

مطالعه نظری اثر گروه‌های متصل‌شونده مختلف بر ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و نوری کمپلکس‌های پلاتین(II) بای‌پیریدین مالئونیتریل‌دی‌تیولات

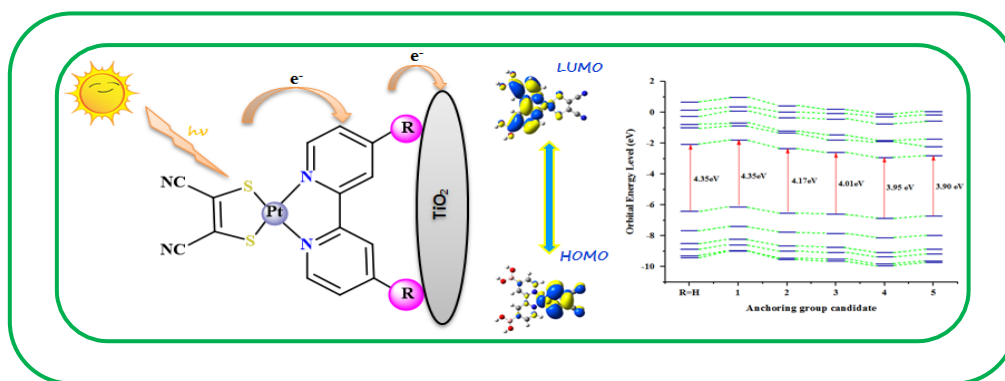
پریسا حسین پور، سپیده سمیعی*

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

تاریخ دریافت: ۷ آذر ۱۴۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۲ اسفند ۱۴۰۳

چکیده: انرژی خورشیدی، به عنوان مهم‌ترین منبع انرژی پاک و تجدیدپذیر، می‌تواند جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی باشد. در این زمینه، یک دسته از کمپلکس‌های پلاتین(II) بای‌پیریدین مالئونیتریل‌دی‌تیولات، $[Pt(R,R\text{-bpy})(mnt)]$ ، با پنج گروه متصل‌شونده $(R = B(OH)_2, PO_3H_2, COOH, SO_3H, COH)$ به عنوان حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی حساس-شده به رنگ طراحی و انتخاب گردید. ویژگی‌های ساختاری و الکترونی این ترکیب‌ها با استفاده از روش‌های نظریه تابعی چگالی و نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان در دو فاز گاز و حلال بررسی شد. نتایج حاصل از این محاسبات نشان می‌دهد که با قرارگرفتن گروه‌های متصل‌شونده (R) بر روی لیگاند بای‌پیریدین، شکاف انرژی کاهش پیدا کرده است. همچنین، طیف جذبی محاسبه‌شده به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا و شدت جذب آن‌ها نیز افزایش می‌یابد. علاوه بر این، نتایج بازده دریافت نوری (LHE) نشان می‌دهد که حضور گروه‌های متصل‌شونده منجر به افزایش کارایی در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با رنگ (DSSCs) می‌شود.

کلید واژه: کمپلکس دی‌ایمین دی‌تیولات، نظریه تابع چگالی، نظریه تابع چگالی وابسته به زمان، سلول خورشیدی حساس‌شده به رنگ



۱- مقدمه

متفاوت و از نظر فرآیندهای اکسایش-کاهش فعال هستند. بر این اساس، در دسته‌بندی یورگنسن، لیگاندهای دی‌تیولن جزء دسته لیگاندهای مبهم محسوب می‌شوند [۴]. این دسته از لیگاندها اغلب در شیمی معدنی از طریق اتصال اتم گوگرد با یون‌های فلزات واسطه از قبیل $Os, Re, Pt, Pd, Ni, W, Mo$ ترکیب‌های کونوردیناسیون تشکیل می‌دهند. امروزه کمپلکس‌های پلاتین(II) بر پایه لیگاندهای دی‌ایمین و دی‌تیولات با ساختار مسطح مربع به علت داشتن ویژگی‌های الکترونی منحصر به فرد مانند فعالیت اکسایش-کاهش، اثر حلال رنگی و لومینسانس و همچنین کاربرد آن‌ها در تبدیل انرژی خورشیدی،

در دو دهه گذشته موج شگرفی از توجه پژوهش-گران در زمینه شیمی کمپلکس‌های دی‌تیولن به دلیل ساختار الکترونی منحصر به فرد و رفتار اکسایش-کاهش برگشت‌پذیر، ویژگی‌های مغناطیسی غیرمعمول و کاربردشان به عنوان اجزاء سازنده سلول‌های خورشیدی، وسایل الکترونیکی، ابررساناها و اپتیک-های غیرخطی مشاهده شده است [۱-۳]. دی‌تیولن‌ها نخستین بار در سال ۱۹۶۰ میلادی توسط گرهارد اسشراز معرفی شدند. این ترکیب‌ها، از جمله لیگاندهای دودندانه معدنی غیراشباع با دو اتم دهنده گوگرد $(R_2C_2S_2)$ می‌باشند که دارای حالت‌های اکسایش

