



پایان نامه دکتری

عنوان

بررسی ابتدا به ساکن عوامل تاثیرگذار بر بازدهی سلول‌های خورشیدی
نانوساختاری

نگارش

یاور تقی پور آذر

استاد راهنما

دکتر محمود پیامی شبستر

استاد مشاور

دکتر ناصر نفری

آبان ۱۳۹۳

صفحه فرم ارزیابی و تصویب پایان نامه- فرم تأیید اعضاء کمیته دفاع

در این صفحه فرم دفاع یا تایید و تصویب پایان نامه موسوم به فرم کمیته دفاع - موجود در پرونده آموزشی - را قراردهید.

نکته مهم:

نگارش پایان نامه باید به زبان فارسی و بر اساس آخرین نسخه دستورالعمل و راهنمای تدوین پایان نامه های دانشگاه صنعتی امیرکبیر باشد.(دستورالعمل و راهنمای حاضر)

به نام خدا

تاریخ: ۹۳/۱۰/۱۷

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب یاور تقی پورآذر متعهد می‌شوم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب تحت نظارت و راهنمایی استادید پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای بوده و به دستاوردهای دیگران که در این پژوهش از آنها استفاده شده است مطابق مقررات و روال متعارف ارجاع و در فهرست منابع و مأخذ ذکر گردیده است. این پایان نامه قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم‌سطح یا بالاتر ارائه نگردیده است.

در صورت اثبات تخلف در هر زمان، مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از درجه اعتبار ساقط بوده و دانشگاه حق پیگیری قانونی خواهد داشت.

کلیه نتایج و حقوق حاصل از این پایان نامه متعلق به پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای بوده. هرگونه استفاده از نتایج علمی و عملی، واگذاری اطلاعات به دیگران یا چاپ و تکثیر، نسخه‌برداری، ترجمه و اقتباس از این پایان نامه بدون موافقت کتبی پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای ممنوع است. نقل مطالب با ذکر مأخذ بلامانع است.

امضا

در صورت تمایل(اختیاری) این صفحات نیز اضافه شود:

- **صفحه تقدیم:** نویسنده پایان‌نامه، در صورت تمایل می‌تواند برای سپاسگزاری پایان‌نامه خود را به شخص و یا ارگان خاصی تقدیم نماید.
- **صفحه تقدیر و تشکر:** نویسنده پایان‌نامه می‌تواند مراتب امتنان خود را نسبت به استادراهنما- استادمشاور و یا دیگر افرادی که طی انجام پایان‌نامه به نحوی او را یاری و یا با او همکاری نموده‌اند ابراز دارد.

چکیده

در این پژوهش راههای ارتقای بازدهی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای با استفاده از روش‌های ابتدا به ساکن، مورد مطالعه نظری قرار گرفته است. در این مطالعه، از میان راهکارهای موجود بر روی نقش هم- جذب‌های آلی و طراحی رنگدانه‌های جدید متمرکز شده‌ایم. در این راستا ابتدا با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی، سطح نانوذرات تیتانیا به عنوان یکی از اجزای اصلی این سلول‌ها پرداخته‌ایم و سپس فصل مشترک این با مولکول‌هایی که بر آن جذب می‌شوند مورد توجه قرار گرفته است. در بخش بعدی ساختار الکترونی و پاسخ اپتیکی برخی از کمپلکس‌های فلزی روتینیوم و رنگدانه‌های آلی که در چند سال اخیر طراحی و سنتز شده‌اند، در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی وابسته به زمان مورد بررسی قرار گرفته است. یافته‌های نظری در مورد خواص اساسی این مواد در حالت‌های پایه و برانگیخته مبنای تحلیل‌های این پژوهش برای تبیین نقش مواد و مکانیسم‌های گوناگون در ارتقای بازدهی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای قرار گرفته و چشم انداز روشنی برای مهندسی مولکولی این ساختار‌ها ترسیم می‌نماید.

واژه‌های کلیدی:

سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، کمپلکس‌های فلزی روتینیوم، هم-جذب‌های آلی، نظریه‌ی تابعی چگالی، نظریه‌ی تابعی چگالی وابسته به زمان

صفحه

فهرست عناوین

| | |
|----|--|
| ۱ | فصل اول : پیش درآمد..... |
| ۳ | ۱. انواع منابع انرژی..... |
| ۳ | ۱.۱. انرژی فسیلی |
| ۳ | ۱.۱.۱. گاز طبیعی |
| ۴ | ۲. نفت |
| ۴ | ۳. زغال سنگ |
| ۵ | ۲.۱.۱. انرژی هستهای |
| ۵ | ۲.۱.۲. انرژی تجدیدپذیر |
| ۶ | ۲.۱.۲.۱. انرژی بادی |
| ۶ | ۲.۱.۲.۱.۱. انرژی آبی (انرژی هیدروالکتریک) |
| ۷ | ۲.۱.۲.۱.۱.۱. انرژی گرمایی زمین |
| ۷ | ۲.۱.۲.۲. انرژی خورشیدی |
| ۹ | ۳.۱. ادوات فتوولتاییک |
| ۱۰ | ۱.۳.۱. بازار سلولهای خورشیدی |
| ۱۱ | ۲.۳.۱. انواع سلولهای خورشیدی |
| ۱۲ | ۱.۲.۳.۱. سلولهای بر پایه بلورسیلیسیم |
| ۱۲ | ۲.۲.۳.۱. پیل خورشیدی لایه نازک |
| ۱۲ | ۳.۲.۳.۱. سلولهای خورشیدی جفت شده (مبتنی بر چند پیوندگاه) |
| ۱۳ | ۴.۲.۳.۱. سلول های خورشیدی نوظهور |
| ۱۷ | ۴.۱. مدل سازی مواد و فرایندهای ادوات فتوولتاییک آلی |
| ۱۸ | ۵.۱. اهداف و چشم انداز این پژوهش |
| ۲۰ | ۲ فصل دوم: سلول های خورشیدی رنگدانه ای |
| ۲۱ | ۱.۲. تاریخچه |
| ۲۱ | ۱.۱.۲. سلولهای فتوالکتروشیمیایی |
| ۲۴ | ۲.۲. ساختار سلول گراتزل |
| ۲۶ | ۳.۲. مکانیسم کارکرد یک سلول |
| ۲۷ | ۱.۳.۲. برانگیختگی و ترریق |
| ۲۸ | ۲.۳.۲. احیای رنگدانه اکسید شده |
| ۲۸ | ۳.۳.۲. ترابرد الکترون از طریق شبکه نانوذرات |
| ۳۱ | ۴.۳.۲. بازترکیب الکترونهای موجود در نیمرسانا با رنگدانهای اکسیدشده و اجزای الکترولیت |
| ۳۲ | ۴.۲. کارایی سلول خورشیدی رنگدانهای |
| ۳۳ | ۱.۴.۲. نور خورشید و ضربیب مهار نور |
| ۳۶ | ۲.۴.۲. ترازهای انرژی |

| | |
|-----------|---|
| ۳۷ | ۱.۲.۴.۲ ترازهای انرژی نیمرسانا..... |
| ۳۷ | ۲.۲.۴.۲ ترازهای انرژی سیستم ردوکس در محلول..... |
| ۳۷ | ۳.۲.۴.۲ ترازهای انرژی مولکولهای برانگیخته..... |
| ۳۹ | ۵.۲ ارتقای بازدهی سلولهای خورشیدی. |
| ۴۰ | ۱.۵.۲ توسعه حساسگرها..... |
| ۴۰ | ۲.۵.۱.۱ کمپلکس های فلزی Ru..... |
| ۴۵ | ۲.۱.۵.۲ رنگدانه های آلی..... |
| ۴۶ | ۲.۵.۱.۳ رنگدانههای طبیعی..... |
| ۴۷ | ۴.۱.۵.۲ بکارگیری نقاط کوانتومی به عنوان حساسگر..... |
| ۴۸ | ۲.۵.۲ توسعه فتوالکترودها..... |
| ۴۹ | ۱.۲.۵.۲ نانوذرات..... |
| ۴۹ | ۲.۲.۵.۲ ساختارهای هسته-پوستهای..... |
| ۵۰ | ۳.۲.۵.۲ ساختارهای یک بعدی..... |
| ۵۱ | ۲.۵.۲.۴ نانوساختارهای سه بعدی..... |
| ۵۳ | ۳.۵.۲ توسعه الکترولیتها..... |
| ۵۴ | ۴.۵.۲ متوقف یا کند کردن مکانیسمهای اتلاف..... |
| ۵۵ | ۱.۴.۵.۲ همساسگرها..... |
| ۵۶ | ۲.۴.۵.۲ غیرفعال سازی سطح..... |
| ۵۷ | ۳.۴.۵.۲ اثر گیراندزی نور..... |
| ۵۹ | ۳ فصل سوم محاسبات ساختار الکترونی : حالت پایه..... |
| ۶۱ | ۱.۳ تقریب بورن-اوینها یمر..... |
| ۶۲ | ۳.۲ روش هارتی-فوک..... |
| ۶۵ | ۴.۳ برهمکنش آرایشی..... |
| ۶۷ | ۴.۳ نظریه تابعی چگالی..... |
| ۶۸ | ۱.۴.۳ قضایای هوهنبرگ-کوهن..... |
| ۷۳ | ۲.۴.۳ رهیافت کوهن-شم..... |
| ۷۶ | ۵.۳ تابعی انرژی تبادلی-همبستگی..... |
| ۷۶ | ۱.۵.۳ تقریب چگالی موضعی..... |
| ۷۹ | ۲.۵.۳ تقریب شیب تعمیم یافته..... |
| ۸۱ | ۳.۵.۳ بالا رفتن از نردهای تقریبها..... |
| ۸۱ | ۱.۳.۵.۳ پله سوم: meta-GGA..... |
| ۸۲ | ۲.۳.۵.۳ تابعهای تبادلی-همبستگی هیبریدی..... |
| ۸۴ | ۶.۳ روش های حل معادلات کوهن شم..... |
| ۸۷ | ۱.۶.۳ روش امواج تخت (PWS)..... |
| ۹۰ | ۲.۶.۳ توابع جایگزینه..... |

| | | |
|----------|--------------------|---|
| ۹۷..... | ۴ فصل چهارم | محاسبات حالت برانگیخته |
| ۹۸..... | ۱.۴ | روش برهمکنش آرایشی تک-مرجعی (CIS) |
| ۱۰۱..... | ۲.۴ | روش هارتی-فوک وابسته به زمان |
| ۱۰۳..... | ۳.۴ | نظريه تابعی چگالی وابسته به زمان |
| ۱۰۳..... | ۱.۳.۴ | معادله پيوستگي و قوانين پايستگي موضعی |
| ۱۰۶..... | ۲.۳.۴ | قضيه رونگه-گروس |
| ۱۰۷..... | ۱.۲.۳.۴ | اثبات قضيه RG |
| ۱۱۰..... | ۳.۳.۴ | قضيه ون ليون |
| ۱۱۴..... | ۴.۳.۴ | انتگرال کش |
| ۱۱۵..... | ۵.۳.۴ | معادلات کوهن-شم وابسته به زمان |
| ۱۱۸..... | ۶.۳.۴ | معادلات TDDFT در رژيم خطى (LR-TDDFT) |
| ۱۲۳..... | ۵ فصل پنجم | نتایج |
| ۱۲۵..... | ۱.۵ | مطالعه خواص ساختاري و الکتروني نانوذرات اکسید تيتانيوم |
| ۱۲۶..... | ۱.۱.۵ | روش انجام محاسبات |
| ۱۲۶..... | ۲.۱.۵ | مطالعه ابتدا به ساكن سيستم بالک آناتيس |
| ۱۲۸..... | ۳.۱.۵ | مطالعه ابتدا به ساكن (۱۰۰) آناتيس: مدل تيغه متناوب |
| ۱۳۳..... | ۴.۱.۵ | مطالعه ابتدا به ساكن (۱۰۰) آناتيس - مدل خوش متناهی $(TiO_2)_{38}$ |
| ۱۳۶..... | ۲.۵ | مطالعه تاثير وجود هم-جذب های آلي: اسيد اوليک |
| ۱۳۷..... | ۱.۲.۵ | روش انجام محاسبات |
| ۱۳۸..... | ۲.۲.۵ | ساختار هندسي فصل مشترك |
| ۱۴۰..... | ۳.۲.۵ | ساختار الکتروني فصل مشترك |
| ۱۴۳..... | ۴.۲.۵ | برهمکنش اسيد اوليک با ذرات پذيرنده موجود در الکتروليت |
| ۱۴۶..... | ۳.۵ | مطالعه تاثير وجود هم-جذب های آلي: (Y1 و Y2) |
| ۱۴۸..... | ۱.۳.۵ | روش انجام محاسبات |
| ۱۵۰..... | ۲.۳.۵ | خواص تعادلي Y1 و Y2 |
| ۱۵۲..... | ۳.۳.۵ | خواص اپتيكي و J_{SC} |
| ۱۵۲..... | ۱.۳.۳.۵ | محاسبات حالت پايه |
| ۱۵۹..... | ۴.۳.۵ | برهمکنش ذرات موجود در الکتروليت با همجذبها و پتانسيل مدار باز |
| ۱۶۴..... | ۴.۵ | رنگدانههای هتروپلپتيک روتنيوم |
| ۱۶۶..... | ۱.۴.۵ | هندسه تعادلي رنگدانههای RD |
| ۱۶۷..... | ۲.۴.۵ | ساختار الکتروني و آثار حلال |
| ۱۷۱..... | ۵.4.3 | طيف جذبي و تحليل بار در حالت برانگیخته |
| ۱۷۷..... | ۴.۴.۵ | انتقال بار در برانگیختگها |
| ۱۸۰..... | ۱.۴.۵ | جذب بر روی سطح و برهمکنش بين رنگدانه های جذب شده |

۱۸۵.....پیوست الف : اثرات حلال و مدل پیوستار قطبیده

صفحه

فهرست اشکال

| | |
|---|----|
| شکل ۱-۱ سهم انواع منابع انرژی در تامین انرژی جهان (1 QUADRILLION BTU~293.071 TWh) | ۲ |
| شکل ۲-۱ نقشه جهانی تابش عمودی خورشید (HTTP://SOLARGIS.INFO) | ۹ |
| شکل ۳-۱ نمودار رشد بهره‌گیری از فناوری خورشیدی به تقسیم مناطق جغرافیایی | ۱۱ |
| شکل ۴-۱ سلول شامل سه پیوندگاه INGAP/GAAs/GE جفت شده | ۱۳ |
| شکل ۵-۱. شماتیک سلول خورشیدی رنگدانهای | ۱۴ |
| شکل ۶-۱ روند رشد بازدهی انواع مختلف سلول های خورشیدی | ۱۶ |
| شکل ۷-۱ شماتیک پیل احیایی و فتوسنتری | ۲۳ |
| شکل ۷-۲ ساختمان یک سلول خورشیدی رنگدانهای | ۲۶ |
| شکل ۸-۲ مکانیسمهای موجود در DSSC و طول عمر مربوط به هر واکنش | ۲۷ |
| شکل ۹-۲ وجوه مختلف یک خوش و تراز های سطحی در لبهها | ۳۰ |
| شکل ۱۰-۲ شماتیک انتقال بار درون شبکه نانوذرات | ۳۱ |
| شکل ۱۱-۲ شماتیک غلظت اجزای سازنده سلول | ۳۲ |
| شکل ۱۲-۲ طیف تابش و مساحت زیر نمودار بر حسب طول موج | ۳۴ |
| شکل ۱۳-۲ شار فوتونهای گسیل شده و جریان قابل استحصال | ۳۵ |
| شکل ۱۴-۲ مکان تراز های انرژی در یک سلول خورشیدی رنگدانهای | ۳۶ |
| شکل ۱۵-۲ نمایش شماتیک مکانهای نسبی تراز های فرمی یک سیستم ردوكس در حالت پایه و برانگیخته | ۳۹ |
| شکل ۱۶-۲ ساختار مولکولی چند کمپلکس فلزی شناخته شده (منظور از TBA در شکل های زیر کاتیون تترابوتیل آمونیوم میباشد). | ۴۱ |
| شکل ۱۷-۲ مقایسه طیف جنبی رنگدانه رایج N3 و رنگدانه سیاه (N749) | ۴۲ |
| شکل ۱۸-۲ مقایسه طیف جنبی رنگدانهای هترولپتیک با رنگدانه N719 | ۴۳ |
| شکل ۱۹-۲ رنگدانه هترولپتیک و مقایسه با N719 | ۴۳ |
| شکل ۲۰-۲ ساختار مولکولی رنگدانه YE05 | ۴۴ |
| شکل ۲۱-۲ ساختار شماتیک D-II-A | ۴۵ |
| شکل ۲۲-۲ ساختار رنگدانه آلی C217 | ۴۶ |
| شکل ۲۳-۲ تغییر آستانهی جذب نانوذرات به شکل تابعی از اندازه | ۴۷ |
| شکل ۲۴-۲ کند شدن فرایند بازترکیب در حضور رنگدانه | ۴۸ |
| شکل ۲۵-۲ استفاده از ساختار های یک بعدی در سلول | ۵۰ |
| شکل ۲۶-۲ انواع نانوساختار های سه بعدی A) نانو چهارپایه ها B) نانوگلها C) نانو جنگل D) نانوسیم های منشعب E) نانوسیمهای شاخک دار F) شبکه نانولولهای | ۵۱ |
| شکل ۲۷-۲ افزایش چگالی جریان در حضور نانوتودهای ZNO | ۵۲ |
| شکل ۲۸-۲ فاصله‌ی پتانسیل ردوكس انواع زوچهای ردوکس از پتانسیل اکسایش رنگدانه | ۵۴ |
| شکل ۲۹-۲ اثر غیر فعال سازی سطح بر کند کردن بازترکیب | ۵۷ |
| شکل ۳۰-۲ بررسی تاثیر ذرات پراکنده در ابعاد ۱۰۰-۳۰۰ نانومتر (سیز رنگ)، ۴۰۰ نانومتر (قرمز رنگ) بر IPCE سلول مبتنی بر N719. مرجع [۲۶] | ۵۸ |
| شکل ۳۱-۲ از راست به چپ، آرایش حالت پایه، یکبار برانگیخته، و دو بار برانگیخته | ۶۷ |

| | |
|---|-----|
| شکل ۲-۳ تقریب چگالی موضعی..... | ۷۷ |
| شکل ۳-۳ نردنان تقریبها | ۸۲ |
| شکل ۴-۳ مقایسه رفتار پتانسیلهای CAM-B3LYP و TSUNEDA (LC)، B3LYP | ۸۴ |
| شکل ۵-۳ روند حل خودسازگار معادلات کوهن-شم | ۸۵ |
| شکل ۶-۳ مقایسه رفتارتابع گانوین و اسلیتیر | ۹۲ |
| شکل ۷-۳ قطبش اوربیتال d_{xy} در اثر اضافه شدن اوربیتال | ۹۴ |
| شکل ۱-۴ نمایش ماتریس هامیلتونی در فضای دترمینانهای اسلیتیر تک-برانگیخته | ۱۰۱ |
| شکل ۲-۴ نمایش شماتیک قضیه رونگه-گروس | ۱۱۰ |
| شکل ۳-۴ قضیه ونلیوون | ۱۱۴ |
| شکل ۵-۱ یاخته چارگوشی تیتانیا در فاز ساختاری آناتیس، کرهای قرمز و نقرهای به ترتیب جهت نمایش اکسیژن و تیتانیوم بکار گرفته شده است | ۱۲۷ |
| شکل ۵-۲ چگالی حالت ها برای ساختار بالک | ۱۲۸ |
| شکل ۵-۳ ساختار تیغه آناتیس؛ کرهای بزرگ اتم های تیتانیوم و کرهای کوچک قرمز اتم های اکسیژن را نشان میدهد | ۱۲۹ |
| شکل ۵-۴ تغییرات پارامترهای ساختاری A و C به شکل تابعی از تعداد لایه ها: A ₀ و C ₀ پارامترهای مربوط به بالک میباشد | ۱۲۹ |
| شکل ۵-۵ تغییرات گاف انرژی به شکل تابعی از تعداد لایه ها، نقطه چین نشان دهنده گاف انرژی برای سیستم بالک میباشد | ۱۳۰ |
| شکل ۶-۵ مقایسه انرژی سطحی در مورد تیغه هایی با ضخامت های گوناگون | ۱۳۱ |
| شکل ۷-۵ میانگین سطحی پتانسیل الکتروستاتیک تیغه به شکل تابعی از z | ۱۳۲ |
| شکل ۸-۵ چگالی حالتها و تصویر آن بر روی اوربیتالهای اتمی مربوط به لایه های گوناگون، محدوده گاف انرژی با نوار بنفش مشخص شده است | ۱۳۳ |
| شکل ۹-۵ ساختار مولکولی خوشه $(TiO_2)_{38}$ | ۱۳۴ |
| شکل ۱۰-۵ تراز های انرژی خوشه در خلا و محیط حلال | ۱۳۵ |
| شکل ۱۱-۵ ساختار مولکولی اسید اولییک | ۱۳۷ |
| شکل ۱۲-۵ ساختار بهینه سازی شده فصل مشترک هم جذب با سطح در مدهای جذبی (A) دودنده و (B) تک دندانه | ۱۳۹ |
| شکل ۱۳-۵ اختلاف چگالی بار قبل و بعد از جذب روی سطح و مقدار بار انتقال یافته از سمت راست (اولییک) به سمت چپ (سطح)، ناحیه زرد رنگ حد فاصل آخرین اتم سطح تا اولین اتم مولکول جذب شده را نشان میدهد | ۱۴۱ |
| شکل ۱۴-۵ نمودار چگالی حالت های مربوط به فصل مشترک اولییک/اسید اولییک/سطح قبل و بعد از | ۱۴۳ |
| شکل ۱۵-۵ تصویر پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی (MEP) بر روی سطوح همچگالی اسید اولییک | ۱۴۴ |
| شکل ۱۶-۵ بر همکنش پذیرنده ها با اولییک | ۱۴۵ |
| شکل ۱۷-۵ ساختار هندسی مولکولهای Y1 و Y2 | ۱۵۱ |
| شکل ۱۸-۵ مدل ابر مولکول برای مولکولهای Y1 و Y2 | ۱۵۲ |
| شکل ۱۹-۵ سطوح همچگالی HOMO و LUMO و دوقطبی مناسب به هر تراز | ۱۵۳ |
| شکل ۲۰-۵ | ۱۵۶ |

| | |
|-----------|--|
| ۱۵۷ | شکل ۲۱-۵ طیف جذبی ۲۱ و ۲۲ در محیط حلال و خلا |
| ۱۵۸ | شکل ۲۲-۵ فرایندهای انتقال بار در دو مولکول |
| ۱۶۰ | شکل ۲۳-۵ جذب مولکولهای ۲۱ و ۲۲ بر سطح خوش تیتانیا |
| ۱۶۱ | شکل ۲۴-۵ تصویر پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی (MEP) بر روی سطوح همچگالی |
| ۱۶۲ | شکل ۲۵-۵ ساختارهای بهینه شده I_2-Y_1 ، فواصل در واحد آنگستروم |
| ۱۶۲ | شکل ۲۶-۵ ساختارهای بهینه شده I_2-Y_2 ، فواصل در واحد آنگستروم |
| ۱۶۶ | شکل ۲۷-۵ ساختار مولکولی رنگدانه های RD |
| ۱۶۸ | شکل ۲۸-۵ اوربیتال های مولکولی رنگدانه های RD |
| ۱۶۹ | شکل ۲۹-۵ دیاگرام انرژی اوربیتال های مولکولی RD5 و N3 قبل و بعد از اعمال حلال |
| ۱۷۰ | شکل ۳۰-۵ ساختار مولکولی و بردار دوقطبی مربوط به رنگدانه های RD5 و N3 . جهت بردار از سر مثبت به سمت سر منفی دو قطبی در نظر گرفته شده است. |
| ۱۷۲ | شکل ۳۱-۵ طیف جذبی مربوط به RD18 بر حسب تعداد حالت های برانگیخته مختلف |
| ۱۷۲ | شکل ۳۲-۵ ایزومر های فضایی A و B در مورد رنگدانه RD12 |
| ۱۷۳ | شکل ۳۳-۵ طیف جذبی رنگدانه های N3 و RD5 در خلا و حلال |
| ۱۷۴ | شکل ۳۴-۵ مقایسه طیف جذبی RD5، RD12، RD15 |
| ۱۷۴ | شکل ۳۵-۵ مقایسه طیف محاسبه شده به کمک TDDFT با نتایج تجربی در مورد رنگدانه RD12 |
| ۱۷۸ | شکل ۳۶-۵ بردار تفاضل دوقطبی حالت پایه و برانگیخته که بیانگر جهت انتقال بار میباشد. |
| ۱۷۹ | شکل ۳۷-۵ فرایندهای سریع و کند انتقال بار |
| ۱۸۱ | شکل ۳۸-۵ سطوح همچگالی اوربیتالهای مرزی مد 1H |
| ۱۸۲ | شکل ۳۹-۵ سطوح همچگالی اوربیتالهای مرزی مد 2H |
| ۱۸۳ | شکل ۴۰-۵ موقعیت تراز های HOMO رنگ به لبه نوار رسانش خوشی تیتانیا |

صفحه

فهرست جداول

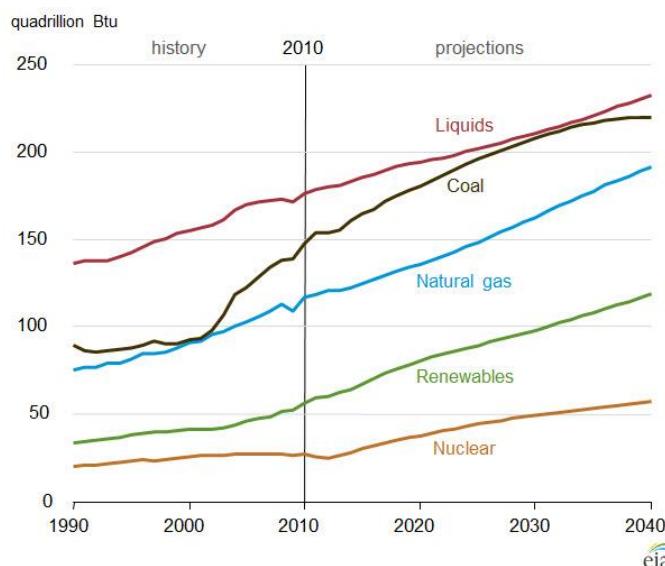
| | |
|---|-----|
| جدول ۱-۵ پارامترهای ساختاری آناتیس بالک و مقایسه با کارهای دیگران..... | ۱۲۷ |
| جدول ۲-۵ پارامترهای هندسی فصل مشترک اسید اولییک و تیتانیا، قبل و بعد از اضافه کردن مولکولهای استونیتریل | ۱۳۹ |
| جدول ۳-۵ کمترین فاصله‌ی ذرات پذیرنده از اولییک | ۱۴۵ |
| جدول ۴-۵ پارامترهای هندسی در فاز گازی و محلول..... | ۱۵۰ |
| جدول ۵-۵ تحلیل بار و دوقطبیها در حالات پایه و برانگیخته..... | ۱۵۲ |
| جدول ۶-۵ مقایسه ترازها و انرژی برانگیختگی حاصل از تابعی CAM-B3LYP و B3LYP | ۱۵۴ |
| جدول ۷-۵ پارامترهای هندسی فصل مشترک هم-جبها و خوش تیتانیا | ۱۶۰ |
| جدول ۸-۵ فوائل تعادلی (\AA) و انرژیهای پیوندی KCAL/MOL مقادیر داخل پرانتز بدون وارد کردن تصحیح BSSE به دست آمده است..... | ۱۶۳ |
| جدول ۹-۵ پارامترهای هندسی رنگدانه‌های RD در خلا و در محیط حلل..... | ۱۶۶ |
| جدول ۱۰-۵ بار جزیی توزیع شده بر روی لیگاندهای مختلف رنگدانه‌های RD و N3 | ۱۷۱ |

۱ فصل اول : پیش درآمد

امروزه، وابستگی جوامع صنعتی به سوخت های فسیلی برای بسیاری از مصارف به شکل فرایندهای رو به گسترش بوده و بسیاری از پیشرفت های اخیر بشر در زمینه های اقتصاد، آموزش، بهداشت و رفاه عمومی مرهون بهره برداری ارزان از این منابع تجدیدناپذیر می باشد. اما دور نمای رو به افول این ذخایر و همچنین پیامدهای عمیق زیست-محیطی بهره گیری پر شتاب از این منابع، بشر را در آستانه یک شوک بزرگ قرار داده به گونه ای که امروزه، مساله تامین انرژی و تهدیدهای زیست-محیطی پیش رو به عنوان یک چالش جدی و مشترک برای طیف وسیعی از محققین و دولتمردان جهان مطرح می باشد.

بنا به گزارش های پایگاه تحلیلی اطلاعات ایالات متحده آمریکا [۱]، در سال ۲۰۱۱ میانگین توان مصرفی جهانی در حدود ۱۵ تراوات بوده که انتظار دو برابر شدن این عدد تا سال ۲۰۵۰ می رود. سوال اساسی این است که عطش و تقاضای روز افزون انرژی به عنوان موتور حرکتی تمدن نوین بشری به چه شکل پاسخ داده خواهد شد؟ پاسخ واضح است: جامعه جهانی باید در فکر یافتن منابع انرژی جایگزینی باشد که نسبتاً ارزان بوده و تبعات زیست-محیطی آن نسبت به سوخت های فسیلی کمتر باشد.

منابع رایج انرژی را می توان در سه گروه اصلی منابع **فسیلی**، **هسته ای**، و **تجدد پذیر** دسته بندی نمود. بنا به گزارش پایگاه تحلیلی اطلاعات انرژی ایالات متحده، سه هم هر یک از این منابع انرژی در تامین انرژی مورد نیاز در دو دهه گذشته و چشم انداز دهه های آتی برای کل جهان به شکل زیر می باشد.



(1 quadrillion Btu~293.071 TWh) شکل ۱-۱ سهم انواع منابع انرژی در تامین انرژی جهان

در این فصل، ابتدا معرفی اجمالی بر انواع منابع انرژی، مزایا و معایب هر یک خواهیم داشت. در ادامه بر روی انرژی خورشیدی و ادوات فتوولتاییک متمرکز می‌شویم و در پایان ضمن معرفی سلول‌های خورشیدی و نسل‌های جدید آنها، اشاره‌ای به اهداف مورد نظر این پژوهش و روش‌های به کارگرفته شده خواهیم داشت.

۱.۱ انواع منابع انرژی

تنوع منابع انرژی، امکانات و محدودیت‌های مربوط به هر اقلیم و میزان آشنایی با فناوری‌های مربوط به استحصال انرژی، عوامل تعیین‌کننده در ترسیم الگوهای بهره‌برداری از انواع منابع در نقاط مختلف زمین می‌باشند. با این حال در بهره‌گیری از هر یک از این منابع، چالش‌ها و دغدغه‌های مشترکی پیش روی جوامع بشری قرار دارد که در اینجا به اختصار معرفی بر مهم‌ترین آنها خواهیم داشت.

