1

Состояние	$E,$ $см^{-1}$	$E,$ эВ	$\lambda,$ нм	$f$	$k_r, c^{-1}$	$P_i$	$D,$ Д	$E_{эксн},$ $см^{-1}$	$E_{эксн},$ эВ	$\lambda_{эксн},$ нм
$S_1 (\pi\pi^*)$	16090	1,996	621	0,6	$1,1 \cdot 10^8$	Y	9,76	15900	1,98	626
$S_2 (\pi\pi^*)$	20707	2,57	483	0,2	$5,5 \cdot 10^7$	Y	7,09	–		–
$S_3 (\pi\pi^*)$	22300	2,76	449	0,25	$9 \cdot 10^5$	Y	5,9	–		–

Из таблицы видно, что формирование полос поглощения происходит при переходах между состояниями одинаковой орбитальной природы ( $\pi\pi^*$ ). Переходы с более высоких электронно–возбужденных состояний являются слабозапрещенными и проявляются в спектрах поглощения в виде малоинтенсивных полос. В данном случае оптические переходы осуществляются между молекулярными орбиталями  $\pi\pi^*$ –природы с примесью  $\sigma$ –состояний. Наибольшую силу осциллятора имеет переход между состояниями  $S_1 \rightarrow S_0$ .

КВ МО представлено ниже, где 1,2,3 и т.д. – нумерация занятых МО, начиная с верхней МО, а нумерация свободных МО начинается с нижней свободной МО и обозначена как 1', 2', 3' и т.д.

$$\Psi(S_1) = +0,915|1 \rightarrow 1' \rangle + 0,231|2 \rightarrow 4' \rangle$$

$$\Psi(S_2) = -0,659|2 \rightarrow 1' \rangle - 0,106|1 \rightarrow 4' \rangle + 0,448|3 \rightarrow 1' \rangle - 0,338|4 \rightarrow 1' \rangle$$

$$\Psi (S_3) = + 0,561|2 \rightarrow 1' \rangle + 0,388|3 \rightarrow 1' \rangle - 0,415|3 \rightarrow 1' \rangle - 0,26|6 \rightarrow 1' \rangle$$

Из данных о КВ МО молекулы полиметина видно, что переход  $S_0-S_1$ , сформирован практически одной конфигурацией МО  $|1 \rightarrow 1' \rangle$  с примесью конфигурации  $|2 \rightarrow 4' \rangle$ . Этот переход образован при промотировании электрона между МО, имеющими одинаковый характер распределения коэффициентов разложения МО и АО, т.е. максимально перекрывающимися в пространстве. Спектральные параметры, рассчитанные для молекулы К2 показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчета спектральных характеристик К2

Состояние	$E, \text{ см}^{-1}$	$E, \text{ эВ}$	$\lambda, \text{ нм}$	f	$k_r, \text{ с}^{-1}$	$P_i$	D, Д	$E_{\text{эксп}}, \text{ см}^{-1}$	$E_{\text{эксп}}, \text{ эВ}$	$\lambda_{\text{эксп}}, \text{ нм}$
$S_1 (\pi\pi^*)$	17270	2,14	579	0,807	$1,1 \cdot 10^4$	Y	33,3	15400	1,91	650
$S_2 (\pi\pi^*)$	20080	2,49	498	0,103	$1 \cdot 10^4$	X	73,2	—	—	—
$S_3 (\pi\pi^*)$	23750	2,94	421	0,0001	$1,5 \cdot 10^4$	Y	32,1	—	—	—

Как видно из таблицы, сила осциллятора  $S_0 \rightarrow S_1$  для перехода высока, как и для К1. КВ МО представлено ниже

$$\begin{aligned} \Psi(S_1) &= + 0,674|1 \rightarrow 1' \rangle - 0,143|1 \rightarrow 2' \rangle \\ \Psi(S_2) &= - 0,114|3 \rightarrow 2' \rangle + 0,413|1 \rightarrow 2' \rangle - 0,214|2 \rightarrow 1' \rangle \\ \Psi(S_3) &= + 0,219|5 \rightarrow 1' \rangle + 0,350|3 \rightarrow 1' \rangle - 0,187|2' \rightarrow 2' \rangle \end{aligned}$$

Из данных о КВ МО молекулы полиметина видно, что переход  $S_0-S_1$ , сформирован практически одной конфигурацией МО  $|1 \rightarrow 1' \rangle$  с примесью конфигурации  $|1 \rightarrow 2' \rangle$ .

Оценка квантового выхода флуоресценции для К1 и К2, выполненная с учетом констант скоростей внутримолекулярных процессов, показала, что квантовый выход свечения имеет небольшую величину около 1%, что связано с большой вероятностью безызлучательных колебательных переходов внутри молекулы.

Таким образом, как показали результаты расчета, наличие функциональной группы не приводит к существенному изменению энергии электронно-возбужденных состояний. Наибольшую силу осциллятора имеет переход между состояниями  $S_1$  и  $S_0$ . Формирование полос поглощения происходит при переходах между состояниями одинаковой орбитальной природы ( $\pi\pi^*$ ). Переходы с более высоких электронно-возбужденных состояний являются слабозрешенными и проявляются в спектрах поглощения в виде малоинтенсивных полос. Дипольный момент перехода между электронно-возбужденными состояниями направлен вдоль длинной оси молекулы. Как показали результаты расчета, наличие сульфогрупп проявляется в перераспределении электронной плотности молекулы красителя.

## Литература

1. S.S. Pandey, T. Morimoto, N. Fujikawa, Sh. Hayase. Combined theoretical and experimental approaches for development of squaraine dyes with small energy barrier for electron injection // Solar Energy Materials and Solar Cells (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.033>.

2. A. Prakasam, P. Sakthivel, P. M. Anbarasan. Quantum Chemical Calculation of 4-Amino-3-Nitrobenzonitrile for Dye Sensitized Solar Cells Applications // Global research analysis. – 2013. С 189-193.

Репозиторий Қарғу