۲- روش‌های محاسباتی

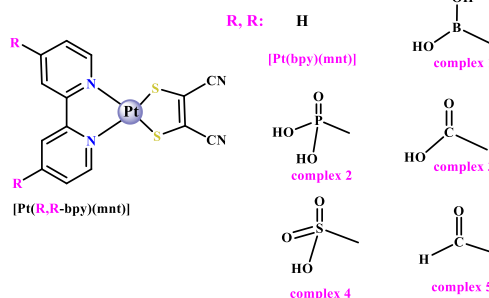
همه محاسباتها در این پژوهش با نرم افزار گوسین ۰۹ [۱۳] انجام و برای رسم ساختار ترکیب ها از نرم افزار گوسویو نسخه ۵ و هایپرکم نسخه ۸/۰/۸ استفاده شد. برای بهینه سازی ساختارهای ترسیم شده در شکل ۱، از روش نظریه تابعی چگالی، تابع CAM-B3LYP [۱۴] و مجموعه پایه 6-311G* برای اتم‌های سبک (شامل گوگرد، هیدروژن، کربن، فسفر، بور و اکسیژن) [۱۵] و مجموعه پایه Lan12dZ برای اتم پلاتین [۱۶] استفاده گردید. محاسبه تحلیل بسامدهای ارتعاشی تمام ترکیب های مورد مطالعه، در همان سطحی که ساختارهایشان بهینه شده بود، صورت گرفت و نشان داد که ساختارهای بهینه شده در حالت کمینه موضعی بوده و هیچ گونه بسامد منفی نیز برایشان وجود ندارد. پس از بررسی سنجه‌های ساختاری و مقایسه با داده‌های تجربی، با کمک محاسبه‌های اوربیتال پیوند طبیعی پیوندی (NBO) برخی از ویژگی‌های الکترونی مانند بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده، هومو، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پر نشده، لومو، شکاف انرژی و بار جزئی اتم‌ها تحلیل شد. همچنین از روش نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان برای مطالعه ویژگی‌های نوری در دو فاز گاز و حلال کلروفرم استفاده شد. با توجه به این‌که طیف فرابنفش-مرئی این کمپلکس‌ها بیشتر در حلال کلروفرم به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۷ و ۱۸]، از حلال کلروفرم در محاسبات نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان در فاز حلال استفاده شد. گفتنی است در همه محاسبه‌ها، اثر حلال با الگوی زنجیره‌های قطبیده (PCM) منظور شده است [۱۹].

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- ویژگی‌های ساختاری

سنجه‌های ساختاری مانند طول و زاویه‌های مهم پیوندی مربوطه در جدول ۱ جمع‌آوری و ساختار مولکولی کمپلکس‌های بهینه شده در شکل (۲) آورده شده است. در ابتدا، برای تایید روش و مجموعه پایه انتخاب شده، مقایسه‌ای بین سنجه‌های ساختاری محاسبه شده با نتایج تجربی گزارش شده، انجام شد که نتایج ریشه میانگین مجذور، نشان‌دهنده انتخاب مناسب روش محاسباتی برای مطالعه این ترکیب ها بوده است (جدول ۱). شایان ذکر است که از بین ترکیب های طراحی شده در این پژوهش، سنتز دو کمپلکس [(Pt(bpy)(mnt)] و ۳ قبلاً گزارش شده است [۲۰ و ۲۱]، ولی به لحاظ ساختاری بررسی نشده‌اند. به همین دلیل برای مقایسه، از اطلاعات ساختاری تجربی از کمپلکس‌های مشابه استفاده گردید [۲۲ و ۲۳].

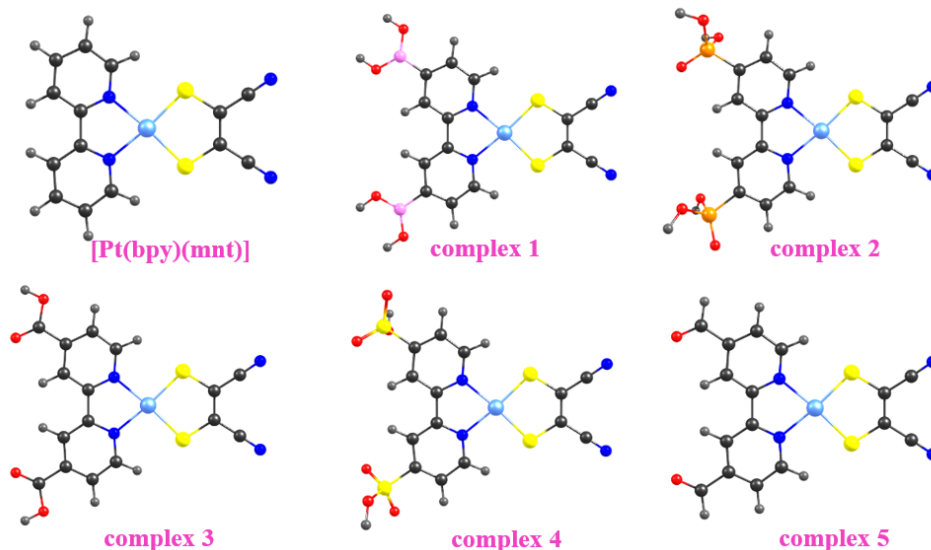
فتوکاتالیست‌ها، اپتیک‌های غیرخطی، کاوشگرهای فتولومینسانس و سامانه‌های زیستی، باعث شده است که به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار بگیرند [۵]. به طور کلی، برای این دسته از کمپلکس‌ها می‌توان ویژگی‌های الکترونی و نوری را با تغییر لیگاندها و یون فلز مرکزی تا حدودی تغییر داد و آن‌ها را به الگوهای مفیدی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی تبدیل کرد [۶]. در کمپلکس‌های گفته شده، پایین‌ترین سطح اوربیتال مولکولی اشغال نشده، لومو، بر روی لیگاند دی‌ایمین و گروه‌های متصل شونده قرار گرفته، و بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده، هومو، ترکیبی از ویژگی‌های اوربیتالی Pt(d) و S(p) می‌باشد. بنابراین انتقال‌های الکترونی در این کمپلکس‌ها شامل انتقال باز مخلوط فلز-لیگاند به لیگاند (MML'L'CT) بوده و در ناحیه فرابنفش-مرئی واقع می‌شود [۲ و ۷]. برای ساخت یک سلول خورشیدی حساس شده با رنگ، رنگ باید به سطح نیمه رسانا بسیار نزدیک شود. این مستلزم آن است که حساس‌کننده به رنگ به طور کمینه دارای یک گروه متصل شونده باشد تا با سطح نیمه رسانا (مانند TiO₂ یا ZnO) واکنش داده و پیوند شیمیایی برقرار کند. از گروه متصل شونده استاندارد برای این حساس‌کننده می‌توان به گروه کربوکسیلیک اسید و فسفونیک اسید اشاره نمود که به سه حالت یک دندانه، کیلیت و پلزن دودندانه به سطح نیمه‌رسانا متصل شود. در سال‌های اخیر، بررسی تاثیر گروه‌های متصل شونده در بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ مورد توجه پژوهشگران واقع شده است [۱۲-۷]. در این پژوهش با مطالعه‌های نظری به بررسی اثر پنج گروه متداول متصل شونده (R) شامل بوریک اسید (۱)، فسفونیک اسید (۲)، کربوکسیلیک اسید (۳)، سولفونیک اسید (۴) و آلدهید (۵) بر فعالیت کمپلکس پلاتین (II) بای‌پیریدین مائونیتریل دی‌تیولات [Pt(R,R-bpy)(mnt)] پرداخته شده است (شکل ۱). نتایج به دست آمده می‌تواند به عنوان راهنمایی برای طراحی کمپلکس‌های جدید و بهینه‌سازی عملکرد آنها در سامانه‌های انرژی تجدیدپذیر در آینده قرار گیرد.