۱.۱.۱ انرژی فسیلی

بنا به گزارش سازمان انرژی امریکا، امروزه سوخت‌های فسیلی بیش از ۸۵٪ از تمام انرژی مصرف شده در این کشور، نزدیک به دو سوم الکتریسیته و تقریباً تمامی سوخت مورد نیاز برای حمل و نقل را تامین می‌نمایند. منابع انرژی فسیلی عبارتند از:

۱.۱.۱.۱ گاز طبیعی

گاز طبیعی عمدتاً از متان و نوعاً ۲۰-۴۰٪ آن از سایر هیدروکربن‌های سنگین (بیشتر اتان) تشکیل شده است. تولید بومی و امکان بکارگیری زیر ساخت‌های موجود، گاز طبیعی را به عنوان سوخت جایگزین در صنایع حمل و نقل مطرح می‌کند. گاز طبیعی نسبت به بنزین سوختی بسیار پاک می‌باشد و آلاینده‌های کمتری را در هوا منتشر می‌کند. این گاز را می‌توان در محفظه‌ای روی و سیله نقلیه به شکل گاز طبیعی فشرده شده^۱ یا گاز طبیعی مایع شده^۲ ذخیره نمود. هر چند این گاز به عنوان پاک‌ترین سوخت فسیلی

^۱ CNG

^۲ LNG

شناخته شده است، اما همچنان آلاینده هایی چون دی اکسید کربن، دی اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن از آن آزاد می گردد. همچنین آزاد شدن مقادیر بالای متان به یک عنوان گاز گلخانه ای، عوارض جدی را در بردارد. دهه های اخیر، شاهد افزایش تکاپوی جهانی جهت استفاده از این منبع ارزان قیمت است.

۲.۱.۱.۱ نفت

نفت بدون شک شریان حیاتی اقتصاد قرن بیستم و عاملی تعیین کننده در معادلات سیاستی حاکم بر جهان در دهه های اخیر بوده است. این ماده ارز شمند که به عنوان طلای سیاه از آن یاد می شود، حدود ۳۳٪ منابع انرژی مورد استفاده در جهان را تشکیل می دهد و بسیاری از فعالیت های اقتصادی و سیاسی در دنیا، تابعی از تحولات بازار نفت می باشند. ذخایر رو به پایان نفت و آثار مخرب مشتقات آن بر کره ای خاکی همگی دلایلی هستند که امروزه بشر را ترغیب به یافتن جایگزین مناسبی برای این ماده می نماید.

۳.۱.۱.۱ زغال سنگ

زغال سنگ از سنگ های رسوبی قابل احتراق است که در لایه های سنگی به نام بستر زغال سنگ، یافت می شود. زغال سنگ عمدهاً متشکل از کربن و مقادیر متغیری از عناصر گوگرد، هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن می باشد. این ماده که دارای چگالی انرژی بالاتری نسبت به سایر سوخت های فسیلی است، ۰.۲۷٪ کل منابع انرژی جهان را تشکیل می دهد. زغال سنگ همچنین عمده ترین منبع تولید برق جهان و بزرگترین منشاء انتشار دی اکسید کربن در جو می باشد. دی اکسید کربن آزاد شده ای ناشی از مصرف زغال سنگ اندکی بیش از نفت و دوبرابر گاز طبیعی می باشد. از مزایای آن می توان وفور منابع، حمل و نقل آسان به نیروگاهها و همچنین ارزان تر بودن آن نسبت به سایر حامل های انرژی را نام برد. با این حال موانع جدی در برابر استفاده وسیع از آن وجود دارد که موارد زیر از آن جمله اند

- حفر معادن و خطرات ناشی از آن ها برای کارگران
- نرخ آلایندگی بالا و انتشار وسیع گازهای گلخانه ای که منجر به گرمایش زمین می شود
- انتشار گازهای سمی چون دی اکسید گوگرد که می تواند منجر به بارش باران های اسیدی شود
- کاهش شدید ذخایر قابل استحصال آن

۲.۱.۱ انرژی هسته‌ای

انرژی هسته‌ای در اثر واکنش‌های هسته‌ای کنترل شده و غیرانفجاری تولید می‌شود. امروزه نیروگاه‌های زیادی در جهان از واکنش‌های هسته‌ای برای تولید برق استفاده می‌کنند. در سال ۲۰۰۹، ۱۳~۱۴٪ از الکتریسیته تولید شده در جهان توسط ۴۳۶ راکتور هسته‌ای فعال تامین شده است. ایالات متحده بزرگترین مصرف‌کننده انرژی هسته‌ای در جهان است که ۱۹ درصد برق مصرفی خود را از این راه تامین می‌نماید. البته به لحاظ درصد، فرانسه با تامین ۸۱ درصد برق مورد نیاز خود از انرژی هسته‌ای در رتبه‌ی نخست قرار دارد. از مزایای این منبع انرژی می‌توان موارد زیر را ذکر کرد

- عدم انتشار گازهای گلخانه‌ای و آلودگی زیست محیطی
- تاثیر نپذیرفتن تولید انرژی از قیمت سوخت هسته‌ای
- در دسترس بودن پسمند‌های هسته‌ای که امکان مدیریت پسمند‌های سوختی را فراهم می‌آورد
- چگالی انرژی بالا

اما چالش‌های پیش رو برای این منبع به اختصار عبارتند از،

- امکان وقوع فجایع زیست محیطی همانند چرنوبیل، فوکوشیما ژاپن و یا آسیب پذیری شدید از عملیات تروریستی و حملات نظامی،
- محدودیت ذخایر رو به پایان اورانیوم،
- مشکل خنثی سازی پسمند‌های رادیو اکتیو.

۳.۱.۱ انرژی تجدیدپذیر

انرژی تجدیدپذیر به انواعی از انرژی می‌گویند که برخلاف انرژی‌های تجدیدناپذیر، منابع آنها قابلیت بازگشت مجدد را به طبیعت را دارند. در سال‌های اخیر، با توجه به کاهش شدید ذخایر فسیلی قابل استحصال، استفاده از منابع تجدیدپذیر مورد توجه جدی قرار گرفته است. بنا به داده‌های موجود در پایگاه اطلاعات انرژی ایالات متحده، حدود ۱۹٪ برق جهان از این منابع تامین می‌شود (خاطر نشان می‌دهد اطلاعات طبقه‌بندی شده‌ی منسجم و دقیق در مورد ایران در دسترس نیست). مهمترین منابع انرژی تجدیدپذیر، انرژی بادی، آبی، خورشیدی و زمین‌گرمایی می‌باشد که در ادامه، به اختصار هر یک را شرح خواهیم داد.

۱.۳.۱.۱ انرژی بادی

این انرژی را می‌توان شکل تبدیل یافته‌ای از انرژی خورشیدی انگاشت. بادها در اثر گرم شدن نایکنواخت جو توسط خورشید، ناهمواری‌های سطح زمین، و گردش زمین به وجود می‌آیند. الگوی وزش باد توسط مقادیر آب و پوشش گیاهی مناطق گوناگون سطح زمین تعديل می‌شود. انرژی ناشی از شارش باد را می‌توان با روش‌های گوناگون، از جمله قراردادن توربین‌های بادی در مسیر وزش باد مهار نمود. در این روش معمولاً توربین‌های بادی ابتدا انرژی جنبشی موجود در باد را تبدیل به انرژی مکانیکی می‌کنند و سپس این انرژی مکانیکی می‌تواند مصارف گوناگونی چون آسیاب غلات، پمپ آب و یا تولید الکتریسیته داشته باشد. با توجه به استفاده روزافزون از این نوع انرژی، به پاره‌ای از مزايا و معایب احتمالی آن می‌پردازیم. از مزايا از انرژی بادی می‌توان به کم هزینه بودن، دسترسی بومی و تکنولوژی نسبتاً ساده مورد نیاز اشاره نمود. اما جدی ترین چالش بر سر راه استفاده از اين منبع، پیدا کردن مناطقی است که شدت وزش باد در آنجا جهت راه‌اندازی تاسیسات مقرر به صرفه باشد. با توجه به دوری چنین مناطقی از شهرها، نیاز به احداث خطوط انتقال جهت رساندن برق به مقصد، صرفه اقت صادی استفاده از انرژی بادی را با تردید مواجه می‌سازد.

۲.۳.۱.۱ انرژی آبی (انرژی هیدروالکتریک)

بکارگیری آب جهت تامین انرژی ماشین آلات یا تامین برق می‌باشد. آب به شکل دائم چرخه وسیع جهانی را می‌پیماید، از سطح دریاها و اقیانوس‌ها تبخیر می‌شود، ابرها را تشکیل می‌دهد و به شکل باران و برف فرومی‌بارد و آنگاه باز به درون دریاها جریان می‌یابد. انرژی این چرخه آب، که توسط خورشید تامین می‌شود، را می‌توان برای تولید برق یا کارهای مکانیکی همچون آسیاب غلات مهار کرد. با توجه به چرخه بی‌پایان آب این نوع انرژی را می‌توان انرژی تجدیدپذیر قلمداد کرد. تاسیسات انرژی آبی در ایالات متحده می‌تواند برق مورد نیاز برای ۲۸ میلیون خانوار را توسط الکتریسیته تامین نماید که معادل با مصرف ۵۰۰ میلیون بشکه نفت در سال می‌باشد. کل ظرفیت تاسیسات آبی ایالات متحده حدود ۹۵۰۰ مگاوات می‌باشد. اخیراً محققین در حال کار بر روی توربین‌های پیشرفته‌ای می‌باشند که علاوه بر بیشینه سازی عملکرد، آثار محیطی کمتری داشته باشند. نیروگاه‌های آبی بر خلاف نیروگاه‌هایی که سوخت‌های فسیلی (همانند گاز طبیعی یا زغال سنگ) می‌سوزانند هوا را آلوده نمی‌کنند، انرژی آبی منبع بومی بوده و در داخل کشور تولید می‌شود، انرژی

آبی منبع تجدید پذیر بوده و معمولاً بسته به اقلیم‌های مختلف به اندازه‌ی نیاز موجود است و تنها به کنترل آب از طریق سد نیاز دارد. معمولاً سدها علاوه بر تولید برق پاک، مزایای جانبی متنوعی دارند که از آن جمله می‌توان به ایجاد فضاهای گردشگری و تفریحی، پرورش آبزیان و ... اشاره نمود. اما در کنار تمام این مزايا، باید معایي چون اخلال در جريان طبيعی آب و رسوبات، اخلال در مهاجرت ماهی‌ها و آبزیان، فجائع طبيعی احتمالي در صورت صدمه دیدن مخازن عظيم آب و تغيير در اقلیم را نيز در نظر گرفت.

۳.۳.۱.۱ انرژي گرمایي زمين

اين انرژي يك انرژي پاک و پايدار است. منابع انرژي گرمایي معمولاً از طریق سنگ‌های گرم موجود در اعماق کم زمین و جريان‌های زيرزمیني تامين می شوند. امروزه در برخی مناطق سرد سير، از لوله‌کشی آب‌های گرم زيرزمیني زير معاابر برای گرم کردن و جلوگيري از یخزدگي استفاده می شود. در اين زمينه تا سيساتي جهت تزويق آب به سطح سنگ‌های لایه‌های زيرین زمین و سپس جمع کردن آن‌ها انجام می شود که اين طرح‌ها نيازمند فناوري‌های پيشيرفتة در زمينه‌های شناخت لايدها و حفاری می باشد. از مزاياي اين منبع به عدم انتشار گاز‌های گلخانه‌ای و رايگان بودن منابع آن می‌توان اشاره کرد. البته مناطق مستعد برای دسترسی به اين نوع انرژي محدود بوده و امكان خروج گازها و کانی‌های خطرناک از چالش‌های پيش رو می‌باشد. مهم‌ترین شکل انرژي‌های تجدیدپذير انرژي خورشیدی است که به شكل مجزا در بخش بعد مورد بررسی قرار می‌گيرد.

۲.۱ انرژي خورشیدی

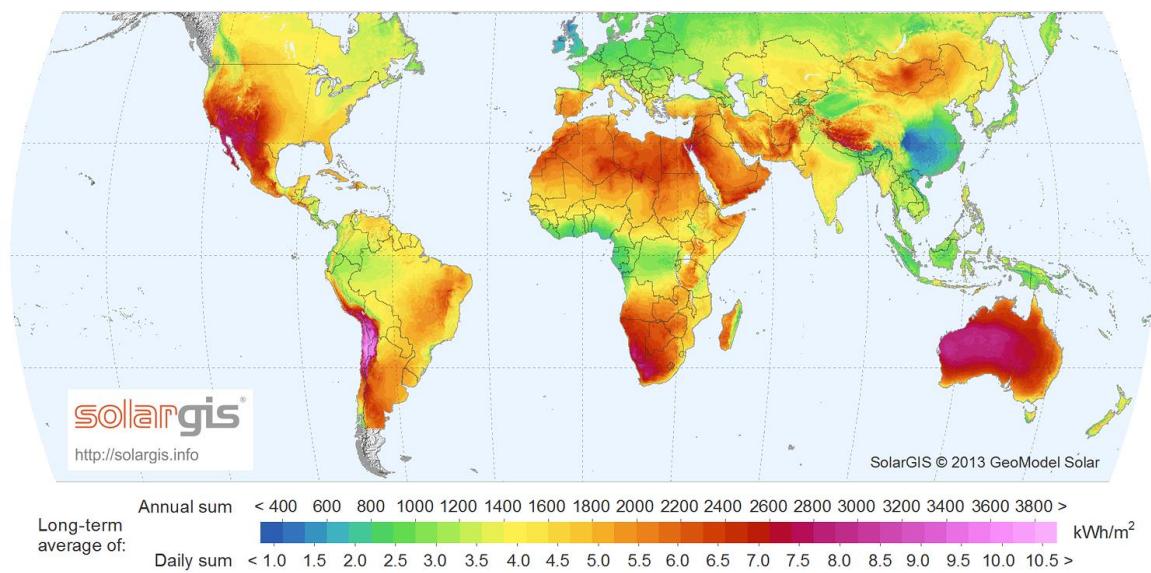
استفاده از نور و گرمایي که مستقيماً از خورشید به ما می‌رسد از دوران باستان مورد توجه بشر بوده است. هر چند انرژي‌های باد و آب و زیست توده همگی اشكال ثانويه انرژي خورشیدی محسوب می‌شوند، اما در تقسيم‌بندی‌های رايچ، منظور از انرژي خورشیدی استفاده مستقيم و بلاواسطه از نورتابشی خورشید است. خورشید به طور پيوسته 18000 TW به زمین انرژي گسیل می‌کند که از اين مقدار 50000 TW آن مستقيماً به فضا بازتاب می‌شود و 82000 TW آن توسط زمین جذب و به صورت حرارت بازتابش می‌شود. از اين مقدار حدود 36000 TW در خشکي‌ها جذب می‌شود. حال اگر تنها نقاط مسکونی و با

دسترسی مناسب را برای نصب سلول‌ها در نظر بگیریم، انرژی دریافتی در حدود 600 TW خواهد بود. تبدیل موثر تنها یکدهم از این توان تابشی می‌تواند پاسخگوی نیاز جهانی به انرژی در دهه‌های آینده باشد [۲]. مزایای موجود در برنامه‌های تولید انرژی از خورشید را می‌توان به شرح زیر بیان نمود

- افزایش امنیت انرژی از طریق تولید محلی و بومی آن که باعث رشد اقتصادی می‌شود
- امکان ذخیره منابع فسیلی و استفاده از منابع نفتی در صنایع پیشرفته
- افزایش کیفیت هوا، بالاخص در مناطق پر جمعیت
- کاهش انتشار دی اکسید کربن.

مهمترین ویژگی انرژی خورشیدی آن است که این انرژی در اکثر مناطق به شکل رایگان در دسترس بوده و با استفاده از آن می‌توان انرژی الکتریکی مورد نیاز تجهیزات حتی در مکان‌های دور از دسترس، مانند قمرهای مصنوعی و آزمایشگاه‌های فضایی را تامین نمود. چگونگی توزیع شدت تابش خورشید در نقاط مختلف زمین در شکل ۲-۱ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل دیده می‌شود کشور ما، ایران به لحاظ ساعت تابش خورشید و شدت آن، از مناطق بسیار مستعد جهان جهت بهره‌گیری از این منبع سرشار و رایگان انرژی است و بهره‌گیری موثق از این استعداد علاوه بر تامین محلی انرژی پاک در بسیاری از نقاط دورافتاده کشور، جلوی مصرف سوخت‌های فسیلی در نیروگاه‌های حرارتی را (که امروزه سهم عمده‌ای از برق مصرفی کشور را تولید می‌کنند) گرفته و راه را برای تبدیل کسر بالایی از مواد نفتی به فرآوردهای ارزشمند پالایشگاهی هموار سازد.

با نگاهی به محیط پیرامون خود می‌توان سازوکارهای متنوعی جهت استفاده از انرژی خورشیدی به اشکال مختلف را مشاهده نمود که نیازمند فناوری‌های چندان پیچیده و مدرن نمی‌باشند. ساخت گلخانه‌های شیشه‌ای جهت گیراندازی طول موج‌های بلند نور، آبگرمکن‌ها و ڈصفیه‌گرهای خورشیدی همگی نمونه‌هایی از کاربردهای ساده انرژی خورشیدی در کشاورزی، بهداشت و عمران می‌باشد. ما در این پژوهش عمدتاً بر روی تبدیل این نوع از انرژی به انرژی الکتریکی متوجه خواهیم بود. ادواتی که جهت تبدیل مسـتقیم انرژی خورشیدی به انرژی الکتریکی بکارگرفته می‌شوند، معروف به ادوات فتوولتاییک هستند که در بخش بعد به معرفی آنها خواهیم پرداخت.



شکل ۲-۱ نقشه جهانی تابش عمودی خورشید (<http://solargis.info>)

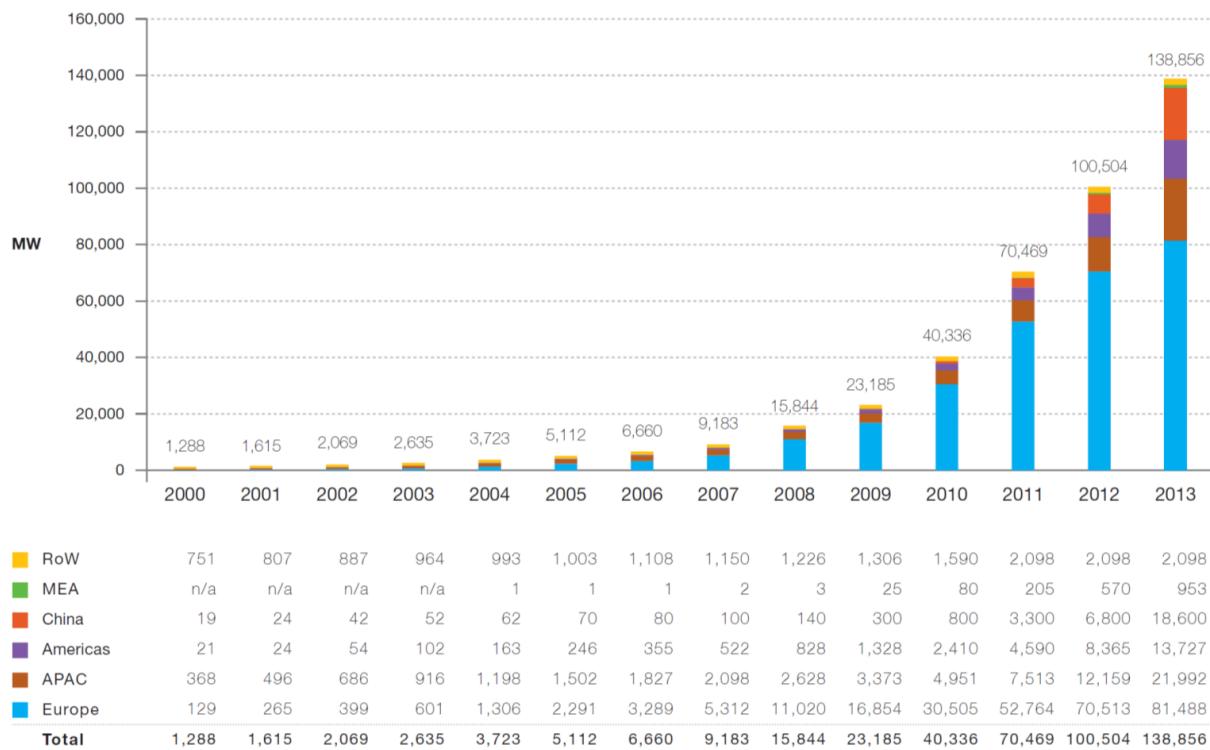
۳.۱ ادوات فتوولتاییک

یک سلول خورشیدی (یا سلول فتوولتاییک)، مبدلی است که در اثر پدیده فتوولتاییک، انرژی تابشی خورشید را مستقیماً به الکتریسیته تبدیل می‌کند. مجموعه‌ای از این سلول‌ها، که ماجولهای خورشیدی را تشکیل می‌دهند و برای به دام انداختن انرژی نور خورشید بکار می‌روند، را پانل‌های خورشیدی می‌نامند. اولین سلول فتوولتاییک در سال ۱۸۸۳ توسط چارلز فریتز ساخته شد. برای این کار او از ماده نیمرسانای سلنیوم، که توسط یک لایه نازک طلا پوشش یافته بود استفاده نمود. این سلول دارای بازدهی تبدیل ۱٪ بود. اولین نمونه از آنچه امروزه به عنوان سلول خورشیدی از آن یاد می‌شود در سال ۱۹۵۴ در آزمایشگاه‌های بل تولید شد [۳]. از آنجا که قیمت الکتریسیته تولیدی توسط سلول فتوولتایی در سال‌های نخست تولید آن بسیار بالا بود (حدود ۲۵۰ دلار به ازای یک وات توان الکتریکی)، تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسته تنها در سطح تحقیقاتی مطرح شد و بکارگیری آن در مقیاس بالا جهت تولید انرژی الکتریکی چندان جدی گرفته نشد. اما پیشنهاد استفاده از این سلول‌ها جهت تامین انرژی مورد نیاز ماهواره Vanguard I (چهارمین قمر مصنوعی دور زمین ۱۹۵۸) بار دیگر این سلول‌ها را در کانون توجهات قرار داد. در ابتدا قرار بود از باطری برای تامین الکتریسیته مورد نیاز ماهواره استفاده شود که

این امر باعث می شد که عمر ماهواره ها کم باشد ولی با استفاده از سلولهای خورشیدی این مشکل برطرف گردید که این امر منجر به تمدید مدت ماموریت این ماهواره ها گشت [۴].

۱.۳.۱ بازار سلول های خورشیدی

بالا رفتن قیمت جهانی انواع سوخت های فسیلی و پایین آمدن هزینه تولید سلول های خورشیدی، روایی بکارگیری و سیع این شکل از انرژی را تحقق بخشیده است. بر اساس اطلاعات منتشر شده در گزارش موسسه صنعت فتوولتاوی اروپا، ظرفیت نصب شده این خانواده از سلول ها از ۱۵ گیگاوات در سال ۲۰۰۹ (حدود ۰/۰٪ از توان جهانی مصرف انرژی) به ۱۴۰ گیگاوات (نزدیک به یک درصد توان جهانی مصرف انرژی) ارتقا یافته است [۵]. در شکل ۳-۱ نمودار رشد بهره گیری از این فناوری در بازه های سال های ۲۰۰۰ تا ۲۰۱۳ به تفکیک مناطق جغرافیایی (آمریکا، یورو، چین، آسیا-اقیانوسیه و خاورمیانه) آمده است که از این میان اروپا بالاترین سهم استفاده و توسعه این سلول ها را به خود اختصاص می دهد در حالیکه منطقه خاورمیانه علیرغم استعداد بالای جغرافیایی جهت بهره گیری از این انرژی، پایین ترین سهم را دارد.



شکل ۱-۳ نمودار رشد بهره گیری از فناوری خورشیدی به تفکیک مناطق جغرافیایی

هزینه سرمایه گذاری در این صنعت از حدود $W_p/\$/W_p$ ۷۵ در دهه هفتاد میلادی به حدود $1\$/W_p$ در سال ۲۰۱۴ کاهش یافته و عملاً امکان رقابت با سایر منابع انرژی را ممکن ساخته است (W_p ، بیشترین توان اندازه گیری شده برای یک ماجول در شرایط استاندارد است). همچنین رشد فناوری های مربوط به تولید به همراه ظهور نسل جدید این سلولها نقش مهمی در کاهش هزینه ها و توجیه اقتصادی استفاده از این فناوری داشته است. در بخش بعدی به مرور نسل های مختلف این سلول ها می پردازیم.

۲.۳.۱ انواع سلول های خورشیدی

هر چند استفاده از نیمرساناهای جامد آلاییده نوع n و p سنگ بنای توسعه فناوری های مرتبط با فتوولتاییک محسوب می شود، اما در سالهای اخیر امکان بکارگیری ساختارهای آلی، سلولهای فتوالکتروشیمیایی و مواد نانوساختاری سهم بزرگی از تحقیقات این زمینه را به خود تخصیص داده است. انواع سلول های خورشیدی بکارگرفته شده تا امروز را می توان در گروه های زیر دسته بندی نمود [۳].

۱.۲.۳.۱ سلولهای بر پایه بلورسیلیسیم

این گروه از پیل‌ها که مو سوم به نسل اول سلول‌های خورشیدی می‌باشد، شامل تک بلورها و مولتی بلورهای سیلیسیم بوده و در صد بالایی از بازار پیل‌های خورشیدی را در اختیار دارند. در این دسته از سلول‌ها قرصهای سیلیسیم جهت ایجاد یک پیوندگاه p-n بکار گرفته می‌شود و با توجه به اینکه حاملین اقلیت مسئول ایجاد جریان موثر هستند، تراپرد موثر بار در آنها در گرو تخلیص بسیار بالای سیلیسیم است که طی فرایندهایی همچون ذوب منطقه‌ای یا فرایند چخ‌السکی حاصل می‌شود^[۶]. علیرغم بازدهی نسبتاً بالایی این رده هزینه بالای تولید آنها و دشواری‌های فرآوری سیلیسیم بسیار خالص مورد نیاز این نسل، انگیزه قوی برای گذار به نسل‌های بعدی است^[۷, ۸].

۲.۲.۳.۱ پیل خورشیدی لایه نازک

در این نوع از سلول‌های خورشیدی (موسوم به نسل دوم)، بکارگیری لایه‌های نازک در گام نخست ماده مصرفی ساخت پیل و در نتیجه هزینه‌های ساخت را به شکل چشمگیری کاهش می‌دهد و نوعاً سطح مقطع هر واحد از سلول از 100 cm^2 ~ 1 m^2 به افزایش می‌دهد. بازدهی در این نوع معمولاً کاهش می‌یابد و هدف در این نوع پیل ارتقا تا حد بازدهی پیل‌های نسل اول می‌باشد. مواد رایج در ساختار لایه‌های نازک CdTe^۱، CIGS^۲ و سیلیسیم به شکل آمورف (a-Si:H) و میکروکریستالی می‌باشد که در میان a-Si و CIGS دارای گاف مستقیم است. در میان این دسته از سلول‌ها CIGS دارای بالاترین بازدهی در میان لایه‌های نازک است^[۷]. سمی و کمیاب بودن برخی از مواد بکار گرفته شده و هزینه نسبتاً بالای تولید را می‌توان به عنوان موانع اصلی تجاری سازی این خانواده از سلول‌ها برشمود.

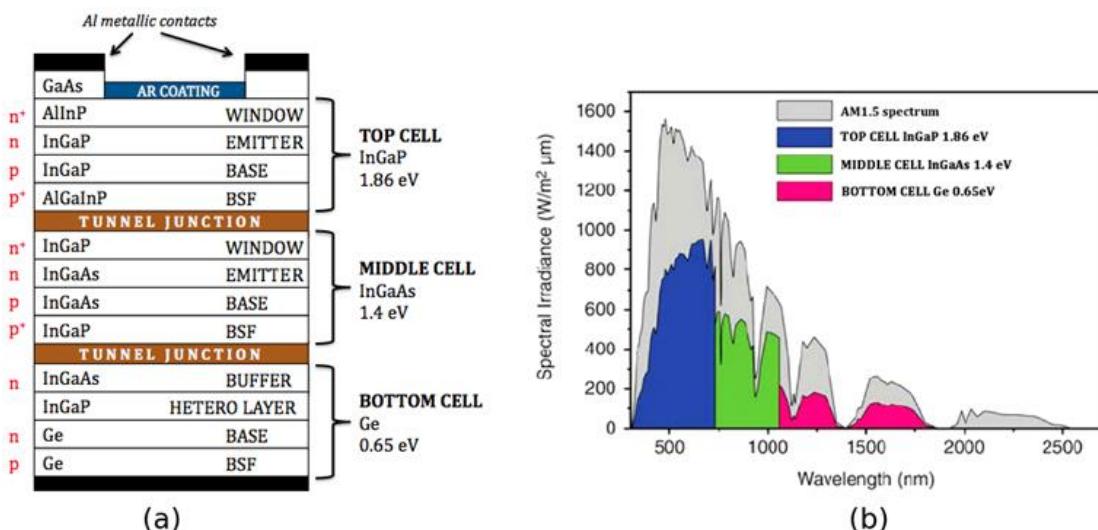
۳.۲.۳.۱ سلول‌های خورشیدی جفت شده^۳ (مبتنی بر چند پیوندگاه)

در این ساختار مجموعه‌ای از پیل‌های تک پیوندگاهی به ترتیب گاف انرژی (E_g) از بالا به پایین مرتب شده است. بالاترین سلول فوتون‌های پر انرژی را جذب می‌کند و فوتون‌های کم انرژی‌تر را عبور می‌دهد

¹ Copper-Indium Gallium selenide

²Tandem

که در پیل های پایین تر با گاف انرژی کوچکتر جذب می شوند. این امر امکان جذب سهم بیشتری از طیف را فراهم می آورد. بکار گیری این خانواده از سلول ها اخیرا بازدهی را تا ۴۴٪ ارتقا داده است [۷، ۸].



شکل ۴-۱ سلول شامل سه پیوندگاه InGaP/GaAs/Ge جفت شده

علیرغم بازدهی بالای این سلول ها، مشکلات تکنیکی جفت کردن سلول ها به ترتیب فوق، و همچنین مشکلات مربوط به لایه های نازک محدودیت هایی در بالا بردن کارایی ایجاد می کنند.