شکل ۱. ساختار شیمیایی کمپلکس‌های پلاتین (II) دی‌ایمین مائونیتریل دی‌تیولات مورد مطالعه در این پژوهش.

طبق نتایج جدول (۱) زاویه‌های پیوندی اطراف فلز مرکزی (N–Pt–N و S–Pt–S) نشان می‌دهد که این کمپلکس دارای ساختار مربع مسطح کمی انحراف یافته است. در مجموع، مقایسه سنج‌های ساختاری کمپلکس‌های مورد مطالعه با کمپلکس اولیه (R = H) نشان می‌دهد که در اثر حضور گروه‌های متصل‌شونده، طول پیوندهای اطراف فلز اندکی کاهش می‌یابد.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌کنید، طول پیوند محاسبه‌شده در اطراف فلز مرکزی برای پیوند Pt–N در حدود ۲/۰۸ آنگستروم و طول پیوند Pt–S نیز در حدود ۲/۲ آنگستروم برای تمام ساختارهای بررسی شده است. با توجه به اختلاف الکترونگاتیویته اتم نیتروژن و گوگرد، این کوتاه‌تر بودن طول پیوند Pt–N در مقایسه با طول پیوند Pt–S قابل انتظار می‌باشد.



شکل ۲. ساختار هندسی بهینه شده کمپلکس‌های مورد مطالعه در سطح نظری CAM-B3LYP/LanL2DZ/6-311G*

جدول ۱. برخی از طول پیوندها (Å) و زاویه‌های پیوندی (°) مهم برای کمپلکس‌های پلاتین (II) بهینه‌شده

R =	H		B(OH) ₂	PO ₃ H ₂	COOH		SO ₃ H	COH
	Calcd.	Exp. ^a	Calcd.	Calcd.	Calcd.	Exp. ^b	Calcd.	Calcd.
Bond lengths								
Pt–N ^c	۲/۰۸۵	۲/۰۵۰(۴)	۲/۰۸۰	۲/۰۸۳	۲/۰۸۱	۲/۰۴۹(۷)	۲/۰۸۳	۲/۰۸۱
Pt–S ^c	۲/۲۹۷	۲/۲۵۰(۲)	۲/۳۰۰	۲/۲۹۵	۲/۲۹۵	۲/۲۵۶(۵)	۲/۲۹۲	۲/۲۹۵
C=C ^{mnt}	۱/۳۵۶	۱/۳۷۳(۸)	۱/۳۵۶	۱/۳۵۵	۱/۳۵۶	۱/۴۰۷(۲)	۱/۳۵۵	۱/۳۵۵
C=C ^{bpy}	۱/۴۷۵	۱/۳۹۰(۹)	۱/۴۷۴	۱/۴۷۳	۱/۴۷۲	۱/۴۶۸(۵)	۱/۴۷۲	۱/۴۷۳
RMS	۰/۰۵۲				۰/۰۳۶			
Bond angles								
N1–Pt–N2	۷۸/۵۳	۸۰/۱(۲)	۷۸/۷۰	۷۸/۶۵	۷۸/۷۴	۷۹/۸۰(۲)	۷۸/۶۶	۷۸/۸۰
S1–Pt–S2	۸۸/۶۳	۸۹/۰(۱)	۸۸/۶۱	۸۸/۶۲	۸۸/۶۱	۸۹/۳۰(۴)	۸۸/۵۹	۸۸/۵۹
S1–Pt–N1	۹۶/۴۱	۹۵/۴(۱)	۹۶/۳۳	۹۶/۳۵	۹۶/۳۱	۹۶/۲۲(۶)	۹۶/۳۶	۹۶/۲۹
S2–Pt–N2	۹۶/۰۱	۹۵/۷(۱)	۹۵/۹۳	۹۶/۳۰	۹۶/۰۱	۹۴/۶۷(۴)	۹۵/۹۶	۹۵/۸۹
N1–Pt–S2	۱۷۴/۹۵	۱۷۴/۷(۱)	۱۷۵/۰۴	۱۷۵/۰۲	۱۷۵/۰۶	۱۷۶/۰۱(۳)	۱۷۵/۰۳	۱۷۵/۰۱
N2–Pt–S1	۱۷۴/۹۵	۱۷۵/۲(۱)	۱۷۵/۰۴	۱۷۵/۰۰	۱۷۵/۰۶	۱۷۴/۱۵(۴)	۱۷۵/۰۳	۱۷۵/۱۰
RMS	۰/۸۰۲				۰/۹۲۵			

a: اطلاعات ساختاری تجربی کمپلکس [Pt(bpy)(bdt)] [۲۲]

b: اطلاعات ساختاری تجربی کمپلکس [Pt(dcbpy)(bdt)] [۲۳]

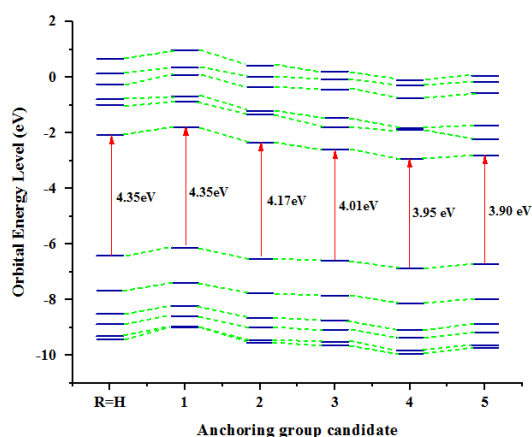
c: میانگین طول پیوند

اطلاعات اضافی). نتایج توزیع بار طبیعی اتم‌ها نشان می‌دهد که بار جزئی اتم‌های گوگرد همواره مثبت و بار اتم‌های نیتروژن همواره منفی است. بار منفی بیشتر بر روی اتم‌های نیتروژن لیگاند بای‌پیریدین می‌تواند

۳-۲- ویژگی‌های الکترونی

مرتبه پیوند، بار طبیعی عناصر در کمپلکس‌ها و سهم اوربیتال‌های هیبریدی در پیوند Pt–S با استفاده از تحلیل اربیتال پیوند طبیعی بررسی شد (جدول ۱)

حدود ۰/۳ الکترون ولت به سمت انرژی‌های منفی‌تر جابه‌جا شده که بیشترین درصد کاهش شکاف انرژی (۱۰ درصد) را برای همین کمپلکس شاهد بودیم. بنابراین، با قرار دادن گروه های ۲ تا ۵ بر روی لیگاند بای‌پیریدین، این تغییر بر سطوح انرژی و میزان شکاف انرژی کاملاً قابل مشاهده است. در واقع کمتر بودن شکاف یکی از عوامل مطلوب برای انتخاب این کمپلکس‌ها به عنوان سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ محسوب می‌شود. با توجه به نتایج به دست آمده، کمپلکس [Pt(R,R-bpy)(mnt)] با گروه COH برای استفاده در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ مناسب می‌باشد.



شکل ۳. مقایسه سطوح انرژی کمپلکس‌های پلاتین (II) دی‌ایمین مالنونیتریل دی‌تیولات در حضور گروه‌های متصل شونده مختلف.

نشان‌دهنده انتقال الکترون از سمت لیگاند دی‌تیولات به سمت لیگاندهای بای‌پیریدین باشد. شکاف انرژی (HLG) یکی از سنج‌های مهم و تعیین‌کننده ویژگی‌های الکترونی، نوری، اکسایشی-کاهشی و انتقال‌های الکترونی در مواد است. به طوری که این سنج برای مقایسه پایداری و توانایی جذب نور توسط مولکول‌ها از اهمیت خاصی برخوردار است [۲۴]. بر اساس جدول ۲، مقدار شکاف انرژی در محدوده ۳/۹۰ تا ۴/۳۵ الکترون‌ولت به دست آمد. با توجه به داده‌های جدول مشخص می‌شود که مقدار شکاف به دست آمده برای شکاف انرژی با تغییر گروه R به صورت $B(OH)_2 > PO_3H_2 > COOH > SO_3H > COH$ تغییر می‌کند (شکل ۳). بنابراین کمپلکس ۵ با گروه COH با مقدار ۳/۹۰ الکترون ولت دارای کمترین میزان شکاف انرژی است. با توجه به این‌که گروه‌های متصل‌شونده تقریباً همگی دارای خصلت الکترون کشندگی هستند، سطوح انرژی اوربیتال‌های لومو و هومو برای کمپلکس‌های مورد مطالعه در مقایسه با حالت R=H (بدون گروه متصل‌شونده) به سمت انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود که در پایان منجر به کاهش مقدار شکاف انرژی می‌گردد. علاوه بر این، با نگاهی دقیق‌تر به جدول ۲ می‌توان دریافت که سطوح انرژی اوربیتال‌های لومو در مقایسه با سطوح انرژی اوربیتال‌های هومو بیشتر به سمت مقدارهای منفی‌تر جابه‌جا شده‌است. به عنوان نمونه، برای کمپلکس ۵ با گروه COH نسبت به حالت R=H، سطح اوربیتال لومو در حدود ۰/۸ الکترون ولت و اوربیتال هومو در

جدول ۲. سطوح انرژی‌های محاسبه‌شده هومو و لومو، شکاف انرژی (HLG)، درصد کاهش گپ انرژی (HLG %)، پتانسیل شیمیایی (μ)، الکترون دوستی (ω)، درصد افزایش الکترون دوستی (ω %)، سختی (η) و نرمی (S) بر حسب الکترون ولت (eV) برای تمام ساختارهای مورد مطالعه

R	HOMO	LUMO	HLG	%HLG	μ	ω	% ω	η	S
H	-۶/۴۲	-۲/۰۷	۴/۳۵	-	۴/۲۴	۴/۱۴	-	۲/۱۷	۰/۲۳
B(OH) ₂	-۶/۱۴	-۱/۷۹	۴/۳۵	۰	۳/۹۶	۳/۶۱	۱۲/۰۸	۲/۱۷	۰/۲۳
PO ₃ H ₂	-۶/۵۳	-۲/۳۶	۴/۱۷	۴/۱۳	۴/۴۴	۴/۷۳	۱۴/۲۵	۲/۰۸	۰/۲۴
COOH	-۶/۶۰	-۲/۵۹	۴/۰۱	۷/۸۱	۴/۵۹	۵/۲۶	۲۷/۰۵	۲/۰۰	۰/۲۵
SO ₃ H	-۶/۸۸	-۲/۹۳	۳/۹۵	۹/۱۹	۴/۹۰	۶/۰۹	۴۷/۱۰	۱/۹۷	۰/۲۵
COH	-۶/۷۱	-۲/۸۱	۳/۹۰	۱۰/۳۴	۴/۷۶	۵/۸۰	۴۰/۰۹	۱/۹۵	۰/۲۵

توانایی این گونه‌ها در پذیرش الکترون از محیط مناسب است. از دیدگاه کلی، سطح انرژی حساس کننده‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ، باید با انرژی نوار رسانانش TiO₂ و پتانسیل اکسایش-کاهش الکترولیت هماهنگ باشد. به طوری که انرژی لومو باید بالاتر از نوار رسانایی نیمه رسانا (به عنوان نمونه ۴- الکترون ولت برای تیتانیوم دی‌اکسید) و انرژی هومو