۴.۲.۳.۱ سلول های خورشیدی نوظهور

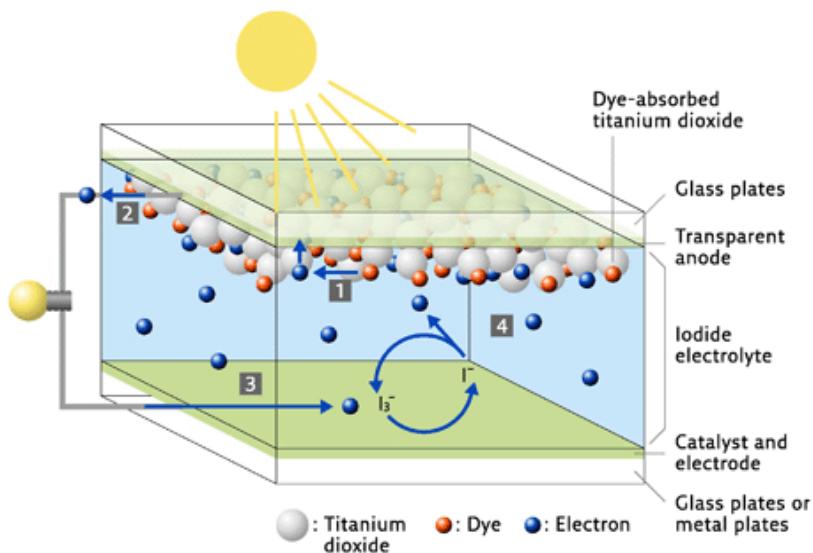
این نسل شامل سلولهایی است که در دو دهه ای اخیر ابداع شده و تحقیقات وسیعی بر روی افزایش بازدهی آنها در حال انجام است. از مهمترین سلول های این گروه می توان به سلولهای خورشیدی رنگدانه ای، سلولهای خورشیدی آلی و سلولهای مبتنی بر پرووسکایت اشاره کرد. تا اوایل دهه نود ساختار غالب سلول خورشیدی مبتنی بر جامدات غیرآلی بود و محدود تلاش های صورت گرفته جهت بکار گیری فرایندهای الکترو شیمیایی با شکست مواجه شده بود. سلول های خورشیدی رنگ حساس^۱ (رنگدانه ای) که در سال ۱۹۹۱ توسط گراتزل^۲ در اسستیتو تکنولوژی فدرال سوئیس طراحی و ساخته شد [۹]، انقلابی در فناوری فتوولتایک بوجود آورد و استفاده از مواد آلی و سلولهای فتوالکترو شیمیایی

^۱ Dye sensitized solar cells (DSSC)

^۲ Gratzel

حاوی الکتروولیت های مایع را در این حوزه از فناوری مطرح نمود. ساختار شماتیک یک سلول خورشیدی رنگدانه ای در شکل ۱-۵ نشان داده شده است.

یک DSSC از دو الکترود آند و کاتد تشکیل یافته است. الکترود آند، ترمینال منفی سلول خورشیدی می باشد و بر روی آن شبکه ای پیوسته از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) بهم فشرده متصل می باشد. این ذرات توسط لایه ای از مولکولهای رنگی که نور مرئی را جذب می کنند، حساس می شوند. مساحت سطح موثری که این شبکه متخلف ایجاد می کند حدود هزار برابر مساحت سطح تخت می باشد که امکان جذب تعداد زیادی از حساسگرها را بر روی آنها فراهم می آورد.

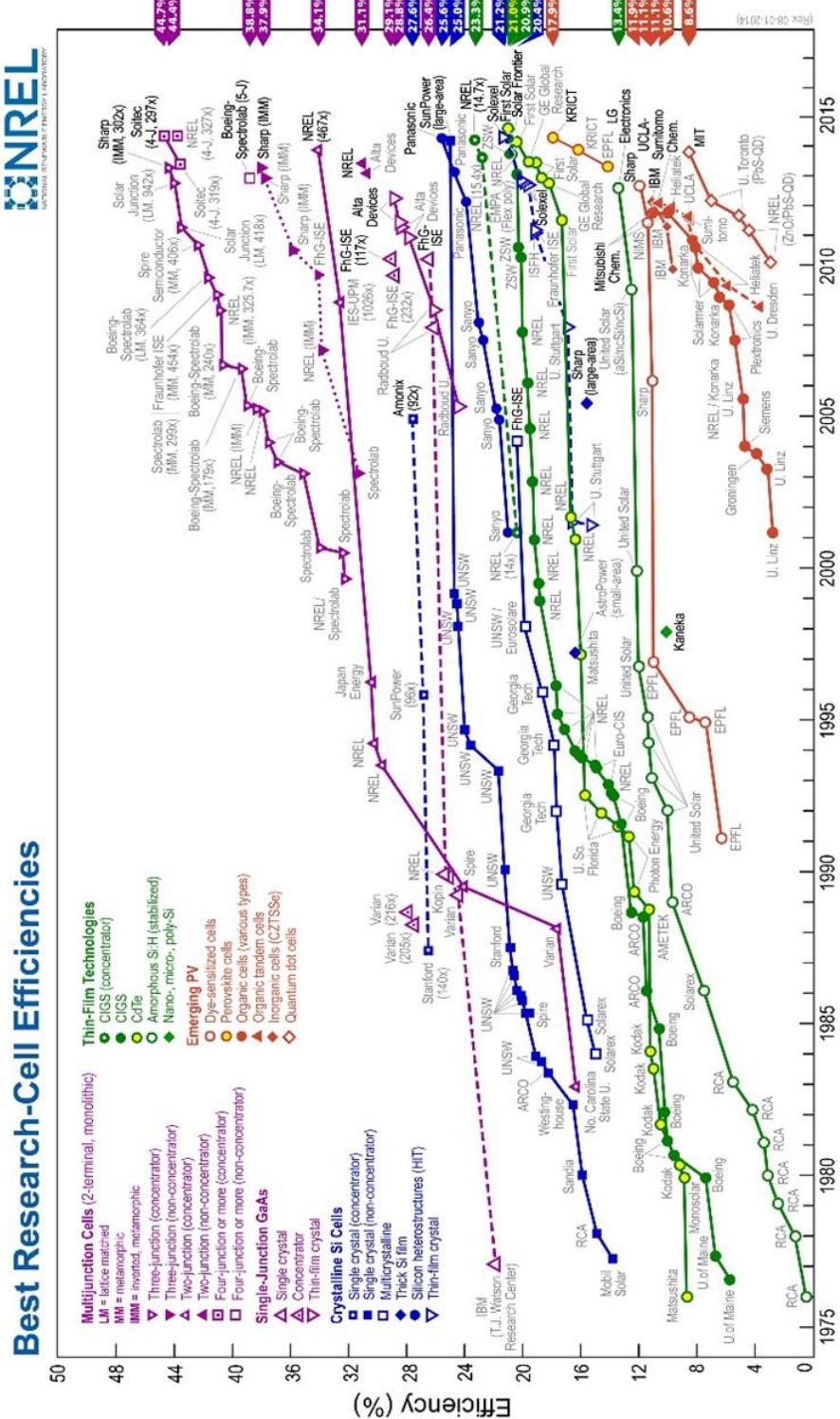


شکل ۱-۵. شماتیک سلول خورشیدی رنگدانه ای

وقتی این سلول در معرض تابش خورشید قرار بگیرد مولکول رنگ برانگیخته شده، الکترونی به درون نیمرسانا تزریق می کند و رنگدانه ای اکسید شده تو سطح یونهای الکتروولیت احیا می شوند. الکترون تزریق شده از طریق یک مدار خارجی به سمت الکترود دیگر رفته و در سطح کاتد زوج ردوكس را احیا می کند (زوج ردوكس به مجموعه ذرهی الکترون دهنده و شکل اکسید شدهی آن اطلاق می شود). فضای بین دو الکترود تو سطح الکتروولیت پر شده است که تراپرد یونی از میان محلول و بسته بودن مدار را ممکن می سازد [۱۰]. وجه تمایز این سلول ها با سلول های خورشیدی رایج آن است که در آنها فرایندهای تولید و تراپرد بار در دو محیط متفاوت (یعنی حسا سگر و شبکه نانوذرات نیمرسانا) رخ می دهد که این امر قید انتخاب ماده ای که همزمان خواص تراپردی و اپتیکی خاصی داشته باشد را حذف می نماید. با توجه به

اینکه در این رساله بر روی این خانواده از سلول های خورشیدی متمرکز هستیم، ساختمان، و مکانیسم و همچنین راه های ارتقای بازدهی این خانواده از سلول ها را در بخش بعد به تفصیل بررسی خواهیم نمود.

در شکل ۶-۱ روند رشد بازدهی انواع مختلف سلول های خورشیدی نشان داده شده است.



شکل ۶-۱ روند رشد بازدهی انواع مختلف سلول های خورشیدی

۴.۱ مدل سازی مواد و فرایندهای ادوات فتوولتاییک آلی

از زمان ابداع سلولهای خورشیدی رنگدانه‌ای، بکارگیری روش‌های محاسباتی مبتنی بر حل مساله بس‌ذره‌ای، جهت طراحی و پیشنهاد مواد جدید، مهندسی خواص آنها و همچنین توضیح مکانیسم‌های صورت گرفته در این سلول‌ها نقش مهمی داشته است. عموماً، یک رهیافت محاسباتی مناسب و کامل به مساله ادوات فتوولتایی هیبریدی، شامل بررسی دقیق خواص این مواد به شکل منفرد و همچنین برهم‌کنشی می‌باشد.

اطلاعات اساسی که در مورد اجزای منفرد مورد نیاز است به شرح زیر می‌باشد:

- ۱) ساختار هندسی و الکترونی حساسگر، طیف جذبی آن و تاثیر محیط بر خواص اپتیکی آن
- ۲) مدلی برای نانو ذره نیمرسانا و تخمین لبه نوار رسانش و چگالی حالت‌های آن
- ۳) پتانسیل اکسایش حاملین حفره‌ها

این اطلاعات پایه‌ی معلومات ما در طراحی و پیشنهاد مواد جدید خواهند بود و بر سی طیف و سیعی از ایده‌ها و پیشنهادات جدید در گرو انجام سریع و دقیق محاسبات فوق می‌باشد. گام بعدی بکارگیری مدل‌های عملیاتی جهت بررسی خواص فصل مشترک‌های شامل حساسگر-نیمرسانا و نیمرسانا- محلول الکترولیت می‌باشد.

- ۱) تعیین ساختار فصل مشترک و مدهای جذب حساسگر بر سطح نیمرسانا
- ۲) ماهیت ترازهای برانگیخته حساسگر و موقعیت آنها نسبت به نوار رسانش نیمرسانا
- ۳) جهت‌گیری ترازهای انرژی در حالت برانگیخته نسبت به نیمرسانا

نظریه تابعی چگالی (DFT)^۱ و توسعه وابسته به زمان^۲ آن (TDDFT) بستر مناسبی جهت انجام محاسبات مربوط به بسیاری از خواص مواد در شکل منفرد و در برهم‌کنش با یکدیگر ایجاد می‌نماید. امروزه TDDFT به عنوان یک ابزاری کارا در تحلیل طیف جذبی و بررسی ماهیت حالت‌های برانگیخته شناخته شده است و مطالعه تاثیر مهندسی ساختار مولکولی و عوامل محیطی بر طیف جذبی رنگدانه‌ها

¹ Density functional theory

² Time dependent DFT

در چارچوب این نظریه ممکن گشته است. از سوی دیگر رهیافت کار-پارینلو^۱ به عنوان یک رهیافت دینامیک مولکولی بر پایه DFT امکان جستجوی کمینه های انرژی و بررسی دینامیک این سیستم ها تحت تاثیر دما را فراهم می کند. هرچند روش های فوق در توصیف دقیق سیستم های پیچیده مورد بحث با برخی محدودیت های جدی روبرو هستند، با اینحال تا به امروز نتایج کیفی و کمی محاسبات انجام شده بر پایه این روش ها نقش مهم و بی بدیلی در توضیح مکانیسم های درون سلول، ساختار شیمیابی اجزا و ارتباط آنها با بازدهی سلول داشته است [۱۱-۱۳].

۵.۱ اهداف و چشم انداز این پژوهش

در این پژوهش، با استفاده از انواع روش های ابتدا به ساکن^۲ به بررسی ساختار الکترونی نانوذرات TiO_2 و نقش حساسگر و هم جذب^۳ (هم حساسگر^۴) ها در ارتقای بازدهی سلول های رنگدانه ای می پردازیم.

با توجه به اینکه نانوذرات TiO_2 نقش یک داربست را برای نشاندن رنگدانه ها بازی می کنند و ترا برد بار از طریق این شبکه انجام می شود، در گام نخست به بررسی ساختار الکترونی این نانوذرات و بررسی تاثیر جذب رنگ، مولکول حلal یا یونهای موجود در حلal بر روی سطح آنها می پردازیم. برای انجام اینکار از مدل های تیغه نامتناهی و خوش محدود بهره می گیریم. محا سبات برای هر دو مدل در چارچوب نظریه تابعی چگالی انجام می شود. این بررسی نشان می دهد لبه نوار رسانش به عنوان یک عامل مهم، متاثر از مولکول یا یونهای جذب شده بر روی آن است.

در گام بعدی، با استفاده از نظریه تابعی چگالی و نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان ساختار الکترونی و پاسخ اپتیکی سه خانواده از رنگدانه های هتروپلپتیک روتینیوم، موسوم به رنگدانه های RD، خواهیم

¹ Car-Parrinello

² Ab-initio methods

³ Coadsorbent

⁴ Cossensitizer

پرداخت. در این بررسی، اثر وجود حلال بر طیف جذبی، چگونگی توزیع بار پس از برانگیختگی این رنگدانه‌ها، ارتباط آن با تزریق موثر بار به درون نیمرسانا و بازدهی سلول مورد بحث قرار می‌گیرد.

در ادامه به مطالعه نقش هم-جذب های آلی در ممانعت از انجام فرایند بازترکیب الکترون‌های درون نیمرسانا با اجزای پذیرنده درون محلول الکتروولیت می‌پردازیم. بدین منظور تاثیر افزودن مولکول‌های اسید اولییک به درون این ساختارها شبیه سازی شده و نتایج محاسباتی را برای توضیح تغییرات مشاهده شده تجربی بکار خواهیم بست. نتایج بررسی ما نشان می‌دهد این هم-جذب آلی علاوه بر کند کردن بازترکیب، با تضعیف برهم‌کنش بین ید و رنگ، نقش مهمی در تصحیح طیف جذبی رنگدانه‌ها بازی می‌کند.

در پایان به امکان استفاده همزمان از هم‌جذب‌ها به عنوان هم‌حساسگر در راستای تصحیح طیف IPCE پرداخته و ساختارهای آلی مولکول‌های Y1 و Y2 که تو صیف خواهیم کرد، را که اخیراً به همین منظور طراحی شده اند را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. نتایج به دست آمده دلیل بازدهی بالاتر سیستم شامل Y1 را تو ضیح داده و همچنین نقش گروه‌های مختلف مولکولی در افزایش یا کاهش نرخ بازترکیب را تو ضیح می‌دهد.

۲ فصل دوم: سلول های خورشیدی رنگدانه ای

شناخت دقیق ساختار سلول خورشیدی و مکانیسم هایی که در آن رخ می دهد، از ملزمومات توسعه و ارتقای بازدهی آن می باشد. در این فصل ابتدا به تاریخچه و ساختار سلول های خورشیدی رنگدانه ای پرداخته و مکانیسم های کارکردی سلول را مرور خواهیم کرد. سپس به ارتباط بین مشخصات اجزای سازنده سلول و بازدهی آن خواهیم پرداخت. در پایان با در نظر گرفتن مواد سازنده و بررسی مکانیسم های حاکم بر سلول، به بررسی رهیافت هایی می پردازیم که می تواند منجر به ارتقای بازدهی این سلول ها شود.

۱.۲ تاریخچه

از زمان کشف پدیده فتوالکتریک توسط الکساندر ادموند بکرل در سال ۱۸۳۹ میلادی، ایده هی تبدیل انرژی خورشیدی به سایر اشکال انرژی همانند انرژی الکتریکی یا شیمیایی (استخراج هیدروژن)، توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود معطوف داشته است. همانگونه که در فصل قبل اشاره شد، بکارگیری پیل های الکتریکی جامد که شکل ساده آنها یک پیوندگاه $p-n$ می باشد، بالاترین سهم تحقیقات در این زمینه را به خود اختصاص داده و بیش از ۹۰٪ انرژی خورشیدی تولید شده در دنیا (تا اوایل سال ۲۰۰۰ میلادی) از این نوع پیل ها به دست آمده است. معذلك، بروز مشکلاتی چون کمیاب بودن برخی عناصر بکار رفته در این ساختارها و نیاز به رشد ساختارهای بلوری ایده اآل و همچنین هزینه های هنگفت خالص سازی، محققین را بر آن داشت که به دنبال یافتن مواد جدید با کارایی بالاتر و هزینه هی کمتر باشد. بکارگیری مواد آلی و انواع پلیمرها و همچنین توجه جدی به پیل های الکتروشیمیایی حاصل این نوع تلاش ها می باشد.

۱.۱.۲ سلول های فتوالکتروشیمیایی

پیل های فتوالکتروشیمیایی، رده ای از پیل های الکتروشیمیایی هستند که از انرژی خورشیدی به عنوان نیرو محركه ای واکنش های الکتروشیمیایی بهره می گيرند و مشابه با پیل های الکتروشیمیایی اجزای اصلی

سازنده آنها دو الکترود منفی و مثبت و همچنین الکتروولیتی جهت ترا برد یون از الکترود به پادالکترود^۱ می باشد. تا قبل از دهه نود میلادی عمدۀ تحقیقات مربوط به سلول های فتوالکتروشیمیایی بر روی دو رده ازین سلول ها متمرکز بود که نتیجه کار کرد یکی از آنها تولید جریان الکتریکی و دیگری تولید سوخت از طریق آزادسازی هیدروژن بود. شما این دو سلول در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.

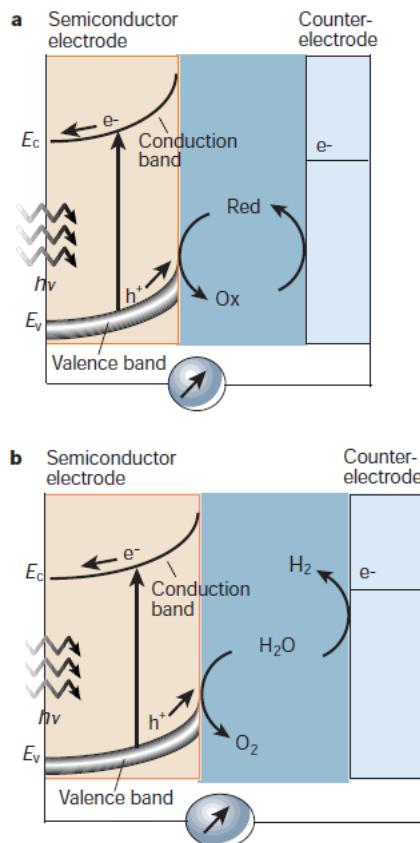
نوع نخست (a) پیل احیاگر^۲ نامیده می شود، که در آن فوتون های با انرژی بیش از گاف فتوالکترود زوج های الکترون-حفره ای ایجاد می نمایند که توسط میدان الکتریکی موجود در لایه بار فضایی (مشابه با پیوند گاه نیمرسانا) از هم جدا می شوند. در نیمرسانای نوع ۱، الکترون ها از درون نیمرسانا به مدار خارجی هدایت می شوند در حالیکه حفره های با بار مثبت به سطح آمده و زوج ردوکس را اکسید می نمایند. شکل اکسید شده زوج ردوکس طی فرایند پخش از درون محلول الکتروولیت به سمت پادالکترود هدایت شده و در آنجا با دریافت الکترونی که مدار خارجی سلول را می پیماید، احیا می شود. تکرار این چرخه باعث ایجاد جریان پایدار الکتروولیتی می شود در حالیکه ترکیب شیمیایی سلول دچار تغییر نمی شود.

در نوع دوم شکل (۱-۲-b) که به پیل های فتوسنتزی^۳ معروف می باشد با کار کرد مشابهی مواجهیم به جز اینکه در این نوع سلول ها دو سیستم کاهش-اکسایش در درون الکتروولیت وجود دارد که یکی از آنها واکنش در سطح نیمرسانا با حفره ها، و دیگری واکنش با الکترون های ورودی به پیل در الکترود دوم می باشد. به عنوان مثال، آب در سطح فتوآند اکسید شده و اکسیژن تولید می نماید و در الکترود دیگر آب احیا شده و تولید هیدروژن می نماید. نتیجه کلی فرایندی تجزیه آب تو سطح نور خور شید و تولید هیدروژن همراه با تغییر غلظت اجزای سلول می باشد و عموماً خروجی جریان الکتریکی به طور موثر صفر است. به عبارت دیگر، در این نوع سلول ها انرژی خورشیدی به جای انرژی الکتریکی تبدیل به انرژی شیمیایی می شود [۱۴].

¹ Counter-Electrode

² Regenerative cells

³ Photosynthetic cells



شکل ۱-۲ شماتیک پیل احیایی و فتوسنترزی

در پیل‌های الکتروشیمیایی نوع نخست که جهت ایجاد جریان به کار گرفته می‌شود، جفت الکترون-حفره از طریق برانگیختن الکترون به نوار رسانش ایجاد می‌شود و بدیهی است برای آنکه سهم بیشتری از طیف تابشی جذب نیمرسانا شود، می‌بایست از نیمرساناهای با گاف کوچک‌تر استفاده شود. اما نیمرساناهای با گاف کوچک عمدتاً در تماس با الکتروولیت و در معرض تابش با خوردگی مواجه می‌شوند. بنابراین ناگزیر باید از نیمرساناهایی که در برابر خوردگی مقاومت نشان داده و پایداری بالایی دارند استفاده شود [۱۰]. متأسفانه در این نیمرساناهای با دلیل گاف نسبتاً بزرگی که دارند، در صد کمی از فوتون‌ها را جذب می‌نمایند و تنها فوتون‌های پر انرژی جذب می‌شوند و در نهایت می‌توان گفت پایدار ساختن پیل به بهای پایین آمدن شدید بازدهی تمام می‌شود. حل این مساله توسط گراتزل در اوایل دهه نود میلادی منجر به پیدایش سلول‌های رنگ-حساس خورشیدی گردید [۹]. راه حل او برای از پیش رو برداشتن این مساله، جدا سازی فرایندهای جذب و انتقال بار با استفاده از مولکول‌های آلی به عنوان حساسگر الکتروود بود. به این ترتیب که با بکارگیری پوششی از رنگدانه‌ها برای جذب نور در گستره وسیعی از طیف، این رنگدانه‌ها

ضعف نیمرساناهای اکسیدی در جذب فوتون‌های ناحیه مرئی را جبران کرده و با جذب فوتون در حالت برانگیخته قرار می‌گیرد و در این حالت الکترون خود را به نیمرسانا می‌دهد. خاطرزشان می‌شود، ایده‌ی او لیه‌حساس کردن الکترود در پیلهای فتوالکتروشیمیایی از سالها قبل مطرح بود، اما جذب تعداد کمی از رنگدانه‌ها بر روی لایه‌های نازک نیمرسانا باعث ایجاد جریان ضعیفی می‌گردید و توفیق عملی را در پی نداشت. آنچه کار گراتزل را از تلاش‌های قبلی متمایز ساخت، استفاده از شبکه متخللی از نانوذرات نیمرسانا، به جای لایه نازک فشرده نیمرسانا بود که امکان جذب بالای مولکول‌های رنگ را فراهم ساخته و بازدهی این سلول‌ها به شکل چشمگیری افزایش داد. بنابراین می‌توان پیلهای رنگ-حساس خورشیدی را در خانواده پیلهای فتوالکتروشیمیایی^۱ (PEC) دسته‌بندی نمود با این تفاوت که نور به جای آنکه در نیمرسانا جذب شود، بیشتر در رنگدانه (حساسگر)‌ای که روی یک نیمرسانا با گاف بزرگ نشانده شده، جذب می‌شود.

همانگونه که اشاره شد، در پیلهای گراتزل دو فرایند ایجاد و ترابرد بار در محیط‌های متفاوت رخ می‌دهد و از این نظر قید رایج سلول‌های خورشیدی، یعنی انتخاب ماده‌ای که همزمان دارای خواص اپتیکی و ترابردی ویژه‌ای باشد، حذف شده است. بنابراین در انتخاب جاذب اپتیکی و ماده بستره آن که ترابرد را انجام می‌دهد آزادی عمل و استقلال نسی خواهیم داشت. همچنین در این پیلهای، بر خلاف پیلهای رایج، حاملین اقلیت نقشی در ایجاد جریان نداشت و نیازی به بالا بودن درجه‌ی خلوص نیمرسانا وجود ندارد^[۱۴]. با این مقدمه، در بخش‌های بعدی نگاهی دقیق‌تر به ساختمان و مکانیسم تولید جریان در یک سلول رنگدانه‌ای خواهیم داشت.

۲.۲ ساختار سلول گراتزل

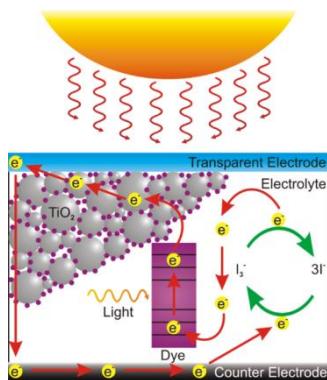
این سلول‌ها شامل سه جزء اصلی الکترود، حساسگر و الکتروولیت می‌باشند. الکترودی که در بالای سلول قرار می‌گیرد و جذب نور در آن رخ می‌دهد را فتوالکترود گویند. فتوالکترود شامل یک لایه نازک شفاف رسانا (TCF)^۲ است که می‌تواند از جنس ماده آلی یا معدنی باشد. در شکل غیرآلی معمولاً از یک لایه

¹ Photoelectrochemical Cells – PECs

² Transparent Conducting Film

اکسیدی رسانا شفاف (TCO)^۱ استفاده می شود که در طرح گراتزل این لایه شفاف از دی اکسید قلع آلایید با فلوراید ($\text{SnO}_2:\text{F}$) ساخته شده است. در ساختار پیل های رنگدانه ای معمولاً به یک لایه متخلخل TiO_2 با ضخامت ۵ تا ۲۰ میکرومتر نیاز داریم که آن را روی بستره رسانا لایه نشانی می کنیم برای لایه نشانی معمولاً از دو گونه متفاوت از نانوذرات معلق TiO_2 با قطر ۱۰ تا ۸۰ نانومتر در حلali چون آب یا اسید سیتریک استفاده می شود. با پاشیدن یک مخلوط غلیظ روی بستره و سپس گرمادهی در دمای ۴۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد، یک شبکه نانوبولوری از نانوذرات TiO_2 به وجود می آید. وجود این شبکه امکان سوق الکترون به الکترود را فراهم می نماید. لایه متخلخل تشکیل شده شفاف بوده و به دلیل گاف بزرگ نواری تنها کسر کوچکی از فوتون های تابشی را در ناحیه فرابینفس دریافت می کند. این لایه در محلول حاوی رنگدانه ها غوطه ور می شود. پس از خیساندن فیلم در محلول رنگ، یک لایه نازک از رنگ روی سطح TiO_2 باقی می ماند که با سطح پیوند کووالانسی دارد. مولکول های رنگ کاملاً کوچک می باشند (از مرتبه نانومتری)، در حالی که به منظور جذب مقدار مناسبی از نور دریافتی باید لایه ای نسبتاً ضخیم از مولکول های رنگ ساخته شود که دارای ضخامتی بیش از اندازه خود مولکول ها باشد. برای رفع این مشکل، نانوبولور متخلخل به عنوان یک داربست برای نگهداری تعداد زیادی از مولکول های رنگ در یک آرایه سه بعدی عمل نموده و باعث می شود که تعداد مولکول های رنگ به طور موثر برای هر سطحی از پیل افزایش یابد. در طراحی های موجود، این داربست توسط مواد نیمه هادی ساخته می شود که همزمان وظیفه ترابرد الکترون را نیز به عهده دارند. سپس یک صفحه جداگانه، از طریق پخش کردن الکتروولیت روی یک صفحه رسانا (نوعاً فلز پلاتین)، ساخته می شود و آنگاه دو صفحه کاملاً به هم چسبانده شده و برای جلوگیری از نشت الکتروولیت آب بندی می شوند. موضوع نشت الکتروولیت یکی از معضلات این نوع سلول ها می باشد.

^۱ Transparent Conducting Oxide

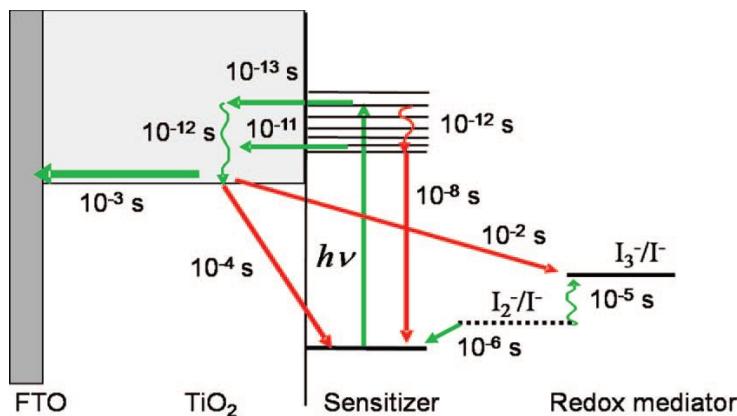


شکل ۲-۲ ساختمان یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای

فاصله بین دو الکترود که در حدود $40 \mu\text{m}$ است با یک الکترولیت مایع یا جامد پر می شود [۲]. ساخت این پیلهای با توجه به مواد بکار رفته در آن، بسیار ساده‌تر از سایر انواع پیلهای خورشیدی می‌باشد.

۳.۲ مکانیسم کارکرد یک سلول

یک تصویر ساده از اصول کارکرد سلول خورشیدی رنگدانه‌ای در شکل ۳-۲ آمده است. در این شکل بردارهای سبز رنگ (به سمت چپ یا بالا) بیانگر واکنش‌ها و تراپردهای مطلوب الکترون هستند در حالیکه بردارهای قرمز رنگ (به سمت راست یا پایین) بیانگر فرایندهای نامطلوب می‌باشند. وجود طول عمرهای متفاوت فرآیند نهایی مطلوب را پدید می‌آورد. در این بخش به تک تک این فرایندها و واکنش‌ها به شکل مجزا خواهیم پرداخت.



شکل ۳-۲ مکانیسم های موجود در DSSC و طول عمر مربوط به هر واکنش

۱.۳.۲ برانگیختگی و تزریق

نور خورشید از طریق سطح شفاف ($\text{SnO}_2:\text{F}$) وارد پیل می شود، و به رنگدانه های موجود در سطح نانوذرات TiO_2 برخورد می کند. فوتون هایی که انرژی کافی دارند توسط رنگ جذب شده و به طور آنی رنگ را برانگیخته می نمایند. طول عمر حالت برانگیخته حدود ۲۰ الی ۱۰۰ نانو ثانیه است و بنابراین تزریق باید در زمان کوتاه تری انجام شود. از آنجا که تزریق الکترون دارای مولفه های فمتو ثانیه و پیکو ثانیه می باشد، واکنش در جهتی پیش می رود که تزریق موثر بار داشته باشیم.