الکترون دوستی (ω) معیاری از کاهش انرژی یک گونه در بیشینه انتقال الکترونی از محیط به سامانه است. بنابراین الکترون دوستی توانایی گونه شیمیایی در پذیرش کسری از الکترون از محیط که غنی از الکترون است، می‌باشد تا سامانه به پایدارترین حالت خود دست یابد. در اینجا گروه SO₃H و بعد از آن گروه COH دارای بیشترین الکترون دوستی می‌باشد، به این معنا که

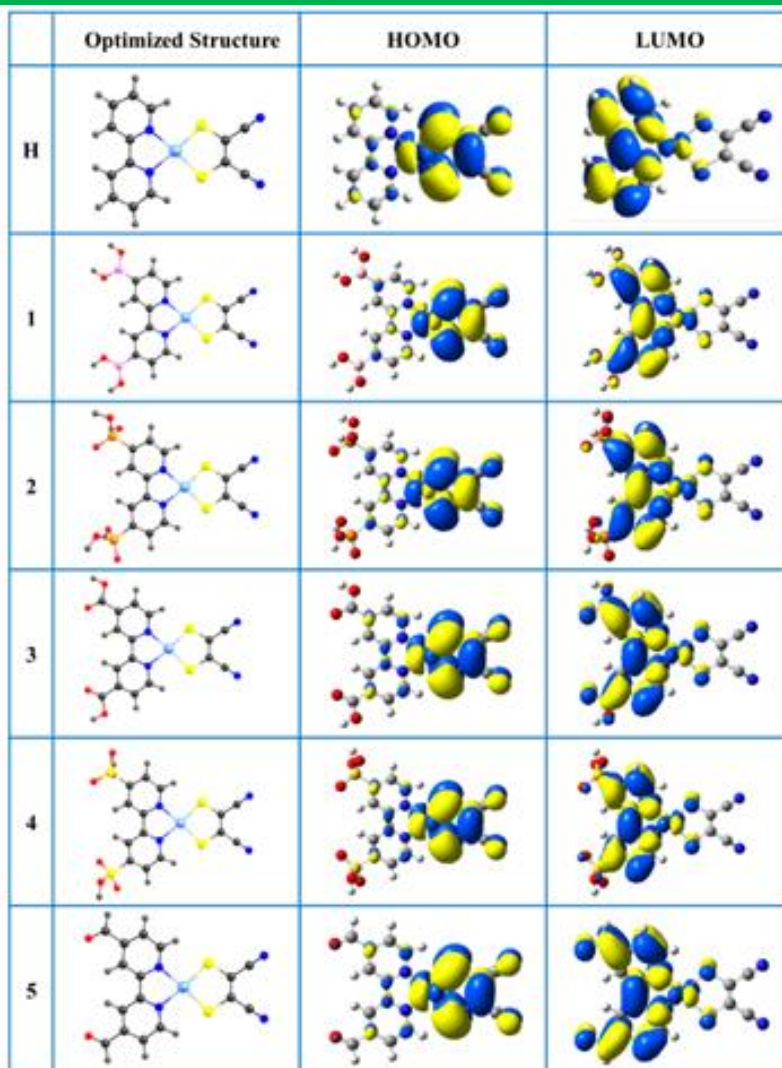
الکترونی بین حالت‌های (سطوح) مختلف انرژی مطالعه می‌شود. همچنین تعیین تعداد حالت‌هایی که برانگیختگی بین آن‌ها صورت می‌گیرد (nstate) امری ضروری است [۲۸ و ۲۹]. برای انتخاب این حالت‌های صحیح برای انجام محاسبات ویژگی نوری سه محاسبه نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان که مقدارهای این حالت‌ها در آن‌ها به ترتیب ۱۰، ۲۰ و ۴۰ می‌باشد، انجام شد. بیشینه جذب برای هر سه تاب این حالت‌ها تقریباً در محدوده ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر ظاهر شد. طیف مربوط به حالت‌هایی که ۱۰ و ۲۰ nstate می‌باشد، جذب‌های ضعیف در طول موج‌های کمتر از ۴۰۰ نانومتر را نشان نداده است. اما طیف مربوط به حالتی که ۴۰ nstate است، تمام جذب‌های مربوط به کمپلکس‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد و با مقدارهای تجربی همخوانی خوبی دارد [۱۸]. با توجه به مطالب گفته‌شده، می‌توان نتیجه گرفت که nstate مناسب برای انجام محاسبات ویژگی نوری برای کمپلکس‌های مورد بررسی در این پژوهش، برابر با ۴۰ خواهد بود. نتایج حاصل از محاسبات نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان در دو فاز حلال و گاز به ترتیب در جدول‌های (۳) و (۴) جمع آوری و طیف‌های جذیفرابنفش-مربی برای تمام ساختارها در شکل‌های (۵) و (۶) آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که طیف‌های الکترونی در فاز حلال در طول موج‌های کمتری نسبت به فاز گاز و با ضریب جذب مولی بالاتر ظاهر شده‌اند. براساس نتایج به‌دست آمده، دو پیک جذبی برای مشتق‌های کمپلکس [Pt(R,R-bpy)(mnt)] با گروه‌های متصل‌شونده مختلف در ناحیه فرابنفش-مربی ظاهر شده است [۳۰]. پیک جذبی با قدرت نوسانگر (f) بیشتر در ناحیه مرئی (۴۰۰-۸۰۰ نانومتر) واقع و متعلق به انتقال مخلوط فلز-لیگاند به لیگاند (MLL'CT) می‌باشد. همچنین، پیک جذبی با قدرت نوسانگر کمتر (f) در ناحیه فرابنفش (۳۰۰-۴۰۰ نانومتر) واقع و متعلق به انتقال درون لیگاندی (ILCT) می‌باشد [۳۰].

باید پایین‌تر از پتانسیل اکسایش-کاهش الکترولیت (به عنوان نمونه ۴/۶۰- الکترون ولت برای برای دید/تری‌یدات) باشد [۲۴]. این موضوع نه تنها باعث تخریب الکترون‌ها از حساس‌کننده برانگیخته به نوار رسانانش الکتروود نیمه رسانا می‌شود بلکه باعث می‌شود که حساس‌کننده برانگیخته بتواند به طور مؤثر الکترون را از الکترولیت اکسایش-کاهش به‌دست آورد. این مطلب با نتایج به‌دست آمده در جدول ۲ همخوانی خوبی دارد به این معنا که سطوح انرژی لومو همه کمپلکس‌های مورد مطالعه از ۴- الکترون ولت بالاتر و سطوح انرژی هومو از ۴/۶۰- الکترون ولت پایین‌تر می‌باشد.

توزیع اوربیتال‌های هومو و لومو در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، اوربیتال‌های هومو بیشتر بر روی اوربیتال‌های 3p_z اتم گوگرد، 2p_z اتم کربن و d پلاتین و اوربیتال‌های لومو بیشتر بر روی لیگاند بای‌پیریدین و گروه‌های متصل-شونده توزیع شده‌اند. این نحوه توزیع اوربیتال‌های مولکولی اشغال‌شده و اشغال‌نشده با مبحث انتقال‌های الکترونی در این دسته از ترکیب‌ها از بخش دی‌تیولات به بخش دی‌ایمین همخوانی دارد [۲۵]. علاوه بر این، از آنجایی که حساس‌کننده‌ها از طریق گروه‌های متصل‌شونده به سطح نیمه‌رسانا (تیتانیوم دی‌اکسید) متصل می‌شوند، بنابراین، قرار گرفتن اوربیتال‌های لومو بر روی این بخش، نکته مثبتی برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده به رنگ محسوب می‌شود [۲۶ و ۲۷].

۳-۳- ویژگی‌های نوری

برای مطالعه ویژگی نوری، از نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان، با تابع CAM-B3LYP و مجموعه پایه *6-311G (شامل S، O، N، C و H) و مجموعه پایه Lanl2dZ برای اتم‌های فلز با استفاده از نرم‌افزار گوسین ۰۹ در دو فاز گاز و حلال کلروفرم استفاده شده است. برای بررسی ویژگی نوری، ویژگی‌های مربوط به انتقال‌های



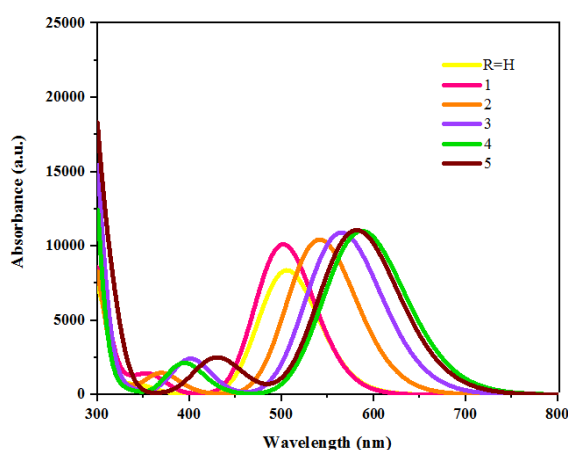
شکل ۴. اوربیتال هومو و لومو محاسبه شده در سطح نظری B3LYP/6-31G*/LanL2DZ برای ساختارهای بررسی شده در این پژوهش.

جدول ۳. طول موج (λ)، انرژی برانگیختگی (E)، حالت برانگیختگی، قدرت نوسانگر (f)، بازده دریافت نوری (LHE) و توصیف انتقال‌ها در مشتق‌های کمپلکس‌های [Pt(R,R-bpy)(mnt)] در فاز گاز

R	λ (nm)	ΔE	Excitation state	Oscillator strength (f)	LHE	Predominant transition
H	۵۰۵	۲/۴۵	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۱۵۶	۰/۲۳۳	H→L (۹۷٪)
	۳۶۰	۳/۴۴	$S_0 \rightarrow S_4$	۰/۰۱۰۲	۰/۰۲۰	H→L+1 (۸۲٪)
B(OH) ₂	۵۰۱	۲/۴۷	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۳۹۶	۰/۲۷۴	H→L (۹۷٪)
	۳۵۸	۳/۴۶	$S_0 \rightarrow S_4$	۰/۰۱۵۵	۰/۰۳۵	H→L+1 (۹۲٪)
PO ₃ H ₂	۵۴۰	۲/۲۹	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۴۴۰	۰/۲۸۲	H→L (۹۷٪)
	۳۷۲	۳/۳۲	$S_0 \rightarrow S_4$	۰/۰۱۳۴	۰/۰۳۰	H→L+1 (۹۴٪)
COOH	۵۶۴	۲/۱۹	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۵۰۴	۰/۲۹۲	H→L (۹۷٪)
	۴۰۱	۳/۰۹	$S_0 \rightarrow S_4$	۰/۰۳۲۸	۰/۰۷۲	H→L+1 (۸۰٪)
SO ₃ H	۵۸۶	۲/۱۱	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۵۲۰	۰/۲۹۵	H→L (۹۷٪)
	۳۹۴	۳/۱۴	$S_0 \rightarrow S_4$	۰/۰۲۶۵	۰/۰۵۹	H→L+1 (۹۲٪)
COH	۵۸۰	۲/۱۳	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۵۲۸	۰/۲۹۶	H→L (۹۶٪)
	۴۳۹	۲/۸۱	$S_0 \rightarrow S_3$	۰/۰۱۹۶	۰/۰۴۴	H→L+1 (۸۲٪)

جدول ۴. طول موج (λ)، انرژی برانگیختگی (E)، حالت برانگیختگی، قدرت نوسانگر (f)، بازده دریافت نوری (LHE) و توصیف انتقال‌ها در مشتق‌های کمپلکس‌های [Pt(R,R-bpy)(mnt)] در فاز حلال (CHCl_3)