تعداد فوتون هایی با طول موج کمتر از ۸۰۰ نانومتر که در هر ثانیه به یک سانتی متر مربع (متر مربع) از سطح تابیده می شوند، در حدود $10^{17} \times 10^{12} = 10^{29}$ (۱۴-۲) می باشد (ر.ک. ۱-۱)، که مقایسه این عدد با پوشش موثر رنگدانه ها در هر سانتی متر مربع، $1/2 \times 10^{17} \text{ dye/cm}^2 = 10^{17} \text{ nmol/cm}^2$ نشان می دهد که هر رنگدانه به طور میانگین در هر ثانیه حدود یک فوتون دریافت می کند. همچنین با توجه به پوشش رنگدانه N719 (۰/۵~۰/۴ مولکول بر نانومتر مربع) می توان گفت که بر هر نانوذره به قطر ۱۸ نانومتر حدود ۶۰۰ مولکول رنگ می نشینند و بنابراین شار تزریق الکترون به درون هر ذره حدود 600 s^{-1} می باشد [۱۵].

۲.۳.۲ احیای رنگدانه اکسید شده

مولکول رنگ در مرحله برانگیختگی و تزریق الکترون از دست می‌دهد و اگر این الکترون جایگزین نشود مولکول تجزیه خواهد شد. رنگدانه اکسید شده، الکترون را از یونهای I^- موجود در الکتروولیت دریافت می‌کند و احیا می‌شود. حاصل فرایند احیای رنگ و اکسید شدن ید تشکیل یونهای I_3^- می‌باشد. در مورد مراحل انجام واکنش مذکور تاکنون چندین تئوری متفاوت ارائه شده [۱۶] که نتیجه نهایی همگی احیای رنگ به شکل کلی زیر است.



مقایسه زمان انتظار جهت برانگیختگی، که حدود یک ثانیه است، با زمان مورد نیاز برای احیای یک رنگدانه، که از مرتبه 10^{-5} ثانیه می‌باشد، نشان می‌دهد که در هر لحظه تنها کمتر از یک صدهزارم رنگدانه‌ها در حالت اکسید شده هستند. به عبارت دیگر، در هر لحظه، تنها بر روی یکی از 150 نانوذره‌ی موجود رنگدانه‌ای در حالت اکسیدی می‌توان یافت.

یون های I_3^- حاصل از اکسیدا سیون ید به واسطه پخش مکانیکی به سمت الکترود روپرتو می‌رود که در آنجا الکترود فلزی الکترون‌ها را پس از عبور از مدار خارجی به پیل وارد می‌کند و I^- الکترون از دست رفته را باز می‌یابد و احیا می‌شود و مجددا الکترون‌ها توسط الکتروولیت به مولکول‌های رنگ منتقل می‌شوند. به این ترتیب بدون اینکه تغییر شیمیایی عمده‌ای رخ دهد، انرژی دریافتی از خورشید تو سط پیل به الکتریسیته تبدیل می‌شود. فرایندهای فوق و زمان لازم برای هر یک از آنها در شکل ۳-۲ آمده است.

۳.۳.۲ ترابرد الکترون از طریق شبکه نانوذرات

یکی از پیچیده‌ترین پدیده‌های مشاهده شده در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای، ترابرد موثر بار در شبکه متخلخل نانوذرات است. مکانیسم دقیق این ترابرد تا به امروز محل بحث می‌باشد، چراکه این شبکه نانوذرات تفاوت‌های اساسی با همتای فشرده خود دارد که به نظر می‌رسد فرایند رسانش در این شبکه را با مشکل مواجه کند، از جمله این تفاوت‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- رسانش ذاتی و ضریب تحرک پذیری^۱ این شبکه نانوذرات بسیار پایین است
- اندازه کوچک این ذرات اجازه شکل گیری میدان الکتریکی (گرادیان موثر) را نمی دهد.
- با توجه به نفوذ الکتروولیت به درون منافذ این شبکه، مرز موثر بین فازها بسیار بزرگ می باشد.

مجموعه این عوامل، ترابرد از طریق فرایند سوق را نامحتمل ساخته و امکان ترابرد از طریق فرایند پخش را مطرح می سازد. ضرایب پخش موثر^۲ (D_{eff}) در شرایط گوناگون برای این لایه های متخلخل در حدود $10^{-8} \sim 10^{-4} cm^2 s^{-1}$ گزارش شده که چندین مرتبه از مقادیر متناظر برای فیلم های بلوری فشرده تیتانیا کوچکتر می باشد . این امر بیانگر وجود مراکز گیراندازی^۳ الکترون با چگالی بالا در این نانوذرات می باشد. بیسکرت^۴ و همکاران ترازهای الکترونی موجود در این نانوذرات را به صورت زیر در سه گروه دسته بندی نمودند [۱۷] :

- ترازهای نوار رسانش (ترازهای ناجایگزیده) که مسؤول ترابرد موثر بار در نانوذرات می باشند
- ترازهای گیرانداز^۵ بالک، ترازهای جایگزیده الکترونی هستند که الکترون ها را از نوار رسانش به دام می اندازند و به نوار رسانش پس می دهند
- ترازهای گیرانداز سطحی، ترازهای جایگزیده در سطح نانوذرات که الکترون های در حال ترابرد نوار رسانش را به دام انداخته و به نوار رسانش یا ذرات پذیرنده الکترون موجود در الکتروولیت پس می دهند.

¹ Mobility

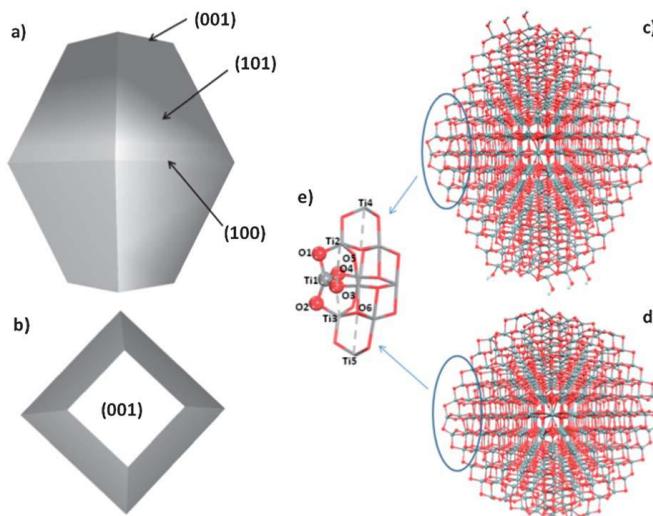
² Effective diffusion coefficient

³ Trapping

⁴ Bisquert

⁵ Trap states

دی آنجلیس^۱ و همکاران نشان دادند که، ترازهای گیرانداز حتی در غیاب هرگونه دررفتگی^۲ و تهیجای^۳ بلوری در لبهای سطوح خوشی استیوکیومتریک نیز دیده می شوند [۱۸]. به عبارت دیگر فارغ از خلوص این نانوساختارها، ترازهای گیرانداز خصیصهی ذاتی این نانوذرات بوده و بتاباین می توان گفت در هر لحظه دو جمعیت مجازی الکترونی درون فیلم متخلخل تیتانیا موجود است، جمعیت الکترونی درون نوار رسانش که کمتر از ۱۰٪ جمعیت کل است و جمعیت الکترونی درون دامها که بیش از ۹۰٪ را تشکیل می دهد [۱۵]. (شکل ۴-۲)



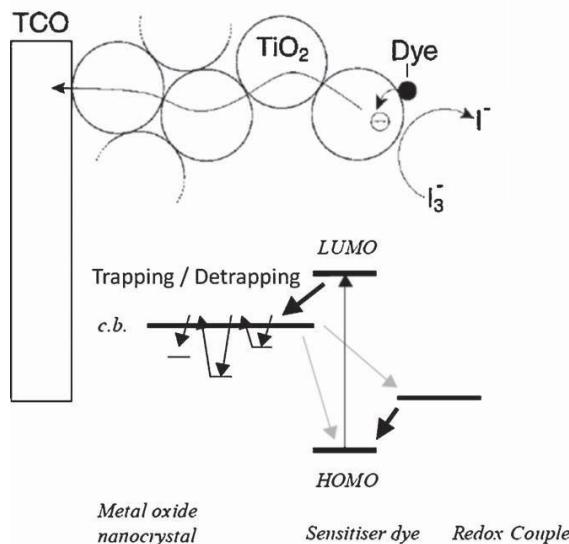
شکل ۴-۲ وجوده مختلف یک خوش و ترازهای سطحی در لبهها

با توجه به اینکه ترازهای گیرانداز بالک معمولاً الکترون‌های صید شده را تنها به نوار رسانش پس می‌دهند. می‌توان گفت فرایند رسانش الکtron در این شبکه از نانوذرات یک توالی از جهش‌های الکترون می‌باشد. نمایش شماتیک این انتقال بار در اثر جهش‌های متوالی در شکل ۵-۲ آمده است.

¹ De Angelis

² Dislocation

³ Vacancy



شکل ۵-۲ شماتیک انتقال بار درون شبکه نانوذرات

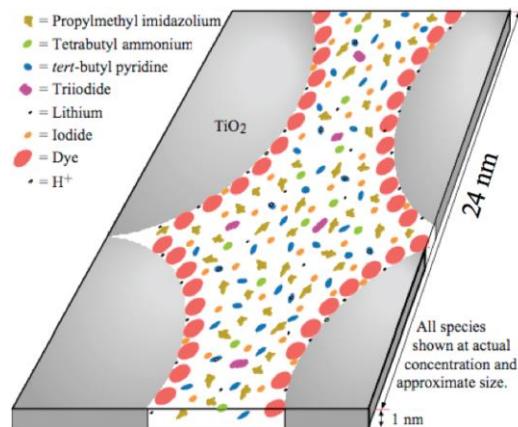
۴.۳.۲ باز ترکیب الکترون های موجود در نیمرسانا با رنگدانه های اکسید شده و اجزای الکترولیت

در طول مدت زمان ترا برد نسبتا کند الکترون ها در داخل شبکه نانوذرات، فاصله آنها از فصل مشترک نیمرسانا-الکترولیت کمتر از چند نانومتر بوده و همواره احتمال وقوع باز ترکیب الکtron با ذرات پذیرنده ای داخل الکترولیت و همچنین با رنگدانه های اکسید شده وجود دارد. با توجه به غلظت پایین رنگدانه های اکسید شده، باز ترکیب از این کanal ناچیز بوده و عموما باز ترکیب الکترون ها با ذرات الکترولیت سهم عمدت را دارا می باشد [۲]. باز ترکیب الکترون های داخل نیمرسانا با پذیرنده های داخل الکترولیت عمدتا تو سط اندازه گیری پا سخ پتاز سیل مدار باز^۱ سیستم مطالعه می گردد. ثابت زمانی چنین آزمایشاتی به عنوان زمان باز ترکیب نام برده می شود و با τ_R نشان می دهند.

در پایان برای بحث در مورد سینتیک سلول خورشیدی رنگدانه ای، علاوه بر طول عمر مربوط به هر واکنش، داشتن یک تخمین اولیه از غلظت مواد سازنده سلول ضروری می نماید. یک نمایش نزدیک به واقعیت از این غلظت ها در برشی به ضخامت یک نانومتر از یکی از منافذ (تخلخل) موجود در شبکه

^۱ Transient response of open circuit potential

نانوذرات در شکل ۶-۲ نمایش داده شده است که در آن از مولکول های حلال، که حدود ۸۰٪ از حجم محلول الکتروولیت را تشکیل می دهند صرف نظر شده است. به عبارتی در مدل واقعی تر می بایست فضای خالی (رنگ سفید) شکل را توسط مولکول های حلال پر کنیم.



شکل ۶-۲ شماتیک غلظت اجزای سازنده سلول

۴.۲ کارایی سلول خورشیدی رنگدانه ای

م مشابه با آنچه در مورد پیلهای رایج داشتیم کارایی پیل خورشیدی را می توان به صورت نسبت توان بهینه پیل به توان تابش تعریف نمود:

$$\eta = \frac{I_{\max} V_{\max}}{I_s} = \frac{I_{sc} V_{oc} ff}{I_s}, \quad ff = \frac{I_{\max} V_{\max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (3-2)$$

که در روابط فوق، I_s توان تابشی است که از خورشید به پیل می رسد و ff عامل پرکندگی برای پیل است که در طراحی خوب یک پیل باید مقداری نزدیک به یک داشته باشد. در یک سلول خورشیدی رنگدانه ای جریان مدار کوتاه تو سط قابلیت سلول در تبدیل فوتون های ورودی به جریان تعیین می گردد، در حالیکه پتانسل مدار باز توسط فاصله ترازهای ردکس و سطح فرمی تعیین می شود. بنابراین در دو بخش بعد به بررسی این دو عامل خواهیم پرداخت.

۱.۴.۲ نور خورشید و ضریب مهار نور

از آنجا که پاسخ پیل به تمام طول موج ها یکسان نمی باشد، کارایی تبدیل فوتون فرودی به جریان^۱ (IPCE) در یک طول موج معین عاملی مهم در تعیین بازدهی یک پیل می باشد و توسط رابطه زیر بیان می شود.

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda)\phi_{inj}\eta_{coll} \quad (4-2)$$

در رابطه بالا LHE کارایی مهار نور^۲، ϕ_{inj} بهره کوانتومی تزریق الکترون^۳ و η_{coll} کارایی گردآوری الکترون های تزریق شده می باشد. رابطه بین IPCE و جریان مدار کوتاه به شکل زیر است.

$$J_{sc} = \int eIPCE(\lambda)I_s(\lambda)d\lambda \quad (5-2)$$

که در آن $I_s(\lambda)$ توان تابشی در واحد سطح، به ازای طول موج معین می باشد. نور خورشید در گسترهای وسیعی از طول موج ها، از فرابنفش تا فروسرخ، به زمین می تابد که پیک این تابش در محدوده مرئی قرار می گیرد. شکل کلی طیف تابشی نور خورشید، مشابه با تابش جسم سیاه در دمای ۵۷۶۰ درجه سلسیوس است، هرچند که به دلیل تاثیرات اتمسفر همواری آن را ندارد. در این طیف، نور فرابنفش توسط لایه ای اوزون و قسمت هایی از محدوده فروسرخ توسط بخار آب و دی اکسید کربن موجود در جو فیلتر می شوند.

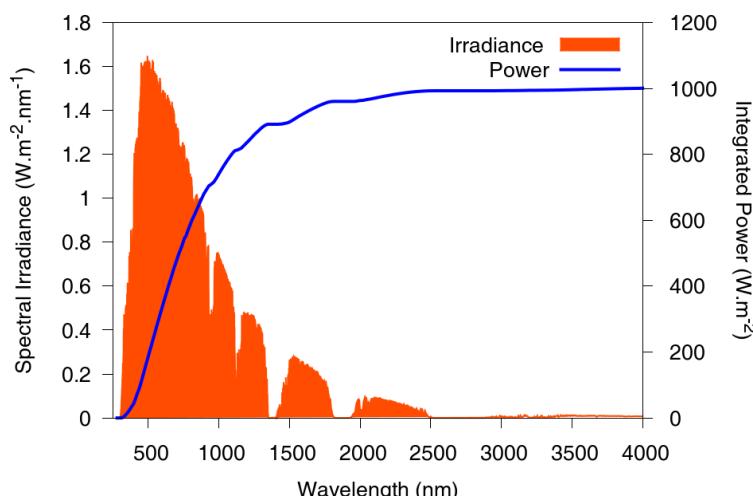
یک عامل مهم دیگر در تعیین شدت نور دریافت شده در سطح زمین، موقعیت جغرافیایی محل می باشد. مسافتی که نور در هر نقطه از زمین در جو می پیماید متفاوت از نقاط دیگر است و بدیهی است در نقاطی از زمین که خورشید در میانه روز دقیقاً بالای سر قرار گیرد (نزدیک خط استوا)، کمترین مسافت ممکن را می پیماید. ضریب AM برای هر نقطه از سطح زمین به صورت نسبت مسافت پیموده شده واقعی به این مقدار کمینه تعریف می گردد که تقریباً برابر است با $AM = 1 / \cos\varphi$ که زاویه φ میزان انحراف پرتو تابش خورشید در میانه روز از خط عمود بر سطح در آن نقطه است. علاوه بر موقعیت جغرافیایی بر

¹ Incident photon to current efficiency

²Light harvesting efficiency

³ Quantum yield of electron injectioin

روی کره زمین، عوامل جوی، همچون فشار و رطوبت هوای هر منطقه از عوامل تاثیر گذار بر نور تابشی بر روی زمین می باشد. برای مقایسه و ثبت رکوردهای جدید بازدهی سلول های خورشیدی، به یک طیف شدت تابش استاندارد نیاز می باشد. امروزه طیف استاندارد ASTM G173 جهت آزمون بازدهی ادوات و مقایسه آنها استفاده می شود. این طیف به گونه ای بهنجار شده که انتگرال زیر نمودار (یعنی مجموع توان تمامی طول موج ها) مقدار 1000 W m^{-2} را به دست می دهد. اطلاعات مربوط به این طیف از پژوهش موسوم به آزمایشگاه ملی انرژی های تجدیدپذیر آمریکا (NREL) به دست آمده است. شکل ۷-۲ SMARTS در آزمایشگاه ملی انرژی های تجدیدپذیر آمریکا (NREL) به دست آمده است. شکل ۷-۲ طیف تابشی و انتگرال آن از طول موج های بلند تا کوتاه را نشان می دهد.



شکل ۷-۲ طیف تابش و مساحت زیر نمودار بر حسب طول موج

همانگونه که از شکل فوق بر می آید حدود ۸۰٪ انرژی تابشی خورشید در محدوده طول موج های کوتاه تر از ۱۰۰۰ نانومتر به زمین می تابد. در سلول های خورشیدی معمولاً هر فوتون جذب شده منجر به یک برازگیختگی و نهایتاً ایجاد یک الکترون می شود. جریان حاصل از این فوتون ها را فتوجریان^۱ می نامند. بنابراین شار فوتون های تابش شده (Φ) با انرژی بیش از آستانه جذب، بیشینه با قابل استخراج از سیستم در واحد زمان ($e\Phi$) را نشان می دهد. با استفاده از تبدیلات زیر می توان شار فوتون های گسیلی و جریان قابل استخراج به صورت زیر محاسبه می شوند.

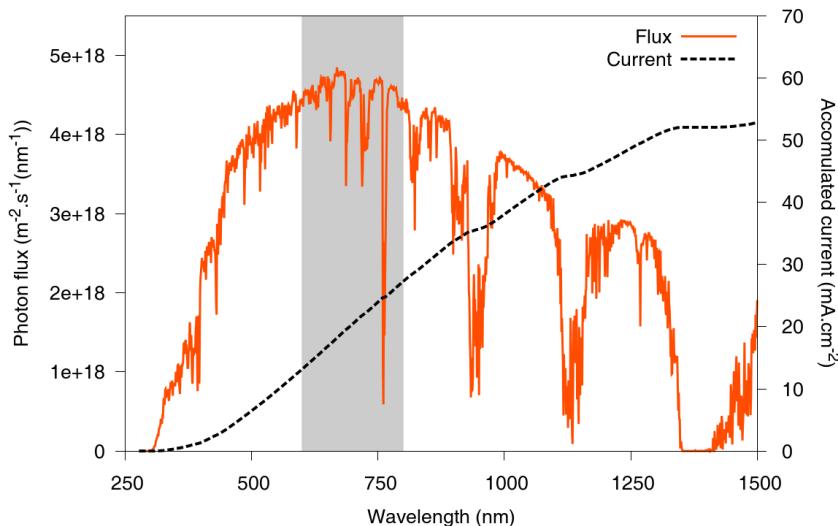
¹ Photocurrent

$$\Phi_{\lambda} [m^{-2}s^{-1}.(nm^{-1})] = \frac{I_{\lambda} [W \cdot m^{-2}(nm^{-1})]}{hc [J \cdot m]} = \frac{I_{\lambda} \cdot \lambda}{1.98644568 \times 10^{-16}} [m^{-2}s^{-1}.(nm^{-1})]$$

$$e \cdot \Phi_{\lambda} [m^{-2}s^{-1}.(nm^{-1})] = e \cdot \frac{I_{\lambda} [W \cdot m^{-2}(nm^{-1})]}{hc [eV \cdot nm]} = \frac{I_{\lambda} \cdot \lambda}{1239.84193} [A \cdot m^{-2}(nm^{-1})] \quad (7-2)$$

$$hc = 1.98644568 \times 10^{-25} [J \cdot m] = 1239.84193 [eV \cdot nm]$$

در شکل ۸-۲ طیف شار فوتون های گسیلی بر اساس طیف تابشی استاندارد (ASTM G173) محاسبه شده و با استفاده از انTEGRAL گیری حداکثر جریان قابل حصول به ازای مقادیر مختلف گاف انرژی به دست آمده است. به عنوان مثال، اگر آستانه جذب ۸۰۰ nm باشد چگالی جریان سطحی آن حداکثر ۲۷ میلی آمپر بر سانتی متر مربع می تواند باشد. نکته قابل توجه در شکل آن است که مقدار فتو جریان ایجاد شده در بازه ۶۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بیش از مقدار متناظر به ازای طول موج های کمتر از ۶۰۰ نانومتر است. بنابراین ساخت سلول هایی با آستانه جذب در محدوده طول موج های بلندتر اهمیت بالایی در جذب موثر نور و کارایی سلول دارد.



شکل ۸-۲ شار فوتون های گسیل شده و جریان قابل استحصال

بطور تجربی، ضریب تبدیل فوتون فروندی به جریان (IPCE) در هر طول موج از رابطه زیر تعیین می گردد:

$$IPCE(\lambda) = \frac{J(\lambda)}{e \Phi(\lambda)} = 1239.84 \frac{J(\lambda) [A \cdot cm^{-2}]}{\lambda [nm] I_{in}(\lambda) [W \cdot cm^{-2}]} \quad (7-2)$$

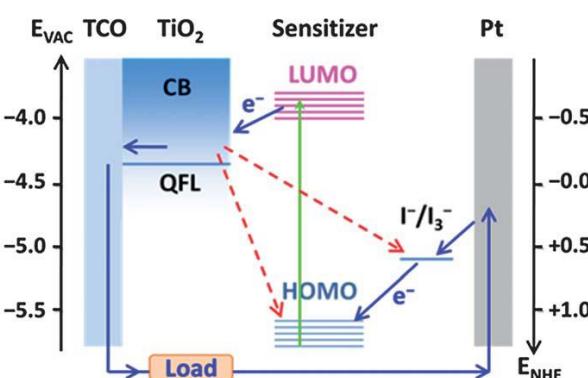
حال اگر از $(\lambda) J$ ، در گستره طول موج های کوتاهتر از آستانه جذب انتگرال گیری کنیم، بیشینه جریان سلول (جریان مدار کوتاه J_{SC}) بدست می آید.

$$J_{SC} = \int J(\lambda) d\lambda = \int e \Phi(\lambda) IPCE(\lambda) d\lambda = \frac{1}{1239.84} \int I_\lambda \cdot \lambda \cdot IPCE(\lambda) d\lambda [A \cdot m^{-2} (nm^{-1})] \quad (8-2)$$

بنابراین، با توجه به رابطه فوق یک سیستم ایده ال باید در گستره طول موج هایی از طیف که شدت تابش بالاست (نواحی مرئی و فرو سرخ) دارای ضریب تبدیل بالایی باشد. بنابراین، شیفت آستانه جذب رنگدانه ها به سمت طول موج های قرمز و بالا بردن نسبت IPCE در مورد آنها از چالش های جدی محققین در دهه اخیر بوده است.

۲.۴.۲ ترازهای انرژی

مکان ترازهای انرژی در فصل مشترک های نیمرسانا-رنگدانه و رنگدانه-الکتروولیت یک پارامتر بسیار مهم و حساس در تعیین بازدهی سلول است. همانگونه که قبلاً اشاره شد، فاصله بین تراز ردوکس و سطح فرمی الکتروود، پتانسیل مدار باز را تعیین می کند و از سوی دیگر فاصله تراز حالت برانگیخته رنگدانه (اصطلاحاً LUMO) از نوار رسانش، متناسب با نیروی محرکه لازم برای تزریق الکترون از رنگدانه به نانوذرات است. این ترازهای انرژی به صورت شماتیک در شکل ۸-۲ نشان داده شده است.



شکل ۹-۲ مکان ترازهای انرژی در یک سلول خورشیدی رنگدانه ای

اندازه گیری استاندارد ترازهای انرژی برای هر یک از این اجزا به صورت منفرد (نیمرسانا، رنگ و الکتروولیت) در بسیاری از متون مرجع موجود است [۱۴]. البته باید توجه داشت که جذب رنگدانه بر روی سطح نیمرسانا، همچنین قرار گرفتن الکتروولیت در معرض سطح می تواند تا حدودی بر فواصل بین این ترازها تاثیر بگذارد. به عنوان مثال قرار گرفتن رنگدانه در داخل محیط حلال های قطبی تاثیر جدی بر مکان و

فاصله‌ی ترازهای^۱ HOMO و LUMO^۲ می‌گذارد. در این بخش مروری بر عوامل تاثیرگذار بر این ترازها خواهیم داشت.

۱.۲.۴.۲ ترازهای انرژی نیمرسانا

در یک نیمرسانای عادی سطح فرمی تعادلی با رابطه‌ی زیر داده می‌شود:

$$E_F = E_c + k_B T \ln\left(\frac{n_c}{N_c}\right) \quad (9-2)$$

که E_c انرژی لبه‌ی نوار رسانش، $k_B T$ انرژی گرمایی، n_c چگالی الکترون‌های نوار رسانش و N_c چگالی موثر حالت‌های نوار رسانش می‌باشد. کمیت‌های فوق همگی تابعی از شرایط محیطی می‌باشند. به عنوان نمونه مکان لبه‌ی نوار رسانش نیمرسانا، تابعی از بار خالص و دوقطبی مولکول‌های جذب شده بر آن است. به عنوان مثال، فیلم‌های متخلخل TiO_2 در محلول‌های آبی، در اثر تغییر غلظت پروتون‌ها جابجایی ۱/۵۹ meV/pH از خود نشان می‌دهند.

۲.۲.۴.۲ ترازهای انرژی سیستم ردوکس در محلول

پتانسیل الکتروشیمیایی الکترون‌ها، (پتانسیل ردوکس برای یک زوج ردوکس) توسط معادله‌ی نرنست به صورت زیر داده می‌شود:

$$E_{F,redox} = E_{F,redox}^0 - k_B T \ln\left(\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right) \quad (10-2)$$

که $E_{F,redox}^0$ انرژی ردوکس فرمال، c_{ox} و c_{red} غلظت‌های ذرات اکسید و احیا شده است [۲].

۳.۲.۴.۲ ترازهای انرژی مولکول‌های برانگیخته

احیای مولکول‌های حساسگر از طریق انتقال یک الکtron به تراز اشغال نشده‌ی رنگدانه رخ می‌دهد و می‌توان پتانسیل احیای رنگدانه را از این طریق تعریف نمود. از سوی دیگر اکسایش حساسگر با انتقال الکtron از بالاترین تراز اشغال شده به یک مولکول پذیرنده رخ می‌دهد که تراز مربوط به پتانسیل اکسایش Rnگ را تعیین می‌نماید. اختلاف انرژی بین دو تراز ردوکس را می‌توان با اختلاف بین HOMO و LUMO

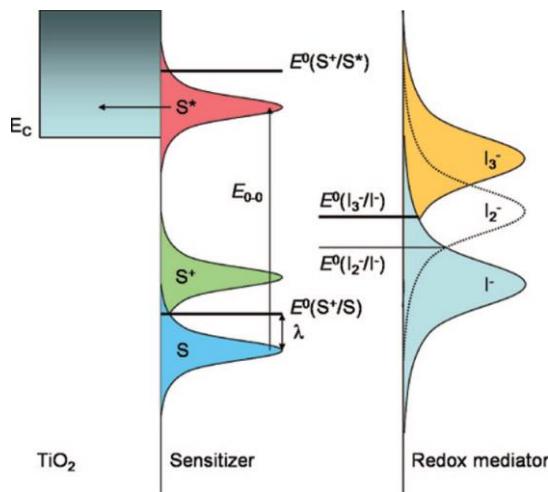
¹ Highest Occupied Molecular Orbital

² Lowest Unoccupied Molecular Orbital

در مولکول تقریب زد. سطح فرمی (پتانسیل شیمیایی) مولکول های برانگیخته را می توان با افزودن ΔE^* به تراز انرژی ردوکس مولکول در حالت پایه تخمین زد. برای اولین حالت برانگیخته، انرژی برانگیختگی ذخیره شده $\Delta E_{0-0}^* = \Delta E_0(S/S^*)$ متناظر با انرژی گذار بین پایین ترین ترازهای ارتعاشی در حالت های پایه و برانگیخته است.

$$E_{F,redox}^*(S^*/S^+) = E_{F,redox}(S/S^+) + \Delta E_{0-0}(S/S^*) \quad (11-2)$$

شکل ۹-۲ شماتیک مکان های نسبی ترازهای فرمی یک سیستم ردوکس در حالت پایه و برانگیخته را نشان می دهد. ΔE_{0-0} را می توان به کمک نقطه تقاطع طیف جذبی و فوتولومینیسانس تعیین نمود. اگر مشکلاتی در اندازه گیری طیف فوتولومینیسانس وجود داشته باشد یک راه حل دیگر در نظر گرفتن نقطه ای است که طیف جذبی در آن معادل ۱۰٪ مقدار بیشینه اولین پیک باشد. انرژی بازاری برای رنگدانه N3 در حالت پایه حدود ۳۵ eV/۰ ولت است. در مورد تزریق سریع الکترون از رنگدانه فتوبرانگیخته به نیمرسانا که در بازه زمانی فمتو ثانیه، رخ می دهد ممکن است هیچ فرصتی برای بازاری پوسته حلال وجود نداشته باشد.



شکل ۲ نمایش شماتیک مکان های نسبی ترازهای فرمی یک سیستم ردوکس در حالت پایه و برانگیخته

۵.۲ ارتقای بازدهی سلول های خورشیدی

در بخش قبل، پارامترهای اساسی سلول و تاثیر آنها بر بازدهی مورد بحث قرار گرفتند. در این بخش بر روی رهیافت های ارتقای بازدهی سلول متمرکز می شویم. راهکارهای ارائه شده جهت افزایش بازدهی این سلول ها را می توان در دو گروه کلی طبقه بندی نمود:

- توسعه اجزای اصلی سازنده سلول شامل حساسگر، الکترودها و الکتروولیت
- متوقف یا کند کردن مکانیسم های بازترکیب

قبل از آغاز بحث بر روی توسعه اجزای سازنده سلول، خاطرنشان می کنیم که با توجه به تاثیرپذیری اجزای سلول از یکدیگر و شرایط محیطی، ارتقای جداگانه یک جزء ممکن است به نتیجه مطلوب نیانجامد و بنابراین هر گونه طراحی و مهندسی اجزا باید در محیط و شرایط کاری سلول مورد بررسی قرار گیرد. با این مقدمه، در گام نخست به بررسی راه های توسعه حساسگرها به عنوان قلب تپنده ای این سلول ها می پردازیم.

۱.۵.۲ توسعه حساسگرها

همانگونه که در بخش های قبل عنوان شد رنگدانه ها نخستین انتخاب برای حساس کردن نیمرساناهای با گاف بزرگ بوده اند. هرچند استفاده از نقاط کوانتومی نیز به عنوان حساسگر در برخی موارد موفقیت هایی را در پی داشته، اما با توجه به بازدهی بالا و سنتز آسان تر و کاربرد و سیع، گاهی واژه های حساسگر و رنگدانه به جای یکدیگر مورد استفاده قرار می گیرند.

طراحی هدفمند یک رنگدانه به گونه ای است که جذب رنگدانه بر روی اکسید و تزریق الکترون به نیمرسانا ممکن باشد. در فتوالکترودهای حساس شده به رنگدانه، مولکول های رنگدانه نقش مهمی در جذب نور فرودی بازی کرده و سپس سبب تزریق الکترون به نیمرسانا می شوند. برای اینکه این مراحل به شکل مطلوب انجام شود، رنگدانه ها باید الزامات زیر را به خوبی برآورده نمایند:

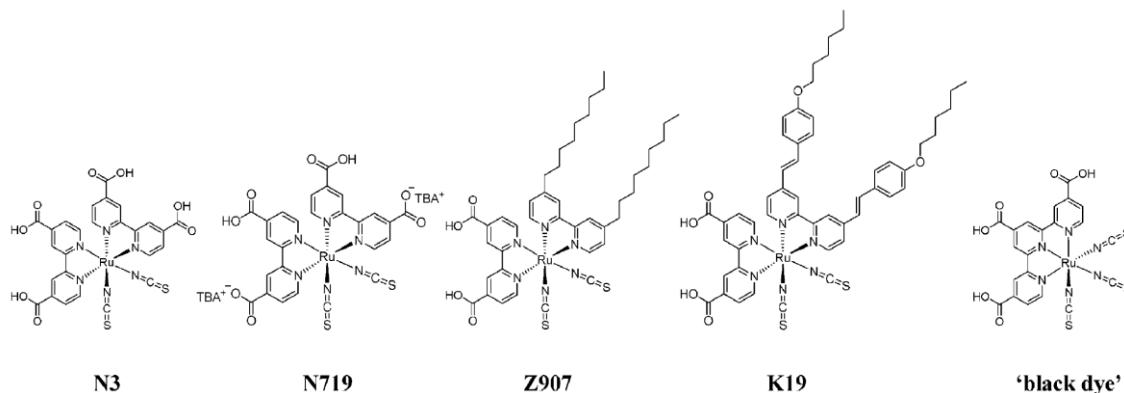
- ۱) ساختار آنها باید شامل گروه های مناسب برای پیوند شیمیایی با سطح باشد
- ۲) ضریب خاموشی بزرگی داشته و طیف جذبی وسیعی در ناحیه مرئی داشته باشند
- ۳) موقعیت تراز برانگیخته مناسبی نسبت به نوار رسانش اکسید داشته باشند
- ۴) طول عمر کافی برای برانگیختگی، که امکان انتقال موثر الکترون را فراهم آورد
- ۵) پایداری طولانی مدت که کار کرد در مرتبه میلیون ها چرخه (حدود بیست سال) را تضمین نمایند.

هدف عمده در رنگدانه های جدید تمرکز بر شیفت رو به قرمز طیف جذبی، افزایش مساحت زیر نمودار IPCE، و پایداری ساختار آنها می باشد. رنگدانه های اولیه بکار رفته تنها به طول موج های کوتاه نور حساس بوده و از قسمت پایانی طیف مرئی در ناحیه آبی و بنفش استفاده می کردند. اما انواع جدیدتر به گستره هی و سیع تری از طیف پا سخ می دهند که معمولاً شامل امواج در گستره هی سرخ و فرو سرخ نیز می باشند. رنگدانه های مورد استفاده در پیل های رنگ حساس را می توان در سه گروه کمپلکس های فلزی، رنگدانه های آلی، و رنگدانه های طبیعی دسته بندی نمود.

۱.۱۵.۲ کمپلکس های فلزی Ru

سنتز، توسعه و کاربرد این کمپلکس ها در سلول های خورشیدی نخستین بار در گروه تحقیقاتی گراتزل انجام شد. در شکل ۱۱-۲ ساختار شیمیایی تعدادی از کمپلکس های فلزی Ru نمایش داده شده است.

جذب صورت گرفته توسط این ساختارها در ناحیه مرئی و فروسرخ به فرآیند انتقال الکترون از فلز به لیگاند (MLCT)^۱ نسبت داده می شود (دلیل این نامگذاری آن است که در این کمپلکس ها HOMO عمدتاً بر اوربیتال d فلز مرکزی و LUMO بر اوربیتال π^* لیگاندهای با پیریدین مرکز است). با افزودن لیگاند NSC (تیوسیانیت^۲) به کمپلکس، فاصله بین HOMO و LUMO کم شده و باعث شیفت قرمز در طیف جذبی کمپلکس می شود. اگر تعداد این لیگاندها از دو به سه افزایش یابد، گسترهی طیف جذبی رنگ سیاه (N749) افزایش می یابد. این رنگدانه ها معمولاً با استفاده از گروه های اسید کربوکسیلیک به سطح TiO_2 متصل می شوند.



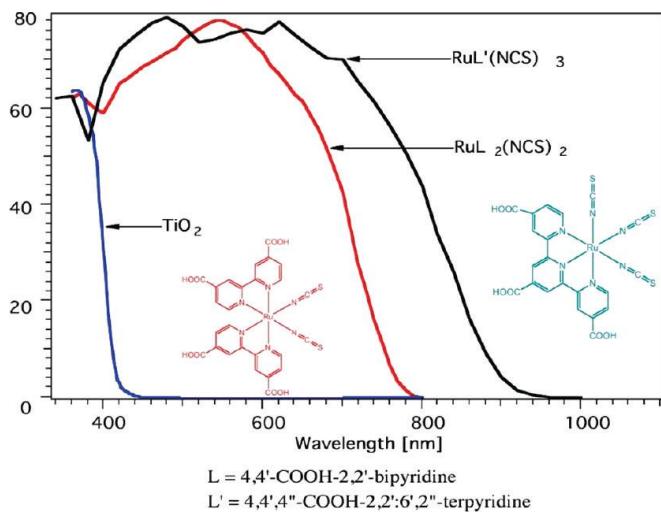
در شکل های زیر **شکل ۱۱-۲** ساختار مولکولی چند کمپلکس فلزی شناخته شده (منظور از **TBA** کاتیون تترابوتیل آمونیوم می باشد).

در شکل زیر ضریب IPCE برای دو کمپلکس N3 و N749 مقایسه شده است.^[۱۹] در مورد N749 این منحنی از حدود 900 nm شروع می شود و شیفت قرمز کاملاً مشهود است. با توجه به نمودار شار فوتون های تابشی و جریان حاصل از آنها (شکل ۲-۷) می توان انتظار داشت که بین این دو رنگدانه کمیت جریان مدار کوتاه دارای اختلافی در حدود ۵ میلی آمپر باشد. شبیه پایین هر دو منحنی در محدوده طول موج های بلند نشانگر ضریب خاموشی کوچک^۳ در این گستره است.

¹ Metal to ligand charge transfer

² Thiocyanate

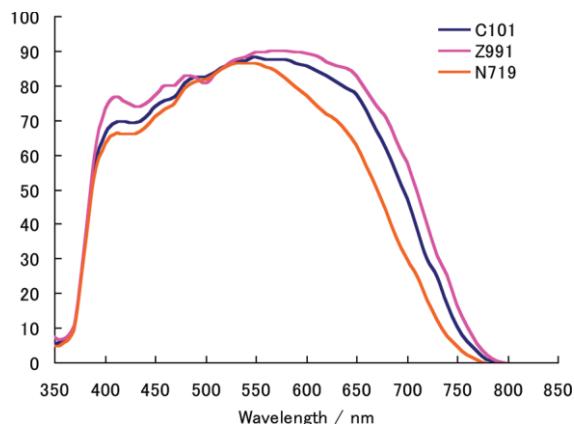
³ Extinction coefficient



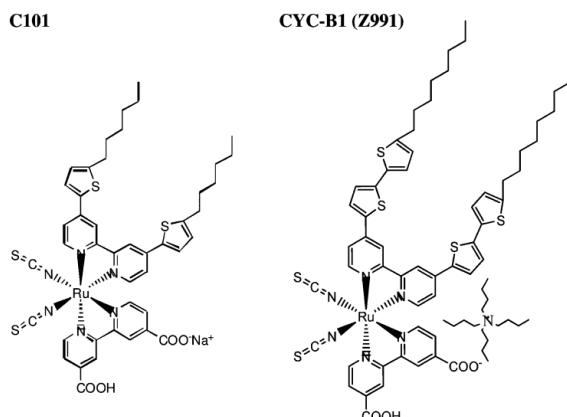
شکل ۱۲-۲ مقایسه طیف جذبی رنگدانه رایج N3 و رنگدانه سیاه (N749)

یکی از رایج‌ترین روش‌ها در مهندسی کمپلکس‌های فلزی استفاده از رنگدانه‌های هتروپلیتیک کمپلکس‌های روتینیوم است. در ساختارهای هتروپلیتیک، با افزودن گروه‌های عاملی به یکی از لیگاندهای بای پیریداین، تشابه بین دو لیگاند از بین می‌رود. بطور مثال گروه‌های تیوفینی^۱ که به لیگاند بای پیریداین N719 افزوده می‌شود، از طریق افزایش ضریب خاموشی و شیفت پاسخ طیفی به قرمز کارایی را ارتقا می‌دهد. دو رنگدانه مهم از این خانواده C101 و CYC-B1 می‌باشند.^[۲۰, ۲۱] که ساختار آنها در شکل ۱۴-۲ نشان داده شده است و IPCE در مورد آنها با کمپلکس N719 در شکل ۱۳-۲ مقایسه شده است. وارد کردن لیگاندهای جدید باعث اندکی جابجایی در نقطه آغاز نمودار از ۷۷۵ نانومتر به ۸۰۰ نانومتر (رو به قرمز) می‌شود. اما مهم‌تر از آن اینست که مقدار نمودار IPCE افزایش یافته و به حدود ۹۰ درصد می‌رسد. در مورد Z991، پیک منحنی از ۵۵۰ به ۶۰۰ نانومتر جابجا شده که حدود ۵۰ نانومتر شیفت قرمز را نشان می‌دهد. همچنین در طول موج ۷۰۰ نانومتر در حالی که نمودار مربوط به N719 دارای رفتار نزولی است، نمودار Z991 همچنان مقدار چشمگیر بالای٪ ۷۰ را نشان می‌دهد.

^۱ Thiophene



شکل ۱۳-۲ مقایسه طیف جذبی رنگدانه های هتروپلپتیک با رنگدانه N719

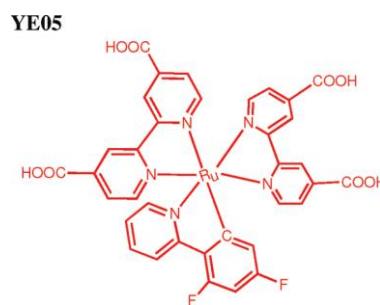


شکل ۱۴-۲ رنگدانه هتروپلپتیک و مقایسه با N719

شایان ذکر است که افزودن گروه های عاملی به لیگاندها لزوما در همه جوانب به نتایج مطلوب نمی انجامد. بررسی های انجام شده بر روی C101 و CYC-B1 نشان می دهد V_{OC} به طور محسوسی افت پیدا می کند و به تبع آن کارایی پایین می آید [۲۲]. ریشه این موضوع در مدهای جذبی متفاوت ساختارهای هتروپلپتیک و هومولپتیک بر روی سطح نیمرسانا می باشد. ارتباط بین مد جذبی این ساختارها با پتانسیل مدار باز توسط دی انجلیس و همکاران به تفصیل بررسی شده است.

کمپلکس های سایکلومتال رو تینیوم^۱

تلاش های فراوانی برای جایگزینی ۲ سمت بخش شنده آنیون تیو سیانیت^۲ در کمپلکس های رو تینیوم انجام شده است. چراکه عقیده برآن است که این قسمت ضعیف ترین بخش کمپلکس از نظر شیمیایی است. با اینکه حذف این بخش در اکثر موارد تاثیر منفی روی بازدهی می گذارد، با اینحال نتایج امیدوار کننده ای در رنگدانه YE05 به دست آمده است. این رنگدانه که ساختار آن در شکل زیر آمده است، متعلق به خانواده کمپلکس های مو سوم به سایکلومتال می باشد. این دسته از کمپلکس ها دارای تمایز روشنی با کمپلکس های پلی پیریدین می باشند. تمایز عمده این لیگاندها با لیگاندهای با پیریدین خصیصه قوی تر الکترون دهی کربن نسبت به نیتروژن می باشد. که در اثر آن؛ (الف) درجه پیوند کربن با فلز بالا رفته، (ب) اکسایش فلز ساده تر شده، (ج) انرژی تراز های برانگیخته MLCT پایین می آیند.



شکل ۱۵-۲ ساختار مولکولی رنگدانه YE05

یک پیل استاندارد مبتنی بر رنگدانه YE05 دارای پیک ۸۰٪ برای IPCE در طول موج ۶۰۰ نانومتر است. شیفت قرمز محسوس در پاسخ طیفی این رنگدانه در مقایسه با پاسخ طیفی ساختار N719 بدین واقعیت بازمی گردد که لیگاند سایکلومتال نسبت به دو گروه تایوساینت گروه دهنده قوی تری می باشد که در نتیجه تراز (t2g) Ru LUMO-HOMO [۱۹] و گاف معنای پاسخ به طول موج های بلندتر است.

¹ Cyclometal ruthenium complexes

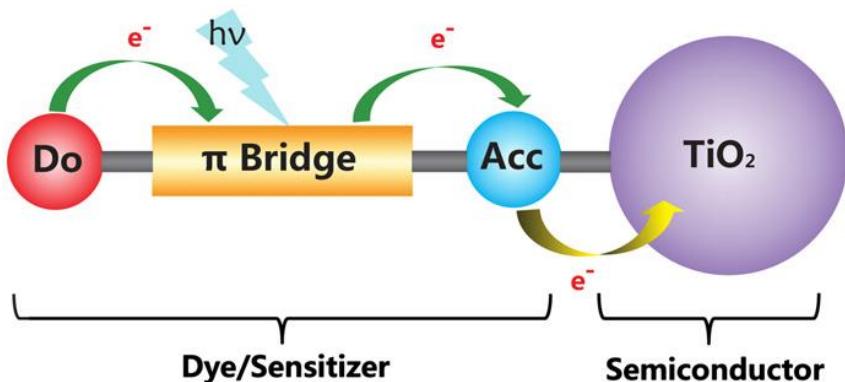
² Thiocyanate

۲.۱.۵.۲ رنگدانه های آلی

علی‌رغم آنکه سلول‌های حساس شده با کمپلکس‌های فلزی به مدت دو دهه بالاترین رکوردهای بازدهی را به نام خود ثبت نمودند، اما قیمت بالا و کمیاب بودن فلزات سنگینی چون روتینیوم، باعث شده که محققین به دنبال جایگزینی مناسبتر این رنگدانه‌ها باشند. رنگدانه‌های آلی همواره از اولین گزینه‌ها برای جایگزینی کمپلکس‌های فلزی بوده و دارای امتیازات زیر می‌باشند:

- تنوع ساختاری جهت طراحی مولکولی
- ارزان‌تر بودن نسبت به کمپلکس‌های فلزی
- ضریب جذب بالا به دلیل گذارهای درون مولکولی $\pi-\pi^*$.

ساختر دهنده-واسطه-پذیرنده(D- π -A) مشخصه عمومی بسیاری از این رنگدانه‌ها است که در شکل ۱۶-۲ نمایش داده شده است.



شکل ۱۶-۲ ساختار شماتیک D- π -A یک رنگدانه آلی

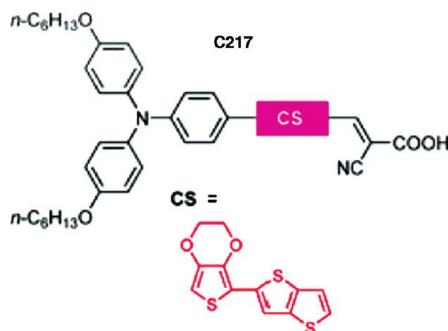
امروزه گستره‌ی وسیعی از این رنگدانه‌ها در ساختار سلول‌ها استفاده شده که از شناخته شده‌ترین آنها می‌توان به خانواده رنگدانه‌های کومارین^۱، ایندولین^۲، تری‌آریل‌آمین‌ها^۳، کربازول و اسکوارین اشاره نمود. به عنوان مثال کارایی ۹/۵٪ تبدیل نور به انرژی الکتریکی با استفاده از رنگ ایندولین D205 گزارش

¹ Comarin

² Indoline

³ 3-aryl-Amine

شده است [۱۹]. و این مقدار با بکارگیری C217 به ۹/۷٪ ارتقا یافته است که ساختار آن در شکل زیر نشان داده شده است. این رنگدانه شامل گروه های دهنده آریل آمین^۱ و پذیرنده الکترون سیانواکریلیت^۲ است که بوسیله یک یا چند بخش تیوفین، به عنوان پل رسانشی π به هم وصل می شوند.



شکل ۱۷-۲ ساختار رنگدانه آلی ۲۱۷

این رنگدانه از طریق گروه سیانواکریلیت به سطح TiO_2 وصل می شود. محاسبات بر اساس اوربیتال های مولکولی نشان می دهد که چگالی الکترونی HOMO روی گروه آریل آمین و چگالی الکترونی LUMO روی گروه سیانواکریلیت متتمرکز است. بنابراین، در اثر برانگیختگی نوری، الکترونهای تری آریل آمین با عبور از پل تیوفین به سیانواکریلیت های چسبیده به سطح می رسند. با توجه به ساختار کلی این رنگدانه ها تغییر هر یک از این اجزا می تواند برای مهندسی این ساختارها در دستور کار قرار گیرد.

۳.۱.۵.۲ رنگدانه های طبیعی

رنگدانه های طبیعی، که از گیاهان و سایر بافت های زنده بدست می آیند، نیز قابلیت استفاده به عنوان حساسگر را دارند. از مهمترین این ساختارها مشتقات کلروفیل، آتوسیانین^۳ و مشتقات بتالین^۴ می باشد که در حالت ایده ال بازدهی % ۲ را نتیجه داده اند.

^۱ Arylamine

^۲ Cyanoacrylate

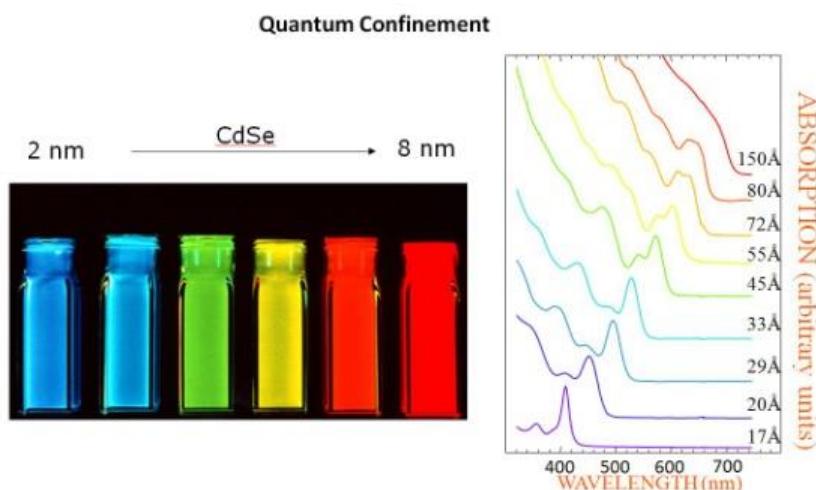
^۳ Atocyanine

^۴ Betalyn

۴.۱.۵.۲ بکارگیری نقاط کوانتومی به عنوان حساسگر

جدا سازی بار در اثر فوتون ورودی در نانوذرات نیمرسانا از اوایل دهه ۸۰ میلادی مورد مطالعه قرار گرفته است. هرچند بازترکیب بار در ذرات نیمرسانا با ابعاد نانو، فرآیند غالب است اما جدایی بار می تواند به شکل موثری توسط جفت کردن یک نیمرسانا با نیمرسانای دیگری که دارای ترازهای انرژی مناسب است، انجام شود. نیمرساناهایی همچون CdS , Bi_2S_3 , PbS , CdSe و InP که آستانه‌ی جذب آنها در ناحیه‌ی مرئی قرار دارد، می‌توانند به عنوان حساسگر مورد استفاده قرار گیرند. کاربرد نقاط کوانتومی به عنوان حساسگر دارای مزایایی است که مهمترین آنها بشرح زیر می‌باشد.

- با تغییر اندازه نقاط کوانتومی ترازهای انرژی آنها (همچنین گاف انرژی) دچار تغییر می‌شود. این وابستگی گاف به اندازه، امکان تنظیم پاسخ آنها به نور مرئی و جابجایی آستانه جذب را فراهم می‌نماید (شکل ۱۸-۲)

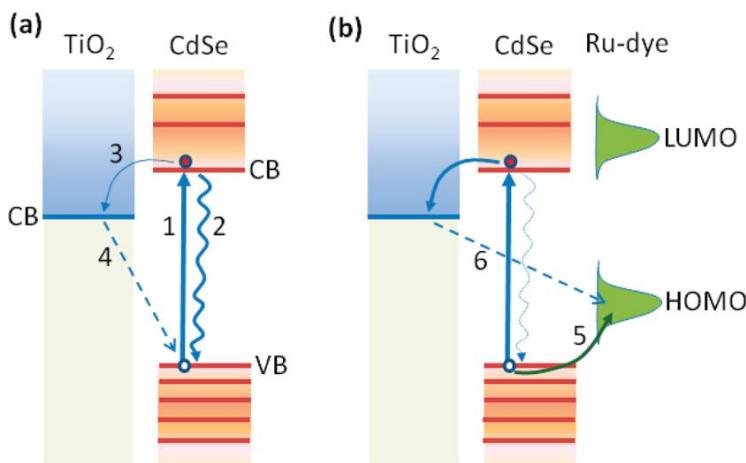


شکل ۱۸-۲ تغییر آستانه‌ی جذب نانوذرات به شکل تابعی از اندازه

- امکان تولید چند اکسیتیون^۱ (MEG) حد بالای بازدهی نظری این ساختارها را تا حدود ۴۵٪ بالا می‌برد این در حالی است که این فرایند در رنگدانه‌ها امکان پذیر نیست
- ضریب خاموشی بالای نقاط کوانتومی امکان ساخت لایه‌های نازک‌تر متخلخل اکسیدی را فراهم آورده و به این ترتیب جریان تاریک را کاهش داده و سبب ارتقای کارایی می‌شوند.

¹ Multi Exiton generation

شایان ذکر است که بازدهی سلول های مبتنی بر نقاط کوانتومی در عمل پایین تر از ساختارهای رنگ حساس می باشد. مهم ترین دلیل این امر نقش مخرب فرایند بازترکیب در این ساختارهاست. برای چیره شدن بر این مشکل رهیافت حساس کردن همزمان^۱ بستره تو سط رنگدانه و نقاط کوانتومی مطرح شده است. نقش احیا کننده رنگدانه ها برای نقاط کوانتومی چشم انداز نوینی در توسعه ساختارهای dye/QD/TiO₂ پیش رو قرار می دهد. بررسی های تجربی در این زمینه نشان می دهد که رنگدانه ای ضافه شده به نقطه کوانتومی بازترکیب داخلی در QD (فرایند شماره ۲ در شکل ۱۹-۲) را به شدت کاهش می دهد زیرا سرعت ترابرد حفره ها از QD به رنگ بالا بوده و امکان بازترکیب داخلی در QD کاهش می یابد [۲۳]. تعدیل نرخ بازترکیب در نقاط کوانتومی چشم انداز روشنی را برای استفاده از این ساختارها ترسیم می نماید.



شکل ۱۹-۲ کند شدن فرایند بازترکیب در حضور رنگدانه

۲.۵.۲ توسعه فتوالکترودها

همانگونه که اشاره شد ارتقای کارایی پیل گراتزل بدون استفاده از شبکه نانوذرات به عنوان فتوالکترود امکان پذیر نبوده و امروزه بکارگیری نانوساختارهای مناسب، اهمیت بالایی در ساخت و تعیین کارایی یک پیل دارد. لازم به یادآوری است که مزیت اصلی نانوساختارها تخلخل بالای آن هاست. در مقایسه با ساختار بالک، نانوساختارهای سازنده فتوالکترود ناحیه سطحی بزرگتری برای جذب رنگدانه فراهم آورده و به این

^۱ Cossensitization

ترتیب در جذب نور بهتر عمل کرده و کارایی پیل را بالا می بردند. نانوساختارهای بکارگرفته شده در فتوالکترود را می توان در چهار گروه تقسیم نمود:

۱. شبکه نانوذرات
۲. ساختارهای هسته-پوسته
۳. نانوساختارهای یک بعدی
۴. نانوساختارهای سه بعدی.

۱.۲.۵.۲ نانوذرات

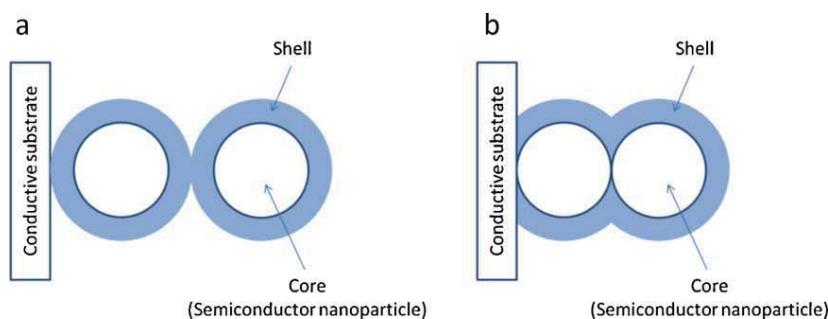
در میان انواع نانوساختارها، شبکه نانوذرات سهم عمده‌ای در ایجاد لایه فتوالکترود سلول‌های رنگدانه‌ای داشته است. دلیل نخست این امر ناحیه سطحی بالای این ساختار حاصل از نانوذرات است. یک لایه نازک که با نانوذرات ۱۵ نانومتری و به ضخامت $10\text{ }\mu\text{m}$ ساخته شده، دارای ناحیه سطحی داخلی معادل 780 cm^2 به ازای هر 1 cm^2 از سطح هندسی خود است. دلیل دیگر می‌تواند سهولت ساخت چنین ساختارهایی باشد. ساخت فیلم‌هایی بر پایه نانوذرات با روش‌های شیمیایی معمولی امکان‌پذیر بوده و نیازمند فناوری‌های پیشرفته نمی‌باشد. با اینکه فیلم نانوذرات دارای مزیت ناحیه سطحی بالا می‌باشد، اما از سوی دیگر، وجود این ناحیه مرزی وسیع، بازترکیب سطحی الکترون‌های تزریق شده با پذیرنده‌های موجود در الکترولیت را افزایش می‌دهد. بکارگیری نانوساختارهای یکبعدی با ناحیه سطحی کمتر تلاشی در جهت غلبه بر این مشکل است.

۲.۲.۵.۲ ساختارهای هسته-پوسته‌ای

همانگونه که ذکر گردید، بازترکیب عمدتاً در نتیجه واکنش بین الکترون‌های تزریق شده به نانوذرات و یون‌های موجود در محلول الکترولیت رخ می‌دهد. این فرایند از طریق کاستن تراکم الکترون‌ها بر پتانسیل مدار باز V_{oc} و بر جریان خروجی تاثیر منفی دارد. یکی از راهکارهای ارائه شده جهت تعدیل رخ بازترکیب در شبکه نانوذرات، لایه‌نشانی نیمرسانای دیگری در سطح آنها و ایجاد ساختارهای موسوم به هسته-پوسته^۱ است. در این ساختارها هسته معمولاً یک نیمرسانا به شکل نانوذره یا نانوسیم یا لوله است که روی آن یک

¹ Core-shell

لایه نازک (پوسته) نشانده می شود. بکارگیری این ساختار مبتنی بر این فرض است که لایه پوسته می تواند یک سد انرژی در فصل مشترک الکتروولیت با نیمرسانا بسازد و از این طریق واکنش الکترون با اجزای الکتروولیت را کند سازد. دو رهیافت برای ساخت این ساختارها وجود دارد. در رهیافت نخست پس از سنتز نانوذرات لایه‌ی پوسته روی نانوذرات نشانده می شود و در گام بعدی با استفاده از این نانوذرات هسته-پوسته‌ای فتوالکترود ساخته می شود. اما در رهیافت دوم ابتدا فیلم مورد نظر با استفاده از نانوذرات هسته ساخته شده و سپس لایه‌نشانی انجام می شود که در شکل زیر هر دو ساختار نشان داده شده است.



شکل ۲۰-۲ نمایش شماتیک دو ساختار هسته-پوسته متفاوت

با توجه به اینکه در ساختار نخست سد انرژی در پوسته نانوذرات، اثر منفی بر ترابرد بین خود ذرات دارد ساختار دوم مطلوب و کاراتر می باشد که البته سنتز این ساختار دارای پیچیدگی های بیشتری نسبت به ساختار نخست است.

۳.۲.۵.۲ ساختارهای یک بعدی

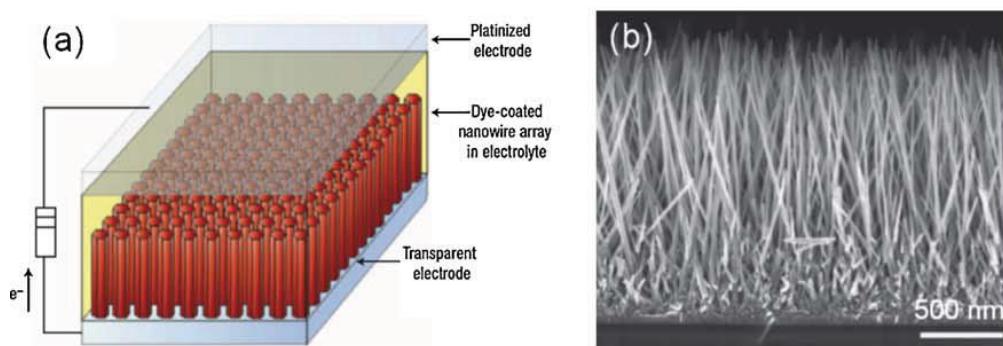
ساختارهای یک بعدی همانند نانوسیم^۱ یا نانولوله^۲ها، مسیر ترابرد سریع تری نسبت به نانو ذرات برای الکترون ها فراهم می کنند. این تسريع ترابرد با آزمایش های تجربی تایید شده و نشان داده شده که در مورد نانوسیم ها ترابرد الکtron 100 برابر سریع تر از فیلم های نانوذرات رخ می دهد که این امر امکان بازنگری الکترون ها را پایین آورده و ازین نظر سبب افزایش کارایی پیل می شود. اما در این ساختارها کاهش سطح

¹ Nanowire

² Nanotube

موثر جذب رنگدانه، به عنوان یک عامل منفی بر کارایی مطرح می شود. اخیرا ساخت فتوالکترودها با استفاده از نانوسيم‌های ZnO و TiO_2 به شکل جدی مورد توجه قرار گرفته است.