R	λ (nm)	ΔE	Excitation state	Oscillator strength (f)	LHE	Predominant transition
H	۳۹۳	۳/۱۵	$S_0 \rightarrow S_2$	۰/۱۵۰	۰/۲۹۲	$H \rightarrow L$ (۹۵٪)
	۳۲۹	۳/۷۶	$S_0 \rightarrow S_5$	۰/۰۷۶۱	۰/۱۶۰	$H \rightarrow L+1$ (۵۵٪)
B(OH) ₂	۳۹۸	۳/۱۰	$S_0 \rightarrow S_2$	۰/۱۷۸۱	۰/۳۳۶	$H \rightarrow L$ (۹۶٪)
	۳۳۲	۳/۷۳	$S_0 \rightarrow S_5$	۰/۰۵۰۵	۰/۱۰۹	$H-1 \rightarrow L$ (۳۸٪)
PO ₃ H ₂	۴۲۳	۲/۸۶	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۷۷۸	۰/۳۳۵	$H \rightarrow L$ (۹۶٪)
	۳۰۲	۳/۸۲	$S_0 \rightarrow S_5$	۰/۰۴۰۵	۰/۰۹۷	$H-1 \rightarrow L$ (۶۸٪)
COOH	۴۴۷	۲/۷۷	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۸۴۵	۰/۳۴۶	$H \rightarrow L$ (۹۶٪)
	۳۱۲	۳/۹۶	$S_0 \rightarrow S_6$	۰/۱۵۸۶	۰/۳۰۵	$H \rightarrow L+1$ (۶۲٪)
SO ₃ H	۴۶۸	۲/۶۴	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۸۲۸	۰/۳۴۳	$H \rightarrow L$ (۹۶٪)
	۳۱۰	۳/۹۹	$S_0 \rightarrow S_6$	۰/۱۶۵۶	۰/۳۱۷	$H \rightarrow L+1$ (۷۰٪)
COH	۴۵۵	۲/۷۲	$S_0 \rightarrow S_1$	۰/۱۸۷۵	۰/۳۵۰	$H \rightarrow L$ (۹۶٪)
	۳۱۴	۳/۹۳	$S_0 \rightarrow S_5$	۰/۱۵۲۰	۰/۲۹۵	$H \rightarrow L+1$ (۶۸٪)



شکل ۵. طیف جذبی محاسبه‌شده برای کمپلکس‌های [Pt(R,R-bpy)(mnt)] با پنج گروه متصل‌شونده مختلف در فاز گاز.

مقدار بازده دریافت نوری (LHE) بر اساس معادله ۱ محاسبه و در جدول‌های ۳ و ۴ گزارش شده است. همچنین برای مقایسه بهتر مقدارهای بازده دریافت نوری، نمودارهایی ترسیم و در بخش اطلاعات تکمیلی آورده شد (شکل‌های ۱ت و ۲ت). به طور کلی، سنج بازده دریافت نوری با قدرت نوسانگر (f) ارتباط دارد به این صورت که هرچه قدرت نوسانگر در یک انتقال بزرگتر شود، ضریب جذب بزرگتر شده و بنابراین بازده دریافت نوری بیشتر خواهد بود [۳۲].

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-f} \quad \text{معادله (۱)}$$

نتایج نشان می‌دهد که حضور گروه‌های متصل‌شونده به لیگاند بای‌پیریدین منجر به افزایش مقدار بازده دریافت نوری گردیده و بیشینه مقدار برای کمپلکس ۵ می‌باشد.

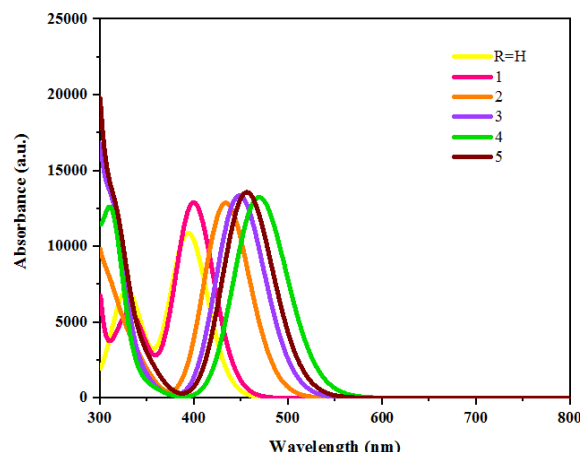
گفتنی است که طول موج بیشینه در ناحیه مرئی اساساً متعلق به انتقال از $H \rightarrow L$ بوده است و بعد از این انتقال، انتقال‌های $H \rightarrow L+1$ دارای بیشترین درصد مشارکت در انتقال‌های الکترونی هستند.

جابه‌جایی قرمز در طول موج بیشینه یکی از عامل‌های مهم در افزایش کارایی سلول‌های خورشیدی می‌باشد. هرچه طول موج جذبی به سمت طول موج بلندتر جابه‌جا شود، کارایی سلول خورشیدی افزایش خواهد یافت زیرا در این شرایط، سلول خورشیدی در شب نیز به دلیل جذب گرمای ذخیره شده ناشی از تابش خورشید در طول روز، قابل استفاده خواهد بود [۳۱]. بر اساس نمودارهای به دست آمده ملاحظه می‌شود که در اثر اتصال پنج گروه متصل‌شونده به بای‌پیریدین در مقایسه با حالت بدون گروه متصل‌شونده ($R = H$)، طیف‌های الکترونی به سمت طول موج‌های بلندتر و ناحیه مرئی جابه‌جا شده است. از سویی، با نگاهی دقیق‌تر به نتایج جدول‌های ۳ و ۴ می‌توان گفت که جابه‌جایی به سمت ناحیه‌های مرئی با تغییر گروه R به صورت

$\text{SO}_3\text{H} > \text{COH} > \text{COOH} > \text{PO}_3\text{H}_2 > \text{B(OH)}_2$ می‌باشد. بنابراین کمپلکس ۴ با گروه SO_3H دارای بیشترین میزان جابه‌جایی به سمت طول موج‌های بلندتر است. شایان ذکر است که این نتایج با نتایج حاصل از شکاف انرژی همخوانی خوبی دارد. علاوه بر این، نواحی طیف جذبی کمپلکس‌های مورد مطالعه (۵-۱) با محدوده مورد نیاز برای حساس‌کننده‌ها در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ در توافق خوبی است که این از نکته‌های مثبت برای این ترکیب‌ها است [۷ و ۲۵]. اما جالب است بدانیم که هر چه پیک بیشینه از شدت جذب بیشتری برخوردار باشد، احتمال انتقال الکترون افزایش خواهد یافت که بین تمام ساختارهای بررسی‌شده، کمپلکس ۵ دارای بیشترین شدت جذب در هر دو فاز بوده است.