از نانولوله‌ها می‌توان به عنوان ساختار یک بعدی متفاوت از نانوسيم‌ها نام برد که با استفاده از امتیاز فضای خالی درون ساختار، امکان جذب بیشتر رنگدانه‌ها و بالا بردن کارایی را فراهم می‌آورد. بکارگیری ساختارهای هیبرید نانولوله و نانوسيم‌ها و نشاندن نانوذرات روی نانوسيم یا نانولوله‌ها می‌تواند هر دو الزام ترابرد موثر و افزایش سطح موثر را در پی داشته باشد. در شکل ۲۱-۲ الکترودهای مبتنی بر ساختارهای یک بعدی و تصویر^۱ SEM از شبکه‌ی نانوسيم‌های ZnO نمایش داده شده است.



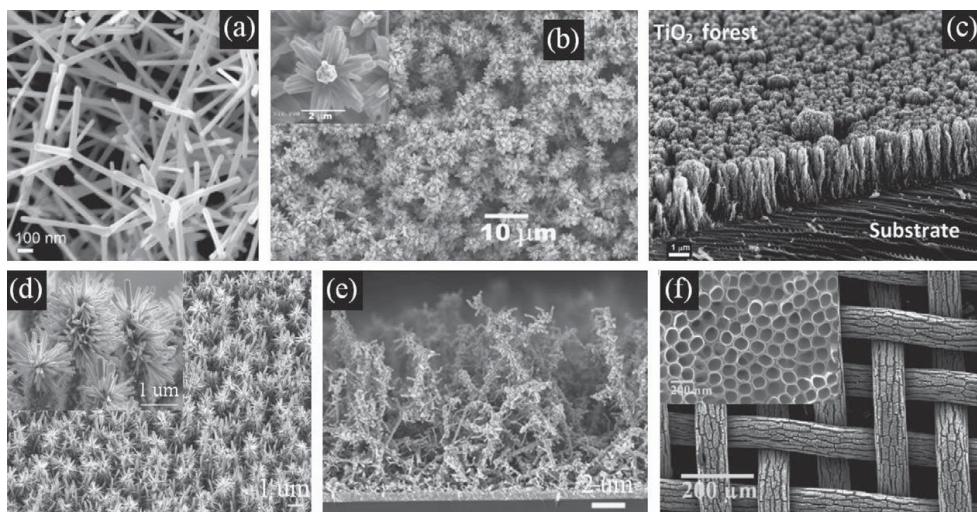
شکل ۲۱-۲ استفاده از ساختارهای یک بعدی در سلول

۴.۲.۵.۲ نانوساختارهای سه بعدی

علاوه بر نانو ساختارهای فوق الذکر، اخیرا استفاده از نانوساختارهای سه بعدی سلسله مراتبی^۲ در ساخت فتوالکترودها مورد توجه جدی محققین واقع شده است. نانوشاخک‌ها، نانوجنگل‌ها، نانوگل‌ها و ... از شناخته شده‌ترین اعضای این خانواده می‌باشند که در شکل ۲۲-۲ نمایش داده شده‌اند. در طراحی این خانواده از نانوساختارها، علاوه بر افزایش ناحیه سطحی و ترابرد موثر الکترون، گیراندازی موثرتر فوتون‌ها نیز مد نظر قرار گرفته است.

¹ Scanning Electron Microscopy

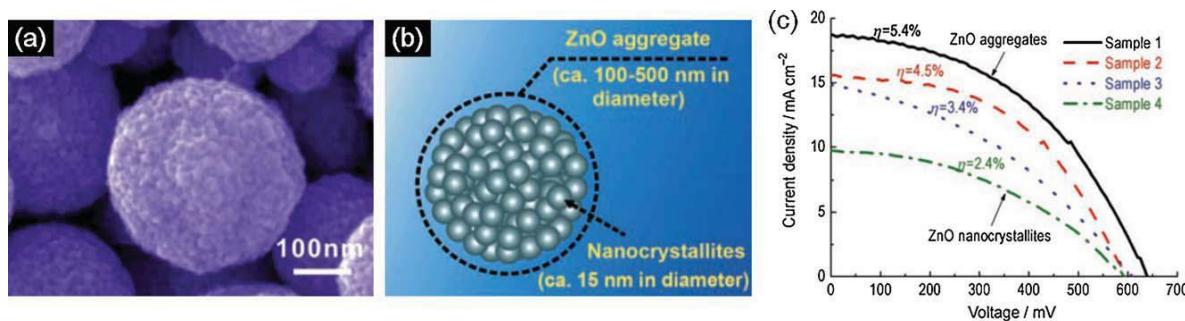
² Hierarchical 3D nanostructures



شکل ۲۲-۲ انواع نانوساختارهای سه بعدی (a) نانو چهارپایه ها (b) نانوگل ها (c) نانوجنگل (d) نانوسیم های منشعب (e) نانوسیم های شاخک دار (f) شبکه نانولوله ها

از دیگر ساختارهای سه بعدی، توده های اکسیدی^۱ می باشند که معمولاً با چیدن نانوذرات یا سایر نانوساختارها برای شکل دادن کره ای در ابعاد زیر میکرون ساخته می شوند. با توجه به اینکه ابعاد توده ها از مرتبه طول موج نور مرئی است، نشان داده شده [۲۴] که توده ها قادر به ایجاد پراکندگی موثر برای نور خورشیدی می باشند. توده ها دارای ساختار بسیار متخلخلی بوده و بنابراین از یک سو نور را به شکل موثری پراکنده می کنند و از سویی دیگر بستر مناسبی جهت جذب رنگدانه ها مهیا می کنند. با توجه به این عوامل، بکارگیری این ساختارها امکان ساخت فیلم های نازک تر را پدید می آورد که این امر کاهش بازترکیب در ساختار را نیز در پی دارد. همانگونه که در شکل ۲۳-۲ مشاهده می شود، بکارگیری توده های نانوذرات ZnO در ساختار پیله ای رنگدانه ای، بازدهی را تا دو برابر نسبت به ساختار متعارف افزایش می دهد [۲۵].

^۱ Oxide aggregates

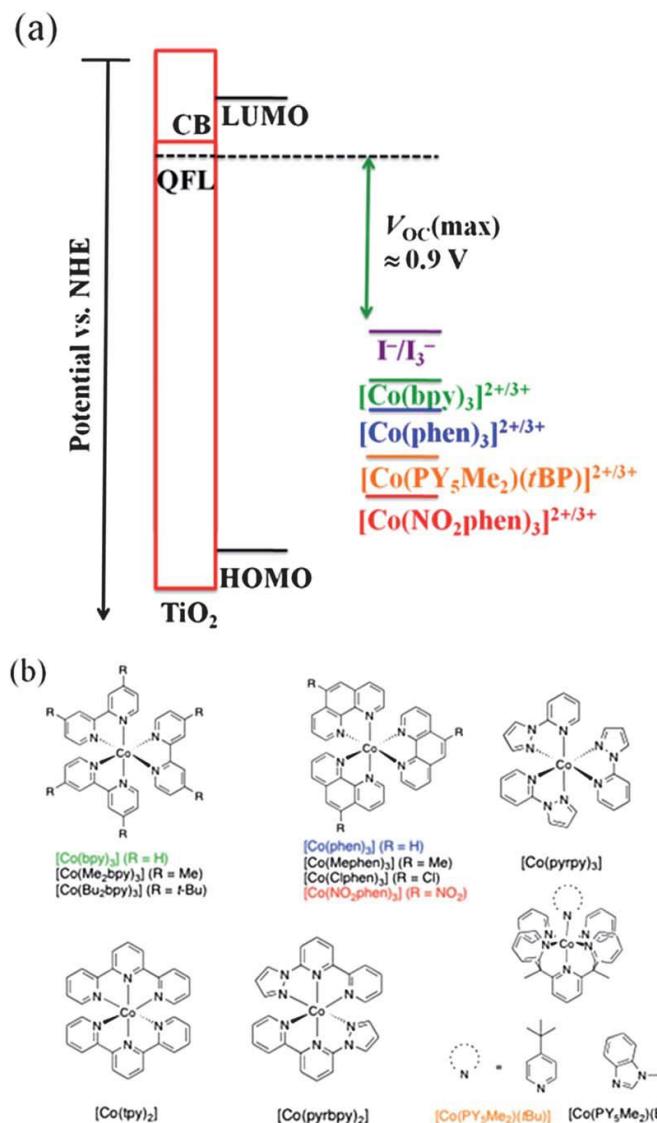


شکل ۲۳-۲ افزایش چگالی جریان در حضور نانوتوده‌های ZnO

۳.۵.۲ توسعه الکتروولیت‌ها

همانگونه که گفته شد، پتانسیل مدار باز یک سلول توسط اختلاف سطح فرمی نانوذرات نیمرسانا و پتانسیل ردوکس الکتروولیت تعیین می‌شود. زوج ردوکس رایج در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای آنیون‌های ید می‌باشد. این زوج به دلیل پتانسیل مناسب اکسایش کاهش، واکنش کند بازترکیب، حلالت بالا و تحرک پذیری خوب یونی در محلول‌های آلی یک پیشنهاد مناسب می‌باشد. محلول الکتروولیت رایج به کار گرفته شده در این سلول‌ها شامل یونهای I_3^- / I^- می‌باشد که حامل بار بین فتوالکترود و الکترود دیگر آن می‌باشد. در این محلول، معمولاً ترکیباتی از ید همچون LiI، NaI، یدید تترا الکلیم آمونیوم (R4NI) و یدید مشتقات ایمیدازولیوم با غلظت 1×10^{-5} مولار و I_2 با غلظت 1×10^{-5} مولار در حل‌های غیر پروتونی (همچون استونیتریل، پرپیونیتریل، متوكسیاستونیتریل و ترکیبات آنها) حل می‌شوند. گرانروی حل تاثیر مستقیمی بر رسانش یونی الکتروولیت دارد و برای ارتقای کارایی پیل، حل با گرانروی پایین مطلوب‌تر است. از آنجا که پیل گراتزل با الکتروولیت مایع دارای مشکلاتی همچون نشت یا احتمال تبخیر است، بکارگیری پیلهایی با الکتروولیت جامد توجه عمدت‌های به خود معطوف داشته است.

نکته حائز اهمیت در مورد یک پیل گراتزل، فاصله نسبتاً زیاد بین تراز اکسایش رنگدانه‌ها و تراز پتانسیل ردوکس ید می‌باشد (شکل ۲۴-۲). به عبارتی با در نظر گرفتن این فاصله امکان طراحی زوج‌های ردوکس جدید با پتانسیل ردوکس کمتر (V_{OC} بیشتر) وجود دارد. اخیراً بکارگیری کمپلکس فلزی پلی‌پریدیل با پتانسیل ردوکس پایین‌تر، با موقیت‌های نسبی همراه بوده است [۲۶].



شکل ۲۴-۲ فاصله‌ی پتانسیل ردوکس انواع زوج‌های ددوکس از پتانسیل اکسایش رنگدانه

۴.۵.۲ متوقف یا کند کردن مکانیسم‌های اتلاف

جذب ناقص فوتون‌های تابیده شده و بازترکیب الکترون‌های تزریق شده به نیمرسانه، از مهم‌ترین مکانیسم‌های اتلاف در سلول به شمار می‌روند. در این بخش به معرفی برخی از راهکارها جهت کاهش و یا حذف این مکانیسم‌های نامطلوب خواهیم پرداخت.

۱.۴.۵.۲ هم حساسگرها

به صورت ایده‌آل یک حساسگر در DSC باید سهم بزرگی از فوتون‌ها را در ناحیه‌ی مرئی جذب نماید. اما به لحاظ عملی، پیدا کردن رنگدانه‌هایی که بتوانند چنین ناحیه‌ی وسیعی از فرابینفش تا فروسرخ را پوشش بدهند، کار مشکلی می‌باشد. بنابراین یک استراتژی مناسب، استفاده از مجموعه‌ای از رنگدانه‌ها است که خواص جذبی آنها مکمل یکدیگر باشد. به عنوان مثال، رنگدانه سیاه یکی از رنگدانه‌هایی است که توجه فراوانی را به خود معطوف داشته است. طیف IPCE سلول حساس شده با این رنگدانه، تقریباً تمامی طول موج‌های مرئی را پوشش می‌دهد اما در ناحیه‌ی نزدیک به ۴۰۰ نانومتر یک فروافتادگی محسوس در این طیف دیده می‌شود که جذب رقابتی نور توسط یونهای ید عامل آن می‌باشد (از آنجا که جذب نور توسط یونهای ید مانع از رسیدن نور به رنگدانه‌ها می‌شود، این جذب را جذب رقابتی می‌گوییم). برای افزایش بی‌شتر بازدهی سلول‌های مبتنی بر رنگدانه‌ی سیاه یک رهیافت موثر، پر کردن این فروافتادگی در IPCE از طریق وارد نمودن هم‌حساسگر می‌باشد. این هم‌حساسگر باید ویژگی‌های زیر را داشته باشد:

الف) جذب قوی نور در این ناحیه جذب رقابتی

ب) ساختار مناسب برای جلوگیری از تجمع رنگدانه‌ها

ج) کاستن نرخ بازترکیب الکترون‌های موجود در تیتانیا با یون‌های ید.

برای برآورده کردن شرایط فوق ساختارهای آلی D-π-A موسوم به Y1 و Y2 توسط هان و همکاران پیشنهاد شده است [۲۷].

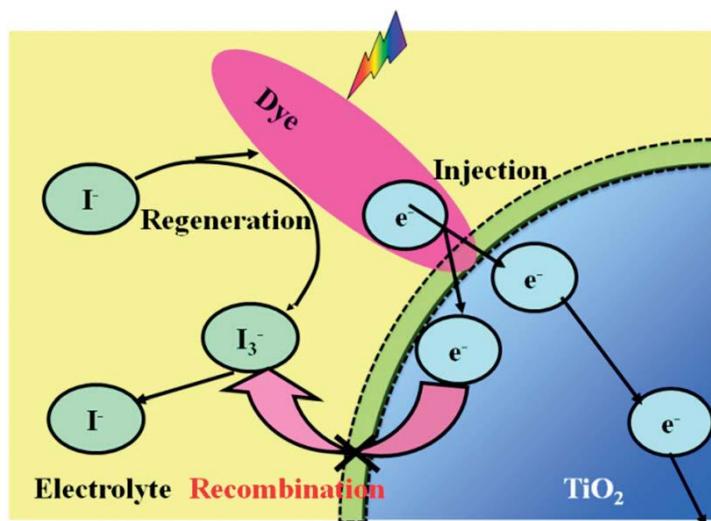
علاوه بر ساختارهای بالا ساختارهای آلی دیگری همچون D131 و NKX-2553 بازدهی سلول‌های مبتنی بر رنگ سیاه را به بیش از ۱۱٪ ارتقا داده‌اند [۲۶]. همچنین ترکیب کمپلکس دیگری از روتنیوم به نام C106 با رنگدانه‌ی آلی D131 هردو عامل جریان مدار کوتاه و پتانسیل مدار باز را نسبت به سلول‌های مبتنی بر رنگدانه‌های منفرد ارتقا می‌دهند. ترکیب پورپرین روی LD12 با رنگدانه‌ی آلی CD5 منجر به افزایش بازدهی سلول تا حدود ۱۲٪ می‌شود [۲۸].

۲.۴.۵.۲ غیرفعال سازی سطح

غیرفعال سازی سطح از طریق بستن مسیر انتقال بار از فتوالکترود نیمرسانا به ذرات پذیرندهٔ موجود در الکتروولیت، از روش‌های بسیار موثر برای افزایش پتانسیل مدار باز می‌باشد. در حالت کلی دو روش رایج برای غیرفعال سازی سطح وجود دارد:

- نشاندن یک لایهٔ غیرآلی فوق نازک روی سطح
- اضافه کردن ترکیبات آلی در داخل الکتروولیت جهت تشکیل یک لایهٔ مولکولی متراکم روی سطح.

لایهٔ نشانی سطح نیمرسانا معمولاً تو سط یک اکسید فلزی دارای گاف نواری بزرگتر همچون MgO و Al_2O_3 ، SiO_2 انجام می‌شود که منجر به پیدایش ساختارهای هسته-پوسته می‌گردد. این اکسیدهای فلزی به عنوان یک لایهٔ حفاظتی به شکل موثری بازترکیب در سطح را کاهش می‌دهند. به عنوان مثال به کارگیری یک لایهٔ فوق نازک MgO بر روی سطح نیمرسانا V_{oc} سلول را از ۰/۳۸۸ به ۰/۷۵۸ ولت افزایش می‌دهد. در همین اثنا J_{SC} از ۱۰/۷۴ به ۱۴/۲۱ میلی آمپر افزایش پیدا می‌کند که منجر به ارتقا بازدهی تا ۷/۲۱٪ می‌شود.



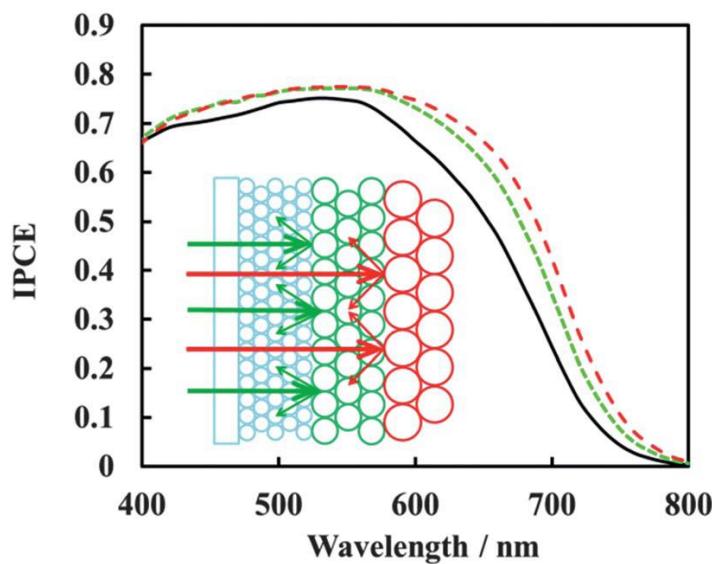
شکل ۲۵-۲ اثر غیر فعال سازی سطح بر کند کردن بازترکیب

جذب افزودنی های آلی بر روی سطح به ایجاد یک لایه حفاظتی می انجامد که راه موثر دیگری برای کاهش نرخ بازترکیب الکترون است. یک افزودنی بسیار رایج ترکیب^۱ TBP می باشد که معمولاً با افزایش V_{OC} و کاهش اندک J_{SC} همراه است [۲۹].

۳.۴.۵.۲ اثر گیراندازی نور

به موازات توسعه رنگدانه ها با قابلیت جذب موثر نور، یک راه دیگر برای افزایش مهار نور بهبود پارامترهای مربوط به گیراندازی نور در داخل سلول است. در مورد DSC ها یک راه موثر جهت طولانی تر کردن مسیر نور در داخل فیلم های TiO_2 افزودن ذرات بزرگتری به لایه نانو بلوری است که نور را مجدداً به درون شبکه نانوذرات پراکنده سازند. با توجه به اینکه جذب نور تو سط رنگدانه ها در نواحی نزدیک به ۸۰۰ نانومتر بسیار ضعیف است و بخش قابل توجهی از تابش در این ناحیه می تواند از شبکه نانوذرات تیتانیوم حساس شده عبور کند، معمولاً نانوذراتی با ابعاد حدودی ۴۰۰ نانومتر به عنوان مراکز پراکننده نور به کار گرفته می شوند چراکه نور تابیده شده می تواند از سطح ذراتی که ابعاد آنها نصف طول موج نور است بازتابیده شوند. شما کلی این طرح در شکل ۲۶-۲ آمده است.

^۱ Three butyl



شکل ۲۶-۲ بررسی تاثیر ذرات پراکننده در ابعاد ۳۰۰-۱۰۰ نانومتر (سبز رنگ)، ۴۰۰ نانومتر (قرمز رنگ) بر IPCE سلول مبتنی بر N719. مرجع [۲۶]

پس از آشنازی مختصر ساختار و راهکارهای ارتقای بازدهی، در فصل بعد به روش‌های محاسباتی بکار گرفته شده در این پژوهش خواهیم پرداخت.

۳ فصل سوم

محاسبات ساختار الکترونی : حالت پایه

مقدمه

در این فصل مروری بر رهیافت‌های نظری مطالعه‌ی دستگاه‌های بس‌ذره‌ای خواهیم داشت. در این راستا ابتدا نگاهی بر هامیلتونی سیستم بس‌ذره‌ای خواهیم داشت. سپس با معرفی تقریب بورن-اوپنهایمر این معادله را به یک معادله‌ی بس-الکترونی تبدیل می‌کنیم. سپس به روش‌های حل این معادلات خواهیم پرداخت. نظر به اینکه بسیاری از محاسبات انجام یافته در این پژوهش در چارچوب نظریه‌ی تابعی چگالی انجام شده است، عمدتاً بر مبانی و کاربردهای این نظریه و انواع تقریب‌های بکارگرفته شده در آن مرکز می‌شویم.

یکی از مسائل اساسی در فیزیک و شیمی نظری توصیف ساختار و دینامیک دستگاه‌های با تعداد الکترون-های زیاد است. اتم‌ها، انواع مولکول‌ها (در گستره‌ی دیمرها تا پروتئین‌ها و ساختارهای زیستی)، جامدات بلوری و آمورف، خوش‌ها و نقاط کوانتمی، همگی دستگاه بس‌ذره‌ای متشكل از تعداد زیادی ذرات (مشابه یا غیر مشابه) می‌باشند که با یکدیگر برهم کنش دارند. بسیاری از خواص و اطلاعات مربوط به یک دستگاه N -ذره‌ای در حال برهم‌کنش در معادله‌ی زیر نهفته است.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-3)$$

این معادله، معادله‌ی مشهور مستقل از زمان شرودینگر است که در آن \hat{H} عملگر هامیلتونی سیستم، ψ تابع موج بس‌ذره‌ای و E معرف انرژی کل دستگاه است. تابع موج بس‌ذره‌ای ψ به مجموعه‌ی مختصات الکترون‌ها و هسته‌ها وابسته است. در بیان دقیق‌تر این تابع موج باید به شکل $(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})\psi$ نوشته شود، که در آن $\{\mathbf{r}_i\}$ و $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ به ترتیب بیانگر مختصات الکترون‌ها و هسته‌ها هستند. هامیلتونی غیرنسبیتی را می‌توان به صورت مجموعی از جملات به شکل زیر بیان کرد

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_{nn} + \hat{T}_e + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{ne} + \hat{H}_{ext}^e + \hat{H}_{ext}^n \quad (2-3)$$

که در آن \hat{T}_n و \hat{T}_e به ترتیب عملگرهای انرژی جنبشی هسته‌ها و الکترون‌ها هستند [۳۰]. جملات \hat{H}_{nn} ، \hat{H}_{ne} و \hat{H}_{ee} به ترتیب برهم‌کنش‌های کولنی هسته-هسته، الکترون-الکترون و الکترون-هسته را نشان می‌دهند. جملات باقی‌مانده نیز بیان کننده برهم‌کنش میدان‌های خارجی با الکترون‌ها (\hat{H}_{ext}^e) و هسته‌ها (\hat{H}_{ext}^n) می‌باشند که در مراحل اولیه از آنها صرف‌نظر می‌کنیم.

معادله‌ی (۲-۳) تنها برای اتم هیدروژن آن هم با فرض آنکه به هسته آن مانند یک بار نقطه‌ای نگریسته شود به شکل تحلیلی و دقیق قابل حل است. این معادله برای اتم‌های دیگر، گرچه به طور تحلیلی و دقیق قابل حل نمی‌باشد، ولی با اعمال تقریب‌های مناسب جواب‌های قابل قبولی به دست می‌دهد. در این فصل ابتدا به تقریب بورن-اوپنهایمر و استخراج معادله بس-الکترونی خواهیم پرداخت و در ادامه روش هارتی-فوک و نظریه تابعی چگالی جهت حل این معادله مورد بحث قرار می‌گیرد.

۱.۳ تقریب بورن-اوپنهایمر

اولین تقریب در حل معادله بس ذره‌ای فوق، مبتنی بر اختلاف جرم بین الکترون و هسته، و مقیاس کاملاً متفاوت زمانی برای حرکت آنها می‌باشد. با توجه به این ویژگی می‌توان فرض کرد که هسته‌ها در چارچوب مرجع الکترون‌ها به طور لحظه‌ای ساکن هستند. این تقریب که به عنوان تقریب بورن-اوپنهایمر شهرت دارد، به ما اجازه می‌دهد که تابع موج مربوط به مجموعه‌ی الکترون‌ها و هسته‌ها را به شکل حاصل ضرب دو تابع موج برای الکترون‌ها و هسته‌ها تفکیک کنیم.

$$\psi(\{r_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \psi_e(\{r_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \psi_N(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (3-3)$$

که در این رابطه $\{r_i\}$ مجموعه‌ی مختصات الکترونی و $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ مجموعه‌ی مختصات هسته‌ها باشند. طی این جداسازی تابع موج بخش الکترونی همچنان به شکل پارامتری به موقعیت هسته‌ها $(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ وابسته است. در رابطه‌ی ۲-۳، با صرف‌نظر کردن از جمله مربوط به انرژی جنبشی هسته‌ها و ثابت گرفتن برهم-کنش کولنی بین آنها، آنچه باقی می‌ماند سهم الکترونی در هامیلتونی بوده و معادله‌ی شرودینگر به صورت زیر در می‌آید:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el} &= \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \\ \hat{H}_{el}\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) &= E_{el}\psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (4-3)$$

در معادله بالا متغیرهای بدون اندیس $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M \equiv \mathbf{R}$ برای نمایش ساده‌تر رابطه بکار گرفته شده‌اند.

لازم به ذکر است که حل دقیق معادله‌ی (۴-۳) شرودینگر بس الکترونی نیز تنها برای شمار اندکی از دستگاه‌های بس الکترونی بسیار ساده امکان پذیر است و اکثر دستگاه‌های بس الکترونی مورد نظر در فیزیک پیچیده‌تر از آن هستند که این کار برای آنها میسر باشد. امروزه روش‌های گوناگونی برای حل معادله بالا بکار گرفته می‌شوند که از میان آنها روش‌های هارتی-فوک و نظریه تابعی چگالی با توجه به مقرنون به صرفه بودن محاسبات و همچنین نتایج قابل قبول، بیشترین توجه را به خود معطوف داشته‌اند [۳۰].

۲.۳ روش هارتی-فوک

با در نظر گرفتن یک مجموعه کامل راست‌هنجار از توابع موج تک‌ذره‌ای $\{\phi_i(\mathbf{x})\}_{i=1}^{\infty}$ ، می‌توان دترمینان‌های اسلیتر (slater) برای دستگاه N -ذره‌ای ساخت که آنها را با Φ_i^D نشان می‌دهیم. در اینجا i بیانگر مجموعه تمام اعداد کوانتومی توابع تک ذره‌ای است، که در دترمینان شرکت دارند. همچنین می‌دانیم هر مجموعه جدیدی که از این دترمینان‌ها تشکیل می‌شود نیز مجموعه کاملی خواهد بود. بنابراین می‌توان هر تابع موج واقعی دستگاه N -ذره‌ای را به صورت بسطی از این دترمینان‌ها نوشت:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_i c_i \Phi_i^D(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (5-3)$$

چون کار با یک دترمینان خیلی ساده‌تر از کار با تعداد زیادی دترمینان است، می‌توان تابع موج حالت پایه دستگاه برهمنش‌دار را با یک تک‌دترمینان تقریب زد. حال می‌خواهیم به این سوال پاسخ دهیم: از کدام مجموعه توابع تک ذره‌ای می‌باید استفاده شود تا بهترین تقریب برای انرژی دستگاه به دست می‌آید. مطابق نظریه وردشی، بهترین توابع آنهایی‌اند که انرژی دستگاه را کمینه می‌کنند. اگر تابع موج هارتی-فوک (HF) را به صورت دترمینان زیر در نظر بگیریم:

$$\Phi_{HF} = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \phi_N(\mathbf{x}_2) & \cdots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (6-3)$$

که در عبارت فوق \mathbf{x} ، شامل مختصات فضایی و اسپینی الکترون‌هاست. به سهولت می‌توان نشان داد که

$$E_{HF} = \langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (7-3)$$

است و در اینجا

$$H_i = \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (8-3)$$

$$J_{ij} = \iint |\phi_i(\mathbf{x}_1)| H^2 |\phi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (9-3)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(\mathbf{x}_1) \phi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\mathbf{x}_2) \phi_j^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (10-3)$$

در روابط فوق $d\mathbf{x} \equiv \sum s \int d\mathbf{r}$ و این انتگرال‌ها همگی حقیقی‌اند و $J_{ij} \geq K_{ij} \geq 0$ است. به جمله‌های J_{ij} انتگرال‌های کولنی و به جمله‌های K_{ij} انتگرال‌های تبادلی می‌گوییم. علت حذف نکردن سهم جمله $j = i$ که در جمله دوم راست رابطه (7-3) آن است که

$$J_{ii} = K_{ii} \quad (11-3)$$

است و سهم جمله $j = i$ برابر صفر می‌شود.

حال وردش رابطه با قید راست‌هنگار بودن توابع تکذرهای

$$\int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij} \quad (12-3)$$

را مساوی صفر قرار می‌دهیم

$$\delta \left\{ E_{HF} - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \int \phi_i^*(\mathbf{x}) \phi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \right\} = 0 \quad (13-3)$$

در نتیجه خواهیم داشت

$$\hat{F} \phi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \phi_j(\mathbf{x}) \quad (14-3)$$

که در اینجا

$$\hat{F}(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v + \hat{J} - \hat{k} \quad (15-3)$$

است و \hat{J} و \hat{k} به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\hat{J}(\mathbf{x}_1) f(\mathbf{x}_1) = \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(\mathbf{x}_2) \phi_k(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} f(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \quad (16-3)$$

$$\hat{K}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_1) = \sum_{k=1}^N \int \phi_k^*(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2 \quad (17-3)$$

به سادگی می‌توان نشان داد که \hat{F} هرمیتی است و رابطه زیر برقرار است:

$$\langle \phi_j | \hat{F} | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle^* \quad (18-3)$$

حال اگر طرفین رابطه (15-3) را در $(\mathbf{x})_k^*$ ضرب کرده و روی \mathbf{x} انتگرال بگیریم، خواهیم داشت:

$$\langle \phi_k | \hat{F} | \phi_i \rangle = \varepsilon_{ik} \quad (19-3)$$

از آنجا که \hat{F} یک عملگر هرمیتی است، می‌توان با انتخاب پایه مناسب آن را قطری کرد. اگر اعضای این پایه جدید را با $(\mathbf{x})_i$ نشان می‌دهیم، هریک از این اعضا یک ترکیب خطی از $(\mathbf{x})_k$ ها خواهد بود. در این پایه جدید خواهیم داشت:

$$\langle \psi_k | \hat{F} | \psi_i \rangle = \varepsilon_i \delta_{ik} \quad (20-3)$$

و بحسب این توابع تکذرهای جدید که به اوربیتال‌های کانونیک HF معروفند، معادله کانونیک HF زیر را خواهیم داشت :

$$\hat{F}\psi_i(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{x}) \quad (21-3)$$

اگر طرفین این رابطه را در $(\mathbf{x})_i^*$ از سمت چپ ضرب کرده و روی \mathbf{x} انتگرال بگیریم و حاصل را روی N ذره جمع بیندیم خواهیم داشت

$$\sum_{i=1}^N F_{ii} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (22-3)$$

$$\sum_{i=1}^N H_i + \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (23-3)$$

با مقایسه رابطه‌ها خواهیم داشت:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (24-3)$$

با استفاده از تعاریف فوق می‌توان رابطه بالا را به فرم زیر بازنویسی نمود.

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\varepsilon_i - H_i) \quad (25-3)$$

همانگونه که در ابتدای این بحث اشاره شد نتایج بالا با در نظر گرفتن تنها یک دترمینان حاصل می‌شود، در حالیکه برای حل دقیق تمامی دترمینان‌های موجود در بسط ۳-۵ تابع موج باید در نظر گرفته شود. این بحث موضوع بخش بعد می‌باشد.

۳.۳ برهمکنش آرایشی

تابع موج حالت پایه یا برانگیخته N -ذره‌ای را می‌توان به شکل ترکیب خطی از تمامی دترمینان‌های N -الکترونی اسلیتری که توسط مجموعه کامل $\{\phi_i^\infty(x)\}_{i=1}^\infty$ ساخته می‌شود، بیان کرد [۳۱]. چون هر دترمینان ساخته شده را می‌توان نسبت به مرجع دترمینان هارتی-فوک بیان نمود، بسط تابع موج به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$\Psi = a_0 \Psi_{HF} + \sum_i^{\text{occ.}} \sum_r^{\text{vir.}} a_i^r \Psi_i^r + \sum_{i < j}^{\text{occ.}} \sum_{r < s}^{\text{vir.}} a_{ij}^{rs} \Psi_{ij}^{rs} + \quad (26-3)$$

که در بسط بالا منظور از جملات Ψ_i^r و Ψ_{ij}^{rs} دترمینان‌های یکبار و دوبار برانگیخته می‌باشد، که در آنها اوربیتال اشغال شده‌ی i, j, k با اوربیتال‌های اشغال نشده‌ی r, s, t جایگزین می‌شود. با توجه به اینکه هر دترمینان یکتای موجود در بسط را می‌توان با یک آرایش معین از اوربیتال‌های اسپینی تو صیف نمود این روش را برهمکنش آرایشی^۱ (CI) گویند. شمای کلی آرایش‌های متناظر با دترمینان یکبار و دوبار برانگیخته در شکل ۳-۱ نمایش داده شده است. پایین‌ترین ویژه مقدار انرژی ماتریس هامیلتونی که با

¹ Configuration Interaction

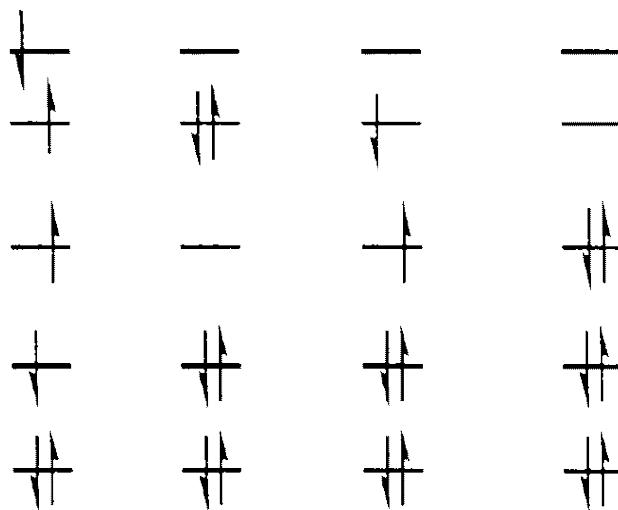
E_0 نشان داده می‌شود، انرژی دقیق حالت پایه سیستم غیرنسبیتی است. اختلاف این مقدار با حد انرژی هارتی-فوک، انرژی همبستگی نامیده می‌شود و از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (27-3)$$

متا سفانه، انجام روند فوق برای حل کامل مساله بسیارهای در عمل غیر ممکن است، چراکه در عمل به جای بی‌نهایت تابع موج تکذرهای با تعداد محدودی از آنها سروکار داریم. اگر تعداد $2K$ اوربیتال‌های

اسپینی در اختیار داشته باشیم، $\binom{2K}{N}$ دترمینان موجود یک فضای کامل را نمی‌سازند، هر چند

قطری‌سازی ماتریس هامیلتونی که توسط این مجموعه از دترمینان‌ها ساخته می‌شود، در زیر فضای توابع موج تکذرهای پوشانده شده با $2K$ اوربیتال اسپینی، حل دقیق را به دست می‌دهد. رهیافتی که در آن تمامی دترمینان‌های فوق‌الذکر در محاسبات وارد می‌شود را برهمنش آرایشی کامل (Full-CI) گویند. بدیهی است این روش، حتی برای مولکول‌های کوچک و با درنظر گرفتن مجموعه توابع پایه‌ی حداقلی (minimal)، مستلزم وارد کردن تعداد زیادی دترمینان در محاسبات است که زمان و توان محاسباتی بالایی را می‌طلبد. معمولاً در کاربردهای عملی تنها آرایش‌های یکبار برانگیخته (CIS) یا دوبار برانگیخته را در نظر می‌گیرند. در فصل بعد به شکل مفصل‌تر به روش CIS خواهیم پرداخت.



شکل ۱-۳ از راست به چپ، آرایش حالت پایه، یک بار برانگیخته، و دو بار برانگیخته

۴.۳ نظریه تابعی چگالی

همانگونه که در بخش قبل دیدیم، تابع موج یک دستگاه بس الکترونی برهم‌کنشی به صورت $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ که در آن r_i مختصات فضایی و اسپینی الکترون i است، پاسخ معادله شرودینگر زیر است.

$$\left(\hat{T}_e + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{ne} \right) \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (28-3)$$

در رهیافت تابعی چگالی، چگالی الکترون‌های دستگاه بس الکترونی در کلیه محاسبات به عنوان متغیر اساسی به کار می‌رود. استفاده از چگالی به عنوان متغیر اصلی تقریبا همزمان با روش‌های متداول مبتنی بر تابع موج، توسط توماس-فرمی مطرح گردید، ولی به دلیل عدم موفقیت این رهیافت در توجیه برخی از نتایج تجربی، تا مدت‌ها مسکوت ماند. تا اینکه در سال ۱۹۶۴ میلادی هوهنبرگ و کوهن شالوده‌ی منطقی محکمی برای این رهیافت ارائه کردند [۳۲]. نظریه تابعی چگالی بر این اصل استوار است که هر خاصیت یک دستگاه چند ذره‌ای برهم‌کنش‌کننده را می‌توان به صورت یک تابعی از چگالی حالت پایه $n_0(r)$ در نظر گرفت و چگالی خود تابعی نرده‌ای از مکان می‌باشد. اثبات وجود چنین تابعی‌هایی در کارهای هوهنبرگ، کان و مرمن آمده است [۳۳]. قضایای هوهنبرگ-کوهن نشان می‌دهند که تمام خواص حالت پایه یک

دستگاه بس الکترونی برهم‌کنشی را می‌توان از روی چگالی حالت پایه آن به دست آورد، در نتیجه تابعی انرژی حالت پایه‌ی دستگاه بس الکترونی از اصل وردشی نسبت به چگالی تبعیت می‌کند.

۱.۴.۳ قضایای هوهنبرگ-کوهن

یک دستگاه N -الکترونی را در نظر می‌گیریم که تحت تاثیر پتانسیل خارجی استاتیک، اسکالر و موضعی (\mathbf{r})، مثلاً پتانسیل ناشی از هسته اتم‌ها، واقع شده باشد. در این صورت هامیلتونی دستگاه عبارت است از:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (29-3)$$

در اینجا \hat{T} و \hat{V}_{ee} به ترتیب عملگر‌های انرژی جنبشی، برهم‌کنش الکترون-الکترون و برهم‌کنش با پتانسیل خارجی هستند:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (30-3)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (31-3)$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (32-3)$$

با معلوم بودن N و (\mathbf{r}) v هامیلتونی دستگاه به طور کامل مشخص شده و علی الاصول با حل معادله شرودینگر تابع موج حالت پایه به دست می‌آید. بنابراین N و (\mathbf{r}) v تمام خواص حالت پایه را مشخص می‌کنند.

قضیه اول هوهنبرگ-کوهن (HK) به جای N و (\mathbf{r}) v ، چگالی الکترون ($n(\mathbf{r})$) را بعنوان کمیت اصلی در نظر می‌گیرد. به طوری که N و (\mathbf{r}) v را می‌توان از ($n(\mathbf{r})$) به دست آورد.

- قضیه اول هوهنبرگ کوهن: چگالی الکترونی، ($n(\mathbf{r})$ ، پتانسیل خارجی، (\mathbf{r}) v ، را با اختلاف یک ثابت جمع‌پذیر به نحوه منحصر به فردی تعیین می‌کند. از طرفی چون با انتگرال گرفتن از ($n(\mathbf{r})$)

تعداد ذرات N مشخص می‌شود، در نتیجه با فرض ناتبهگن بودن حالت پایه، $\Psi_0(\mathbf{r})$ تابع موج حالت پایه را تعیین می‌کند و از آنجا تمام خواص حالت پایه مشخص می‌شود.

برای اثبات، از اصل کمینگی انرژی برای حالت پایه استفاده می‌شود. ابتدا فرض می‌کنیم که دو پتانسیل خارجی متفاوت V و V' ، که اختلافشان بیش از یک ثابت است، وجود دارد به طوری که هر دوی آنها به چگالی حالت پایه یکسانی منجر می‌شوند. در نتیجه، ما دو هامیلتونی \hat{H} و \hat{H}' خواهیم داشت که به توابع موج حالت پایه متفاوت Ψ_0 و Ψ'_0 ولی چگالی‌های یکسان منجر می‌شوند. اگر Ψ'_0 را به عنوان تابع موج آزمایشی برای \hat{H}' در نظر بگیریم خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle &= \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | \hat{H}' - \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \\ &= E'_0 + \int n(\mathbf{r}) \{V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})\} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (33-3)$$

که در اینجا E_0 و E'_0 به ترتیب انرژی حالت پایه دستگاه با هامیلتونی‌های \hat{H} و \hat{H}' اند. به طور مشابه اگر Ψ_0 را به عنوان تابع موج آزمایشی برای \hat{H} بگیریم خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\ &= E'_0 + \int n(\mathbf{r}) \{V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})\} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (34-3)$$

با جمع کردن طرفین دو رابطه‌ی فوق خواهیم داشت:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (35-3)$$

این یک نتیجه نادرست است. در نتیجه، دو پتانسیل خارجی متفاوت نمی‌توانند به چگالی حالت پایه یکسان منجر شوند. بنابراین تناظر یک‌به‌یک بین n_0 و V وجود دارد. همچنین با درنظر گرفتن معادله شرودینگر یک تناظر یک‌به‌یک بین V و Ψ_0 نیز وجود دارد. در نتیجه می‌توان گفت که n_0 به طور منحصر به فرد Ψ_0 را تعیین می‌کند این موضوع را به صورت زیر نشان می‌دهیم:

$$\begin{cases} V = V[n_0] \\ \Psi_0 = \Psi_0[n_0] \end{cases} \quad (36-3)$$

اگر \hat{O} یک عملگر مربوط به یک خاصیت مشاهده‌پذیر باشد، در آن صورت داریم:

$$\langle \hat{O} \rangle_0 = \langle \Psi_0[n_0] | \hat{O} | \Psi_0[n_0] \rangle = O[n_0] \quad (37-3)$$

این رابطه به معنای آن است که تمام خواص حالت پایه را چگالی حالت پایه تعیین می‌کند. بنابراین داریم:

$$\begin{aligned} E_v[n_0] &= T[n_0] + V_{ext}[n_0] + V_{ee}[n_0] \\ &= \int n_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[n_0] \end{aligned} \quad (38-3)$$

که در اینجا

$$T[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | \hat{T} | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (39-3)$$

$$\hat{V}_{ext}[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | \hat{V}_{ext} | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (40-3)$$

$$V_{ee}[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | \hat{V}_{ee} | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (41-3)$$

$$F_{HK}[n_0] = T[n_0] + V_{ee}[n_0] \quad (42-3)$$

می‌باشند.

• قضیه دوم هوهنبرگ کوهن: این قضیه در واقع اصل وردشی برای انرژی است. بدین معنا که

اگر یک چگالی آزمایشی $\tilde{n}(\mathbf{r})$ را در نظر بگیریم به طوری که $\tilde{n}(\mathbf{r}) \geq 0$ و $\int \tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ باشد در آن صورت داریم:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{n}] \quad (43-3)$$

که در اینجا $E_v[\tilde{n}]$ درواقع همان رابطه ۳۸-۳ است که به جای n_0 ، چگالی آزمایش \tilde{n} را وارد کرده‌ایم.

برای اثبات از قضیه اول HK استفاده می‌کنیم. مطابق آن قضیه، \tilde{n} پتانسیل خارجی مربوطه‌اش، یعنی

\tilde{n} را تعیین می‌کند و از آنجا \hat{H} و Ψ_0 را خواهیم داشت. در نتیجه داریم:

$$\langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle = \int \tilde{n}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{n}] = E_v[\tilde{n}] \geq E_v[n_0] \quad (44-3)$$

و بدین ترتیب اثبات قضیه دوم کامل می‌شود.

با فرض مشتق‌پذیر بودن $E_v[n]$ ، اصل وردشی (۴۳-۳) نتیجه می‌دهد:

$$\delta \left\{ E_v[n] - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} = 0 \quad (45-3)$$

و این به معادله اویلر-لاگرانژ منجر می‌شود:

$$\mu = \frac{\delta E_{v[n]}}{\delta n(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{HK[n]}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (46-3)$$

که μ پتانسیل شیمیایی سیستم است. خاطرنشان می‌شود در روابط بالا $F_{HK}[n]$ مستقل از پتانسیل خارجی و یک تابعی جهانشمول از چگالی است.

در اثبات قضایای HK به طور ضمنی فرض می‌شود که به ازای هر چگالی داده شده، همیشه می‌توان یک پتانسیل خارجی $(\mathbf{r})^v$ پیدا کرد که دقیقاً به آن چگالی منجر شود (۷-نمایش پذیری). در اینجا سوال زیر مطرح می‌شود:

آیا می‌توان به ازای هر چگالی نامنفی و خوش رفتار $n(\mathbf{r})$ است، همیشه یک پتانسیل خارجی $(\mathbf{r})^v$ پیدا کرد به طوریکه n چگالی حالت پایه هامیلتونی باشد: به عبارت دیگر، آیا همیشه تمام توابع نامنفی خوش رفتار، ۷-نمایش پذیرند؟

پاسخ این سوال منفی است. از طرف دیگر چون در رابطه (۴۵-۳)، باید وردش روی تمام چگالی‌های ۷-نمایش‌پذیر صورت گیرد و تاکنون معیاری برای ۷-نمایش‌پذیر بودن یک چگالی پیدا نشده، لذا برای مقاصد عملی باید اصل وردشی را به گونه‌ای فرمول‌بندی کنیم که به جای پتانسیل‌های خارجی $(\mathbf{r})^v$ ، فقط با چگالی‌های خوش رفتار n سروکار داشته باشیم.

در سال ۱۹۷۹، لوی Levy قضایای HK را به حوزه‌ی تمام چگالی‌های خوش‌رفتار که از توابع خوش رفتار پادمتقارن به دست می‌آیند و برای آنها $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ است، تعمیم داد [۳۴]. به چنین چگالی‌هایی، N-نمایش‌پذیر می‌گویند. در این تعمیم، وی تابعی زیر را تعریف کرد:

$$F_L[n] = \min \left\langle \psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{ee} \right| \psi \right\rangle \quad (47-3)$$

در اینجا، کمینه روی فضای توابعی ۷-ای انجام می‌شود که چگالی n را می‌دهند. $F_L[n]$ از این لحاظ جهانشمول است که به پتانسیل خارجی $(\mathbf{r})^v$ بستگی ندارد. اگر E_0 ، ψ_0 و $n_0(\mathbf{r})$ به ترتیب نشان‌دهنده‌ی انرژی، تابع موج و چگالی حالت پایه باشند، در آن صورت دو قضیه اساسی نظریه تابعی چگالی عبارت خواهند بود از:

- قضیه اول: به ازای تمام چگالی‌های N-نمایش‌پذیر داریم:

$$E[n] = \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_L[n] \geq E_0 \quad (48-3)$$

• قضیه دوم: رابطه زیر برای حالت انرژی حالت پایه صادق است:

$$\int n_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_L[n_0] = E_0 \quad (49-3)$$

برای اثبات اصل وردشی (48-3) از نماد ψ_{\min}^n برای تابع موجی که رابطه را کمینه می‌کند استفاده می‌کنیم، به طوریکه:

$$F[n] = \left\langle \psi_{\min}^n | T + \hat{V}_{ee} | \psi_{\min}^n \right\rangle \quad (50-3)$$

است مطابق اصل انرژی کمینه برای حالت پایه، داریم:

$$\begin{aligned} E[n] &= \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_L[n] \\ &= \left\langle \psi_{\min}^n | \hat{V}_{ext} + T + \hat{V}_{ee} | \psi_{\min}^n \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} + T + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \right\rangle = E_0 \end{aligned} \quad (51-3)$$

بدین ترتیب قضیه اول ثابت می‌شود. اگر از اصل انرژی کمینه برای حالت پایه، یک بار دیگر استفاده کنیم، خواهیم داشت:

$$E_0 = \left\langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} + T + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \right\rangle \leq \left\langle \psi_{\min}^{n_0} | \hat{V}_{ext} + T + \hat{V}_{ee} | \psi_{\min}^{n_0} \right\rangle \quad (52-3)$$

و این نتیجه می‌دهد:

$$\left\langle \psi_0 | T + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \right\rangle = \left\langle \psi_{\min}^{n_0} | T + \hat{V}_{ee} | \psi_{\min}^{n_0} \right\rangle \quad (53-3)$$

از طرف دیگر، مطابق تعریف $\psi_{\min}^{n_0}$ جهت نامساوی در عوض می‌شود و این موقعی امکان‌پذیر است که داشته باشیم:

$$\left\langle \psi_0 | T + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \right\rangle = \left\langle \psi_{\min}^{n_0} | T + \hat{V}_{ee} | \psi_{\min}^{n_0} \right\rangle \quad (54-3)$$

يعنى:

$$F_{HK}[n_0] = F_L[n_0] \quad (55-3)$$

در نتیجه خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} E_0 &= \int n_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \left\langle \psi_0 | T + V_{ee} | \psi_0 \right\rangle \\ &= \int n_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \left\langle \psi_{\min}^{n_0} | T + V_{ee} | \psi_{\min}^{n_0} \right\rangle \\ &= \int n_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_L[n_0] \end{aligned} \quad (56-3)$$

بدین ترتیب اثبات دو قضیه اساسی نظریه تابعی چگالی کامل می‌شود.

نتیجه مهمی که از رابطه‌ی فوق حاصل می‌شود، این است که اگر حالت پایه تبھگن باشد، $\psi_{\min}^{n_0} = \psi_0$ خواهد شد و اگر ناتبھگن باشد، فقط یکی از توابع موج که متناظر با چگالی حالت پایه داده شده است، انتخاب می‌شود. بنابراین چگالی حالت پایه، تابع موج حالت پایه را تعیین می‌کند و از روی تابع موج حالت پایه تمام خواص حالت پایه را می‌توان محاسبه کرد. پتانسیل برهم کنش دو الکترون را می‌توان به دو سهم کلاسیک (کولنی) و غیر کلاسیک تفکیک نمود:

$$V_{ee}[n] = J[n] + \text{non-classic} \quad (57-3)$$

و بنابراین با توجه به روابط (42-۳) و (57-۳) خواهیم داشت:

$$E_v[n] = T[n] + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[n] + (V_{ee}[n] - J[n]) \quad (58-3)$$

با داشتن فرم صریح از تابعهای $T[n]$ و $V_{ee}[n]$ می‌توان چگالی و انرژی حالت پایه‌ی دستگاه را محاسبه کرد.

۲.۴.۳ رهیافت کوهن-شم

در سال ۱۹۶۵ کوهن و شم شیوه‌ای ابداع کردند که به کمک آن معادله دستگاه بس‌ذره‌ای به یک دسته معادلات تک-ذره‌ای تبدیل می‌شود [۳۵]. در روش کوهن-شم (KS) یک دستگاه فرضی در نظر گرفته می‌شود که در آن برهم کنش الکترون-الکترون صفر است. اما، چگالی پایه آن دستگاه با چگالی حالت پایه دستگاه واقعی یکی است. برای چنین دستگاهی تابع موج حالت پایه به صورت دترمینانی خواهد بود:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\} \quad (59-3)$$

که ψ_i ها تا از پایین‌ترین ویژه حالت‌های هامیلتونی تکذره‌ای زیرند:

$$\hat{h}_s = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \quad (60-3)$$

انرژی جنبشی این دستگاه خواهد شد:

$$\begin{aligned} T_s[n] &= \langle \psi_s | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi_s \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (61-3)$$

در این روش به جای انرژی واقعی دستگاه اصلی، یعنی $T[n]$ ، انرژی جنبشی دستگاه فرضی، یعنی $E_v[n]$ ، قرار داده می‌شود و تفاوت این دو را به پرانتز رابطه‌ی (۵۸-۳)، یعنی غیرکلاسیکی، اضافه می‌کنیم:

$$\begin{aligned} E_v[n] &= T_s[n] + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[n] + \{(V_{ee}[n] - J[n]) + (T[n] - T_s[n])\} \\ &= T_s[n] + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[n] + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (62-3)$$

که در اینجا $E_{xc}[n]$ به صورت زیر تعریف شده است:

$$E_{xc}[n] \equiv (V_{ee}[n] - J[n]) + (T[n] - T_s[n]) \quad (63-3)$$

به $E_{xc}[n]$ تابعی انرژی-همبستگی (exchange-correlation) می‌گوییم. حال اگر اصل وردشی را روی (۴,۳۴) اجرا کنیم خواهیم داشت:

$$\mu = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (64-3)$$

که در اینجا پتانسیل موثر، $v_{eff}(\mathbf{r})$ ، عبارت است از:

$$\begin{aligned} v_{eff} &= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \\ &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (65-3)$$

و $v_{xc}(\mathbf{r})$ به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (66-3)$$

با مقایسه رابطه‌ی (۶۴-۳) و رابطه مشابه برای یک دستگاه با پتانسیل موضعی $(\mathbf{r}) V$ ولی بدون برهم‌کنش الکترون-الکترون:

$$\mu = \frac{\delta E'}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \quad (67-3)$$

می‌بینیم که از لحاظ ریاضی عملیات برای دو دستگاه یکسان است به شرطی که به جای $(\mathbf{r}) V$ از (۶۵-۳) استفاده کنیم.

با داشتن یک فرم تقریبی برای $E_{xc}[n]$ ، می‌توان $(\mathbf{r}) v$ را با حل معادله‌های تکذرهای

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i \quad (68-3)$$

و محاسبه‌ی چگالی از رابطه

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (69-3)$$

به‌دست آورد. این معادله‌ها به معادله‌های KS معروف‌اند که از حل خودسازگار آنها چگالی حالت پایه به‌دست می‌آید و در نتیجه، مطابق دو قضیه اساسی نظریه تابعی چگالی، می‌توان تمام خواص حالت پایه را با استفاده از آن به‌دست آورد.

لازم به تذکر است که چون در اینجا برای تعریف $T_s[n]$ از یک دستگاه فرضی با هامیلتونی:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right) \quad (70-3)$$

استفاده شده، به طور ضمنی فرض کردہ‌ایم که چگالی حالت پایه v -نمایش‌پذیر است. البته می‌توان با تعریف $T_s[n]$ به صورت زیر از قید v -نمایش‌پذیری خلاص شد:

$$T_s[n] = \min_{\psi_D \rightarrow n} \langle \psi_D | \hat{T}_s | \psi_D \rangle = \min_{\sum_i |\phi_i|^2 = n} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (71-3)$$

که در اینجا عمل کمینه‌سازی روی مجموعه تمام توابع دترمینانالی N -ذرهای صورت می‌گیرد.

بنابراین با استفاده از فرمولبندی KS، تنها کمیتی که باید فرم آن را بدانیم $E_{xc}[n]$ است و در واقع تمام خواص بس‌ذرهای (many-body) کوانتموی در آن نهفته است.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (72-3)$$

در بخش بعدی به این کمیت و انواع تقریب‌های ارائه شده خواهیم پرداخت.

۱.۵.۳ تابعی انرژی تبادلی - همبستگی

چنانچه گفته شد، یک هوشمندی دوگانه و مضاعف در پس در رهیافت کوهن-شم نهفته است. نخست اینکه، این رهیافت مساله ذره‌ی در برهمکنش با یکدیگر را با مساله ذرات مستقل جایگزین می‌نماید. هوشمندی دوم و شاید مهم‌تر آنکه در این رهیافت جملات متناظر با انرژی جنبشی و جملات بلندبرد هارتری به شکل صریح جداسازی شده و جملات باقیمانده که شامل برهمکنش‌های کوانتمی ذرات است در جمله $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ نهفته است. خاطرنشان می‌شود، فرم صریح $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ بر حسب چگالی به طور دقیق معلوم نیست، و تا به امروز تقریب‌های فراوانی برای این جمله پیشنهاد شده است که در این بخش تعدادی از این تقریب‌ها را مرور خواهیم نمود.

۱.۵.۳.۱ تقریب چگالی موضعی

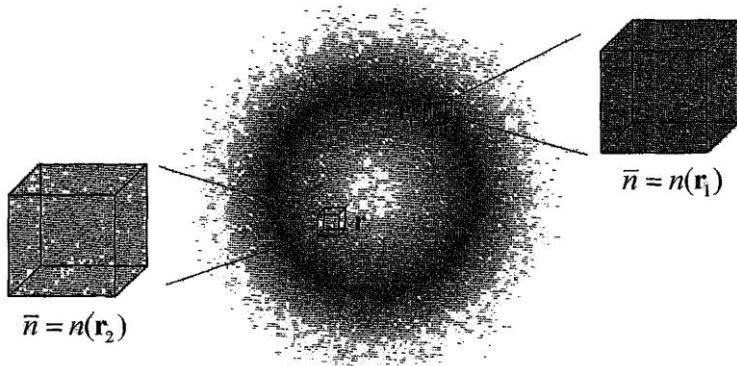
در این بخش، به معرفی قدیمی‌ترین تقریب نظریه‌ی تابعی چگالی می‌پردازیم که تمامی تابعی‌های تبادلی-همبستگی تقریب مجاز بر مبنای آن بنا نهاده شده‌اند. تقریب چگالی موضعی، انرژی xc یک سیستم ناهمگن را به شکل انتگرال بر روی چگالی انرژی xc یک مایع الکترونی همگن که در هر نقطه برآورد شده است، به شکل زیر بیان می‌کند:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int e_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (73-3)$$

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (74-3)$$

که $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ و $e_{xc}[n(\mathbf{r})]$ به ترتیب چگالی انرژی تبادلی-همبستگی و انرژی تبادلی-همبستگی به ازای هر ذره می‌باشند. مفهوم فیزیکی تقریب چگالی موضعی در شکل ۲-۳ تقریب چگالی موضعی آمده است. فرض اساسی این تقریب آن است که چگالی انرژی xc در هر نقطه از فضا که چگالی الکترونی $n(\mathbf{r})$ است، با مقدار متناظر سیستم همگنی که چگالی آن در همه نقاط فضا ($n(\mathbf{r}) = \bar{n}$) است، یکسان است.

با این وصف، LDA در حد سیستم کاملاً یکنواخت کاملاً دقیق است. اما برای سیستم نایکنواخت، منطقی است که به ازای تغییرات کند چگالی کارکرد بهتری داشته باشد.



شکل ۲-۳ تقریب چگالی موضعی

دلیلی که دستگاه الکترون یکنواخت دارای جایگاه ویژه‌ای در مباحث نظریه تابعی چگالی می‌باشد آن است که تنها دستگاهی است که تابعی تبادلی-همبستگی را برای آن به طور دقیق یا حداقل با دقت بسیار بالا می‌دانیم. ایده‌ی بکارگیری این مدل برای تقریب زدن E_{xc} در رهیافت کوهن شم در مقاله اصلی کوهن-شم ۱۹۶۵ آمده است. انرژی تبادلی-همبستگی می‌تواند به شکل زیر به سهم‌های تبادلی و همبستگی تجزیه شود.

$$\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] = \epsilon_x[n(\mathbf{r})] + \epsilon_c[n(\mathbf{r})] \quad (75-3)$$

سهم تبادلی، ϵ_x که انرژی تبادلی یک الکترون در گاز الکترون یکنواخت با چگالی خاص را نمایش می‌دهد معادل مقداری است که توسط اسلیتر در تقریب تبادلی هارتی فوک یافت شد و در اصل برای اولین بار توسط بلوخ و دیراک در سال ۱۹۲۰ استخراج گردید.