منابع

- [1] A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. M. Iha, *Coord. Chem. Rev.* **248**, 1343 (2004).
- [2] P. Deplano, D. Espa, M. L. Mercuri, L. Pilia, A. Serpe, *Coord. Chem. Rev.* **254**, 1434 (2010).
- [3] R. Sasikumar, S. Thirumalaisamy, B. Kim, B. Hwang, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **199**, 114549 (2024).
- [4] R. Eisenberg, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **50**, 9741 (2011).
- [5] J. -B. Pluta, N. Bellec, F. Camerel, *Dyes and Pigments*, **226**, 112130 (2024).
- [6] K. Youssef, A. Vacher, T. Khruawattananawet, T. Roisnel, F. Barrière, D. Lorcy, *Dalton Trans.* **53**, 19388 (2024).
- [7] S. Samiee, S. Taghvaeian, *Spectrochim. Acta A* **198**, 150 (2018).
- [8] F. Ambrosio, N. Martsinovich, A. Troisi, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 2622 (2012).
- [9] L. Zhang, J. M. Cole, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 3427 (2015).
- [10] M. Wykes, F. Odobel, C. Adamoet, I. Ciofini, F. Labat, *J. Mol. Model.* **22**, 289 (2016).
- [11] G. G. Deogratias, N. iSeriani-T. Pogrebnyay, A. Pogrebnoi, *J. Mol. Graph.* **94**, 107480 (2020).
- [12] A. Mary, A. R. Naziruddin, *New J. Chem.* **48**, 17564 (2024).
- [13] M. J. Frisch, Gaussian 09, Revision A. 02, Gaussian Inc., Wallingford, CT (2009).
- [14] T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).
- [15] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [16] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
- [17] C. Makedonas, C. A. Mitsopoulou, F. J. Lahoz, A. I. Balana, *Inorg. Chem.* **42**, 8853 (2003).
- [18] T. M. Cocker, R. E. Bachman, *Inorg. Chem.* **40**, 1550 (2001).
- [19] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **105**, 2999 (2005).
- [20] J. A. Zuleta, M. S. Burberry, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **97**, 47 (1990).
- [21] E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parson, N. Hirata, J. R. Durrant, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **44**, 242 (2005).
- [22] W. B. Connick, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11620 (1997).
- [23] B. Zheng, R. P. Sabatini, W. F. Fu, M. S. Eum, W. W. Brennessel, L. Wang, D. W. McCamant, R. Eisenberg, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112**, E3987 (2015).
- [24] L. R. Radovic, B. Bockrath, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5917 (2005).
- [25] V. E. Kaasjager, E. Bouwman, S. Gorter, J. Reedijk, C. A. Grapperhaus, J. H. Reibenspies, J. J. Smee, M. Y. Darensbourg, A. Derecskei-Kovacs, L. M. Thomson, *Inorg. Chem.* **41**, 1837 (2002).
- [26] N. Tomar, A. Agrawal, V. S. Dhaka, P. K. Surolia, *Sol. Energy*, **207**, 59 (2020).
- [27] N. Prabavathy, S. Shalini, R. Balasundaraprabhu, D. Velauthapillai, S. Prasanna, N. Muthukumarasamy, *Int. J. Energy Res.* **41**, 1372 (2017).
- [28] C. Adamo, Le Bahers, M. Savarese, L. Wilbraham, G. García, R. Fukuda, M. Ehara, N. Rega, I. Ciofini, *Coord. Chem. Rev.* **304**, 166 (2015).
- [29] J. M. Herbert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26**, 3755 (2024).



شکل ۶. طیف جذبی محاسبه شده برای کمپلکس‌های [Pt(R,R-bpy)(mnt)] با پنج گروه متصل‌شونده مختلف در فاز حلال.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تاثیر لیگندهای بای‌پیریدین مختلف بر ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و نوری کمپلکس پلاتین(II)، [Pt(R,R-bpy)(mnt)]، با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان بررسی شد. محاسبه‌ها نشان داد که شکاف انرژی با تغییر گروه‌های متصل‌شونده بر روی لیگاند بای‌پیریدین حالتی که گروه متصل‌شونده ندارد، (R = H)، کاهش می‌یابد. همچنین، طیف الکترونی به سمت ناحیه مرئی جابه‌جا و افزایش در شدت جذب را نیز شاهد خواهیم بود. در مجموع، از بین گروه‌های متصل‌شونده مورد مطالعه (۱-۵) که تقریباً همگی دارای ویژگی الکترون کشندگی هستند، گروه‌های آلدهید (۴) و سولفونیک اسید (۵) را می‌توان به عنوان گروه متصل‌شونده مناسب برای کمپلکس [Pt(R,R-bpy)(mnt)] معرفی کرد که با اتصال به بخش لیگاند بای‌پیریدین و تغییر در ویژگی الکترونی و نوری، عملکرد این ترکیب‌ها را به عنوان حساس‌کننده در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ افزایش می‌دهند.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از دانشگاه شهید چمران اهواز به دلیل حمایت‌های مالی از این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌کنند.

*عده دار مکاتبات

نشانی: ایران، اهواز، دانشگاه چمران اهواز، دانشکده علوم. پیام نگار: s.samiee@scu.ac.ir

-
- [30] J. Chen, F. Q. Bai, J. Wang, *Dyes Pigm.* **94**, 459 (2012).
[31] D. Kharkwal, N. Sharma, S. K. Gupta, C. M. S. Negi, *Sol. Energy* **230**, 1133 (2021).
[32] X. Lu, Y. Shao, S. Wei, Z. Zhao, K. Li, C. Guo, W. Wang, M. Zhang, W. Guo, *J. Mater. Chem. C* **3**, 10129 (2015).