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi}} \quad (76-3)$$

با قرار دادن معادله‌ی (76-3) در معادله‌ی (74-3) $n^{4/3}$ مشهود می‌باشد. تابعی تبادلی به عنوان تبادلی اسلیتر نام‌گذاری شده و به اختصار با δ نمایش داده می‌شود. چنین بیان دقیق و روشنی

برای سهم انرژی همبستگی ϵ_x موجود نیست. با اینحال شبیه‌سازی‌های بسیار دقیق عددی کوانتوم مونت کارلو از گاز الکترون یکنواخت توسط آldr و سپرلی در ۱۹۸۰ انجام شده است [۳۶]. بر پایه این نتایج نویسنده‌گان زیادی بیان‌های تحلیلی از ϵ_x را بر پایه رهیافت‌های پیچیده برونویابی ارائه کرده‌اند. متدالو - ترین بیان‌های بکار گرفته شده از ϵ_x ، بیان‌های وسکو، ویلک و نوسایر (VWN) [۳۷] و دقیق‌ترین آنها بیان نوینی است که پردو و ونگ در ۱۹۹۲ ارائه داده‌اند [۳۸]. نتایج محاسبات پردو و ونگ برای سهم انرژی همبستگی به شکل زیر بیان شده است.

$$\epsilon_c(\mathbf{r}) = \begin{cases} -0.1423 / (1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s) & r_s \geq 1 \\ -0.05 + 0.03\ln r_s - 0.012r_s + 0.002r_s \ln r_s & r_s \leq 1 \end{cases} \quad (77-3)$$

در اینجا شاعع ویگنر-سایتس (کره‌ی شامل یک الکترون) در گاز یکنواخت است که از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\frac{4}{3}\pi(r_s)^3 = \frac{1}{n} \quad \Rightarrow r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3} \quad (78-3)$$

همانگونه که در بالا گفته شد، انتظار اولیه آن است که LDA تنها برای برخی سیستم‌های خاص که تغییرات چگالی در آنها بسیار کند است (همچون فلزات ساده)، جوابهای قابل قبول داشته باشد. یک مقیاس طولی مناسب برای بررسی شرایط فوق، بردار موج موضعی فرمی k_F است و می‌توان محدوده‌ی اعتبار فرض بالا را به شکل زیر ضابطه‌مند نمود:

$$\frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{n(\mathbf{r})} \ll k_F(\mathbf{r}) \quad (79-3)$$

در عمل این شرط در بسیاری از موارد (در نزدیکی هسته‌ها) نقض می‌شود، اما نکته‌ی جالب این است که LDA در محاسبه‌ی خواص ساختاری و انرژی گستره‌ی وسیعی از مواد موفق عمل می‌کند که برخی از آنها به شرح زیر می‌باشند:

- انرژی حالت پایه اتمی و مولکولی معمولاً با مقادیر تجربی اختلاف کوچکی (در حد ۱ تا ۵ درصد) نشان می‌دهد
- هندسه تعادلی مولکول‌ها اختلاف کوچکی در حد ۳ درصد نشان می‌دهد

- سطوح فرمی برای بالک فلزات با اختلاف ناچیزی باز تولید می‌شود
- فرکانس‌های ارتعاشی و انرژی فوتون‌ها اختلاف ناچیزی با مقادیر واقعی نشان می‌دهند

اما یکی از نقایص مهم LDA آن است که رفتار مجانبی صحیحی را نشان نمی‌دهد. پتانسیل LDA به جای رفتاری مشابه با r^{-1} - در بینهایت، بسیار سریع و به شکل نمایی $e^{-\alpha r}$ به سمت صفر میل می‌کند. برخی از مهمترین معایب استفاده از تقریب چگالی موضعی در محاسبات عملی به شرح زیر می‌باشند:

- با توجه به رفتار غلط مجانبی، ویژه مقادیر انرژی کوهن-شم به سمت بالا حرکت کرده و مقادیر مطلق آنها کوچک می‌شود. به عنوان مثال مقدار HOMO محاسبه شده توسط LDA حدود ۵۰-۵۰ درصد کوچکتر از انرژی یونیزاسیون تجربی می‌باشد
- LDA با توجه به پتانسیل بسیار کم عمق، که قادر به نگه داشتن الکترون‌های اضافی نیست، یون‌های منفی پایداری را نمی‌سازد
- γ_{xc}^{LDA} ناپیوستگی در مشتق را نشان نمی‌دهد. گاف نواری محاسبه شده در جامد تا حدود ۵۰ درصد کمتر از مقدار واقعی گزارش می‌شود [۳۹].

۲.۵.۳ تقریب شیب تعمیم یافته

ایده‌ی ارتقای LDA از طریق ساختن تابعی‌هایی که علاوه بر چگالی موضعی به گرادیان چگالی نیز وابسته است، به کارهای هوهنبرگ-کوهن در ۱۹۶۴ بازمی‌گردد. تقریب بسط گرادیانی^۱ (GEA) به عنوان اولین گروه از تابعی‌های شامل گرادیان چگالی شکل کلی زیر را داشت:

$$E_{xc}^{GEA}[n] = \int d\mathbf{r} (e_{xc}[n(\mathbf{r})] + C_{xc}^2(n)s^2 + \dots) \quad (80-3)$$

هرچند تلاش‌های گسترده‌ای جهت توسعه این نسل از تابعی‌ها انجام گرفت [۴۰] اما نتیجه‌ی کلی بکارگیری استراتژی برای ساختن تابعی‌ها چندان امیدوارکننده نبوده و در مواردی به نتایج ضعیف ترا از LDA منجر شد.

^۱ Gradient Expansion Approximation

اما گروه بعدی، تابعی‌های مبتنی بر تقریب شیب تعییم یافته^۱ (GGA) هستند که ساختار عمومی زیر را دارند:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (81-3)$$

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc} \left(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, \dots \right) \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}(n) F_{xc} \left(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, \dots \right) \end{aligned} \quad (82-3)$$

GGA از بسط گام به گام چگالی حاصل نمی‌شود و به جای آن ایده‌ی اصلی، ساختن یک بیان ریاضی برای $\varepsilon_{xc}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|, \dots)$ است که بسیاری از خواص دقیقی شناخته شده ℓ_{xc} را تا حد ممکن برآورده سازد. با این وصف هیچ راهکار یکتایی برای ساختن این تابعی‌ها وجود نداشته و طیف گستردگی از تابعی‌ها طی سالیان گذشته پیشنهاد شده است. تابعی‌های انرژی تبادلی و همبستگی ممکن است کاملاً با استفاده از ملاحظات نظری محاسبه شده باشد و یا اینکه تعدادی پارامتر در این تابعی‌ها به گونه‌ای انتخاب شوند که نتایج حاصل از بکارگیری آنها تطابق خوبی با خواص شناخته شده گروهی از مولکول‌ها داشته باشد. به عنوان مثال تابعی‌های PW و PBE شامل پارامترهای تجربی نیست در حالیکه در تابعی تبادلی Becke، که به شکل زیر تعریف می‌شود

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(n^{\sigma})^{4/3} x_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \ln[x_{\sigma} + (x_{\sigma}^2 + 1)^{1/2}]} d\mathbf{r}, \quad x_{\sigma} \equiv |\nabla n^{\sigma}| / (n^{\sigma})^{4/3} \quad (83-3)$$

که $a.u. \sim 0.0042$ ، یک پارامتر تجربی است و از انطباق انرژی با مقادیر تجربی مربوط به چند اتم به دست آمده است. تابعی‌های همبستگی که در این رهیافت مورد استفاده قرار می‌گیرند تابعی LYP^۲ و تابعی‌های بدون پارامتر پردو^۳ می‌باشند.

¹ Generalized Gradient Approximation

² Lee-Yang-Parr

³ Perdew

از تفاوت های اساسی نتایج حاصل از تابعی های خانواده GGA با نتایج حاصل از تابعی چگالی موضعی (LDA)، می توان به بهبود انرژی بستگی و انرژی های اتمی، طول پیوندها، زاویایی بین آنها و تصحیح گاف انرژی اشاره نمود.

۳.۵.۳ بالا رفتن از نردنban تقریبها

تقریب های چگالی موضعی (LDA) و شبیه تعمیم یافته (GGA) از عوامل اصلی موفقیت های DFT به شمار می آیند. با اینحال نتایج محاسبات مبتنی بر این تقریب ها در بسیاری از مسایل از دقت بالایی برخوردار نمی باشد؛ به عنوان مثال، پیش بینی قابل اعتماد واکنش های شیمیایی مستلزم "دقیق"^۱ است که خطاهای انجام شده و در جریان می باشد.

یک مدل استاندارد برای طبقه بندی تابعی های xc چیدن آنها در نردنban مطابق شکل ۳-۳ می باشد که در آن پایین ترین سطح نظریه هی هارتی بوده و در پله های اول و دوم این نردنban تقریب های LDA و GGA جای می گیرند. در ادامه به اختصار به سایر پله ها خواهیم پرداخت:

۱.۳.۵.۳ پله سوم: meta-GGA

GGA ها تابعی هایی بودند که از چگالی های اسپینی و گرادیان های آنها ساخته شدند. برای انعطاف بیشتر در شکل تابعی ها meta-GGA جملات بیشتری از بسط را به شکل زیر شامل می شود

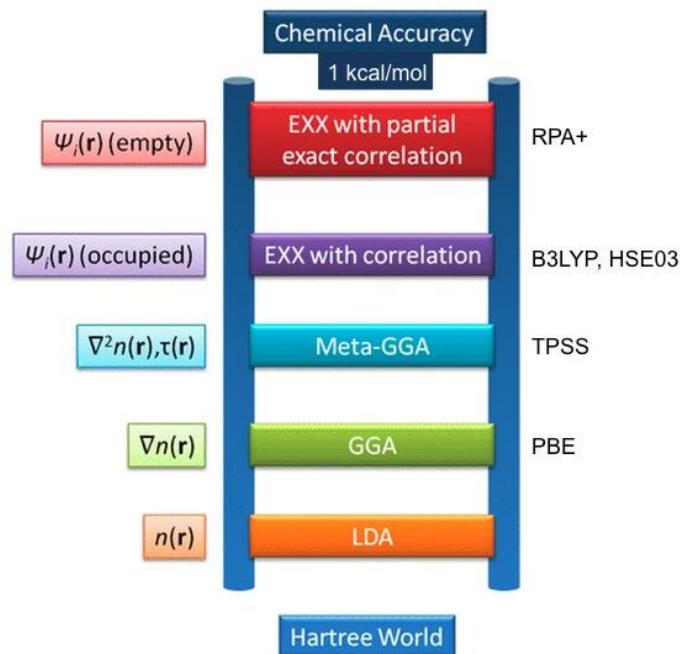
$$E_{xc}^{MGGA} = \int d\mathbf{r} e_{ex}^{MGGA}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}, \nabla^2 n_{\uparrow}, \nabla^2 n_{\downarrow}, \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}) \quad (84-3)$$

همانگونه که در عبارت فوق دیده می شود تابعی های GGA علاوه بر لایاسین چگالی های اسپینی شامل چگالی های انرژی جنبشی اوربیتال های کوهن-شم نیز می باشند

$$\tau_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{occ} \left| \nabla \varphi_{j\sigma} \right|^2. \quad (85-3)$$

¹ Chemical accuracy

از میان اعضای این خانواده از تابعی‌ها می‌توان به VSXC، PKZB و TPSS اشاره نمود. یکی از مزایای اصلی این تابعی‌ها آن است که آنها تا حدی عاری از خود-انرژی هستند. اما پیچیدگی اصلی آنها در این است که جمله‌ی انرژی جنبشی تابعی صریح از چگالی نبوده و به همین دلیل مشتق تابعی را نمی‌توان به شکل مستقیم تعیین نمود.



شکل ۳-۳ نرده‌بان تقریب‌ها

۲.۳.۵.۳ تابع‌های تبادلی-همبستگی هیبریدی

تابع‌های تبادلی-همبستگی هیبریدی یک رده باکاربرد فراوان از تقریب‌های ارائه شده برای تابعی‌های تبادلی-همبستگی هستند که در آنها سهم مشخصی از تابعی تبادلی دقیق E_x^{exact} با تابعی‌های بدست آمده از سایر روش‌ها (ابتدا به ساکن، شبه تجربی ...) ادغام می‌شود. برای نمونه، تابعی هیبریدی رایج B3LYP (که عدد ۳ تعداد پارامترها را نشان می‌دهد) به صورت زیر تعریف می‌شود [۴۲]

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{exact} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_c^{VWN} + a_c E_c^{LYP} \quad (۸۶-۳)$$

در رابطه بالا، E_x^{exact} برابر است با

$$E_x^{exact} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (87-3)$$

E_x^{HF} که به دلیل استفاده‌ی آن در توصیف هارتی-فوک برای انرژی تبادلی دقیق، گاهی این جمله را با نیز نشان می‌دهند که به معنای استفاده از اوربیتال‌های HF می‌باشد. در تابعی هیبریدی فوق مقادیر پارامترها $a_c = 0.81$, $a_x = 0.72$, $a_0 = 0.20$ به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که تطابق خوبی با انرژیهای اتمیزاسیون مولکولی تجربی داشته باشد. این تابعی با توجه به نتایج بسیار خوب در مورد انرژی‌های یونش، انرژی برانگیختگی و گاف انرژی، در محاسبات شیمی کوانتومی بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. از دیگر تابعی‌های هیبریدی رایج می‌توان به HSE, B3PW91, PBE0 و توابع متا هیبریدی اشاره نمود. در تابعی B3PW91 با E_c^{PW91} E_c^{LYP} جایگزین می‌شود و از همان مقادیر α استفاده می‌کند.

همانگونه که در بخش‌های قبل اشاره شد، رفتار مجانبی تابعی XC اهمیت بالایی در صحت نتایج حاصل از محاسبات دارد. گوردون و همکاران نشان دادند [۴۳] رفتار مجانبی غلط تابعی‌های رایج (شامل B3LYP) مسئول شکست نظریه‌ی تابعی چگالی وابسته به زمان، در توصیف گذارهای همراه با انتقال بار می‌باشد. سوالی که بلاfacله مطرح می‌شود این است: چرا تقریب B3LYP که دارای کسر مشخصی از تابعی تبادلی دقیق است با چنین مشکلی روبرو می‌شود؟

پاسخ چنین است؛ تقریب B3LYP سهم ثابتی ($0/2$) از تابعی تبادلی هارتی را با تابعی‌های خالص DFT ترکیب می‌نماید، و پتانسیل تبادلی در حد $r \rightarrow \infty$ به جای r^{-1} دارای رفتار $r^{-0.2r^{-1}}$ -است. به منظور رفع این نقیصه سوندا¹ و همکاران پتانسیل تصحیح شده در بلندبرد² (LC) را ارائه نمودند [۴۴] که در آن عملگر دافعه‌ی دو الکترون با استفاده از تابع خطأ³ (erf) به دو جمله‌ی کوتاه برد و بلند برد تقسیم می‌شود:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - erf(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{erf(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (88-3)$$

¹ Tsuneda

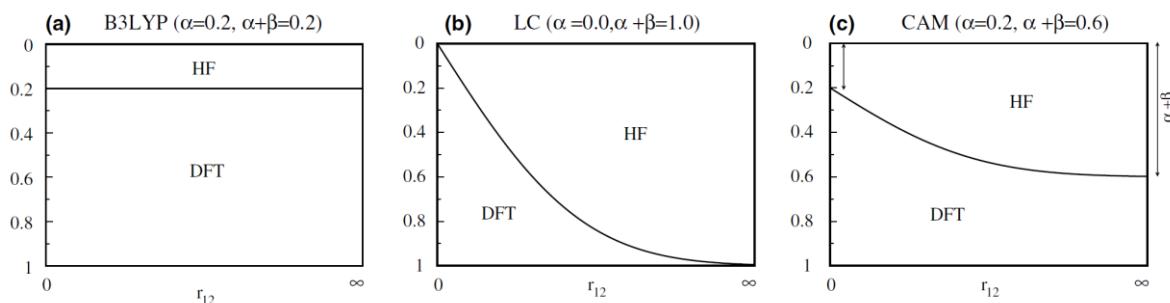
² Long-range Corrected

³ Error function

با این تقسیم بندی سهم پتانسیل تبادلی هارتی در فواصل دور به سمت یک میل نموده و مساله فوق الذکر تا حدودی مرتفع می‌گردد. یانای^۱ و همکاران با وارد کردن پارامترهای α و β عبارت فوق را به شکل زیر تعمیم دادند:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \operatorname{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \operatorname{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (89-3)$$

که در آن پارامترهای α و β با استفاده از نتایج تجربی اتمیزاسیون تعدادی از گازهای ساده به دست می‌آیند. تابعی حاصل از تعمیم فوق موسوم به^۲ CAM-B3LYP^۳ است که در پیش‌بینی گذارهای همراه با انتقال بار، نتایج آن توافق خوبی با نتایج تجربی نشان می‌دهد. در شکل ۴-۳ رفتار تابعی‌های تبادلی همبستگی B3LYP و LC-Corrected B3LYP به ازای فواصل کوتاه و بلند مقایسه شده است.



شکل ۴-۳ مقایسه رفتار پتانسیلهای CAM-B3LYP و Tsuneda (LC)، B3LYP

۶.۳ روش‌های حل معادلات کوهن شم

با توجه به آنچه در بخش‌های قبل گفته شد، حل معادلات تکذرهای کوهن‌شم، توابع موج تک ذرهای و از روی آنها چگالی حالت پایه را تعیین می‌نماید. نخستین مساله در این روند، وابستگی خود عملگر هامیلتونی به چگالی است. در محاسبات واقعی یک روند عددی برای رسیدن به حل خودسازگار به کار

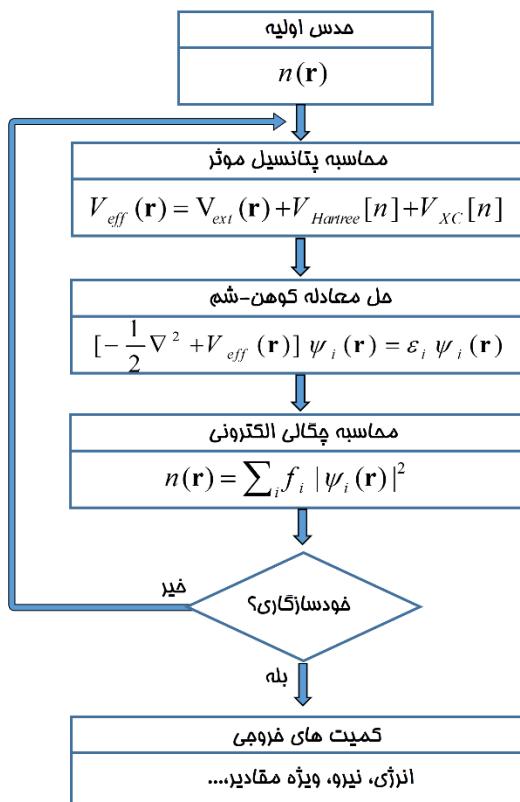
¹ Yanai

² Coulomb-attenuating method B3LYP

گرفته می‌شود که طی آن V_{eff} و $n(r)$ متناوباً تغییر می‌کنند. در اینجا به جزئیات عددی حل معادله شرودینگر نمی‌پردازیم و این مرحله را به عنوان جعبه‌ی سیاهی در نظر می‌گیریم که به ازای هر پتانسیل ورودی V^{in} چگالی خروجی n^{out} به شکل یکتا به دست می‌دهد ($V^{in} \rightarrow n^{out}$). به ازای شکل مشخص تابعی تبادلی-همبستگی، یک حدس اولیه برای چگالی به عنوان ورودی، یک پتانسیل موثر تعریف می‌کند که قراردادن این پتانسیل موثر در معادله شرودینگر به توابع موج و یک چگالی خروجی منجر می‌شود و این چرخه ادامه می‌یابد.

$$V^{(i)} \rightarrow \{\psi_j\}^{(i+1)} \rightarrow n^{(i+1)} \rightarrow V^{(i+1)} \quad (90-3)$$

این روند تا جایی ادامه می‌یابد که چگالی ورودی و خروجی اختلاف بسیار کوچکی داشته باشند.



شکل ۳-۵ روند حل خودسازگار معادلات کوهن-شم

در گام بعدی به حل معادله KS می‌پردازیم.

اهمیت حل معادله شرودینگر مربوط به الکترون‌های غیر بر هم‌کنشی در یک پتانسیل موثر موضعی در بخش قبلی مورد تاکید قرار گرفت. معادله شرودینگر تک ذره‌ای به صورت زیر بیان می‌شود

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (91-3)$$

یک گام اساسی در حل معادله‌ی شرودینگر انتخاب پایه‌ی مناسب جهت بسط تابع موج مطابق رابطه‌ی زیر است.

$$\varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{j\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (92-3)$$

در رابطه‌ی فوق اندیس φ تابع موج‌ها (نوارها)ی گوناگون را برچسب می‌زنند و α بر روی پایه‌های فضا می‌چرخد. هر چه توابع پایه با رفتار واقعی الکترون‌ها انطباق بیشتری داشته باشند نتایج دقیق‌تر و سریع‌تر به دست می‌آیند. بنابراین منطقی است که انتظار داشته باشیم در استفاده از پایه‌های متفاوتی در مسائل مختلف به نتایج مطلوب بیانجامد. قرار دادن معادله‌ی (92-3) در معادله‌ی (87-3) و با استفاده از وردش نسبت به ضرایب C_i معادله‌ی شرودینگر دیفرانسیلی مرتبه‌ی دوم به یک معادله‌ی جبری ویژه مقداری تبدیل می‌شود و معادله‌ی مشخصه‌ی زیر به دست می‌آید.

$$\begin{aligned} \sum (H_{\alpha\beta} - ES_{\alpha\beta}) C_\alpha &= 0 \\ H_{\alpha\beta} &= \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}) H \phi_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ S_{\alpha\beta} &= \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r}) \phi_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (93-3)$$

در یک دسته‌بندی کلی، توابع پایه رایج را می‌توان در گروه جایگزیده¹ و ناجایگزیده² تقسیم نمود. امواج تخت و موجک‌ها³ از رایج‌ترین توابع پایه ناجایگزیده، و توابع پایه اسلیتر، گائوسی از کاربردی‌ترین توابع جایگزیده می‌باشند. همچنین در برخی از روش‌های مدرن ترکیبی استفاده از ترکیبی از هر دو نوع این توابع پایه در دستور کار قرار گرفته است.

¹ Localized

² Delocalized

³ Wavelet

روش‌های محاسباتی در علم مواد به لحاظ تاریخی و همچنین چشم انداز و کاربردها در دو دسته‌ی روش-های شیمی کوانتمومی^۱ و روش‌های حالت جامدی تقسیم بندی شده‌اند [۴۶]. در روش‌های شیمی کوانتمومی از توابع پایه‌ی جایگزیده استفاده می‌شود و کاربرد عمده‌ی آنها در حل مسایل مربوط به مولکول‌ها و خوشه‌ها (سیستم‌های محدود با سطوح باز) می‌باشد. بسته‌های نرم‌افزاری Gaussian، GAMESS، ADF و NWChem از شناخته شده‌ترین نرم‌افزارهای مبتنی بر این رهیافت می‌باشند.

از سوی دیگر در روش‌های حالت جامدی غالباً از امواج تخت به عنوان توابع پایه استفاده شده و نتایج در شبکه وارون به دست می‌آیند. این رهیافت در حل مسائل مربوط به بلورها و ساختارهای گستردۀ متناوب (یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی) کاربرد فراوان دارد. از معروف‌ترین بسته‌های نرم‌افزاری این ردۀ می‌توان به VASP [۴۷]، ABINIT و Quantum-ESPRESSO، WIEN2K اشاره نمود.

در این پژوهش کسر بالایی از محاسبات به کمک بسته‌های نرم‌افزاری کوانتم اسپرسو^۲ و GAMESS [۴۸] انجام شده و با توجه به اینکه این دو بسته‌ی محاسباتی به ترتیب بر اساس امواج تخت و توابع گائوسی توسعه یافته‌اند، در دو بخش بعد بر حل معادلات تکذرهای به کمک این روش‌ها متمرکز می‌شویم.

۱.۶.۳ روش امواج تخت^۳ (PWs)

این روش عموماً در جامدات بلوری (سیستم‌های متناوب) بکار گرفته می‌شود، هرچند بکار گیری آن در مورد سیستم‌های محدود غیربلوری نیز با اعمال برخی شرکدها امکان‌پذیر است. وقتی با یک سیستم متناوب کار می‌کنیم، کار کردن در شیکه وارون معمولاً ساده‌تر است. قبل از هر چیز برای بسط توابع موج باید از برآورده شدن قضایای بلوخ اطمینان حاصل کنیم. به عبارتی هر ترکیب خطی که به عنوان حل معادله‌ی شرودینگر در این سیستم‌ها پیشنهاد می‌شود باید شرط تناوب انتقالی را برآورده نماید. بدین منظور رابطه‌ی عمومی (۹۲-۳) باید به شکل زیر اصلاح گردد

¹ Quantum chemical approaches

² Quantum-ESPRESSO

³ Plane waves

$$\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} \sum_{\alpha=1}^M c_{j\alpha}^{(k)} \phi_\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{j\alpha}^{(k)} \phi_\alpha^{(k)}(\mathbf{r}) \quad (94-3)$$

که در رابطه‌ی فوق $\phi_\alpha^{(k)}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} \phi_\alpha(\mathbf{r})$ و k بردار موج در منطقه‌ی اول بریلوئن را نشان می‌دهد. این رابطه مشخصه‌ی ساختار متناوب بوده و مستقل از توابع پایه‌ی انتخابی (جایگزینه‌ی یا امواج تخت) می‌باشد. در گام بعدی توجه خود را بر روی تابع $\phi_\alpha^{(k)}(\mathbf{r})$ متمرکز می‌نماییم. می‌دانیم که هر تابع در فضای حقیقی را می‌توان با استفاده از تبدیل فوریه به شکل زیر بیان نمود.

$$u_k(r) = \int e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \tilde{u}_k(\mathbf{g}) d\mathbf{g} \quad (95-3)$$

اما از آنجا که تابع $\phi^{(k)}(\mathbf{r})$ یک تابع متناوب است تنها مجاز به انتخاب مقادیری از \mathbf{g} هستیم که شرط زیر را برآورده سازند

$$e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_j} = 1 \quad (96-3)$$

به عبارتی بردارهای \mathbf{g} در این حالت به بردارهای شبکه وارون محدود می‌شود و برای $\phi^{(k)}(\mathbf{r})$ خواهیم داشت:

$$\phi^{(k)}(\mathbf{r}) = \frac{e^{ik \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (97-3)$$

حال اگر توابع پایه به شکل زیر (یک موج تخت) در نظر بگیریم

$$\phi_G(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (98-3)$$

این توابع با توجه به رابطه زیر به یک بهنجار شده است

$$\langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i(G-G') \cdot r} d\mathbf{r} = \frac{1}{\Omega} (\Omega \delta_{G,G'}) = \delta_{G,G'} \quad (99-3)$$

به عبارت دیگر امواج تخت متناظر با بردارهای موج مختلف $G' \neq G$, برهم عمودند. بنابراین تابع موج‌های متناظر با ویژه‌مقادیر Z را می‌توان به شکل زیر بیان نمود

$$\varphi_j^{(k)}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{jk}(\mathbf{G}) \phi_G(\mathbf{r}) \quad (100-3)$$

نکته ظریف در استفاده از این پایه‌ها این است که معادله‌ی شروودینگر برای هر بردار خاص \mathbf{k} به شکل جداگانه حل می‌شود. با توجه به این نکته، اگر عامل فازی را نیز درون تعریفتابع پایه مشارکت دهیم می‌توان تابع پایه متناظر با بردار موج \mathbf{k} را به شکل زیر بازتعریف نمود.

$$\phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}).\mathbf{r}} \quad (101-3)$$

با در نظر گرفتن تعریف فوق، رابطه‌ی (۱۰۰-۳) به شکل زیر بازنویسی می‌شود

$$\varphi_j^{(\mathbf{k})}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=0}^{\infty} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (102-3)$$

با استفاده از بیان فوق می‌توان عناصر ماتریس هامیلتونی و برهم‌نهی رابطه‌ی (۹۳-۳) را به شکل زیر بیان نمود:

$$S_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \quad (103-3)$$

$$T_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \nabla^2 | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \quad (104-3)$$

$$V_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} = \langle \phi_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}} | \tilde{V} | \phi_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}').\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (105-3)$$

که $\tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ تبدیل فوریه پتاویسیل است. بنابراین معادله شروودینگر در پایه امواج تخت به شکل زیر نوشته می‌شود

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left(\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} + \tilde{V}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}') = \varepsilon_{j\mathbf{k}} C_{j\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \quad (106-3)$$

برای اینکه ضرایب بسط $\{C_j\}$ صفر نباشند، بایستی دترمینان ضرایب صفر شود که از حل آن $\{C_j\}$ ها و $\{\varepsilon_j\}$ ها به دست می‌آیند. از رابطه‌ی فوق بدیهی است که ابعاد دترمینان با تعداد بردارهای شبکه وارون موجود در بسط تعیین می‌گردد. بنابراین، سوال بعدی که مطرح می‌شود آنست که تعداد جملات بسط چندتاست؟ از دیدگاه ریاضی بسط فوریه فوق نیازمند بی‌نهایت بردار در شبکه وارون است در حالیکه در عمل ضرایب فوریه فوق با افزایش طول بردار $|\mathbf{G} + \mathbf{k}|$ کوچکتر می‌شوند بنابراین بسط فوریه فوق را می‌توان متناهی در نظر گرفت و تعداد آنها را به بردار موج‌هایی با انرژی جنبشی کمتر از انرژی قطع محدود نمود

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_{cut} \quad (107-3)$$

به عنوان مثال در مورد نقطه‌ی گاما (مرکز منطقه‌ی اول بریلوئن) که در آن $k=0$ است، خواهیم داشت

$$|\mathbf{G}| < G_{cut} = \sqrt{2E_{cut}} \quad (108-3)$$

با توجه به اینکه به دلایل تاریخی انرژی قطع معمولاً در واحد اتمی ریدبرگ بیان می‌شود رابطه فوق به شکل زیر در می‌آید

$$G_{cut} = 2\sqrt{E_{cut}} \quad (109-3)$$

در نظر گرفتن بسط با تعداد جملات محدود، یک خطای محسوباتی در کمیت‌های فیزیکی به وجود می‌آورد که این خطای را می‌توان بسادگی با افزایش انرژی قطع تا رسیدن به دقت مورد نظر برای هر کمیت دلخواه کنترل نمود [۴۹].

۲.۶.۳ توابع جایگزینده

در بسیاری از روش‌های شیمی کوانتومی، انجام محاسبات با بسط اوربیتال‌های مولکولی (MO) بر حسب مجموعه‌ای از توابع پایه جایگزینده اتمی χ_r شروع می‌شود

$$\phi_i = \sum_r c_{ir} \chi_r \quad (110-3)$$

در ساده‌ترین مثال توابع پایه برای مولکولهای دو اتمی معمولاً به صورت اوربیتال‌های اتمی در نظر گرفته می‌شوند که برخی روی یک اتم و باقیمانده روی اتم دیگر متتمرکز شده‌اند. هر اوربیتال اتمی را می‌توان به صورت یک ترکیب خطی از یک یا چند اوربیتال نوع اسلیتر (STO) نشان داد. یک STO که روی اتم a متتمرکز بوده دارای شکل کلی $Nr_a^{n-1} e^{\zeta r_a} Y_l^m(\theta_a, \varphi_a)$ است که در این رابطه n یک عدد طبیعی است که نقش عدد اصلی کوانتومی را بازی می‌کند، r_a فاصله از هسته‌ی اتم a و ζ ثابتی متناسب با بار موثر هسته است.

در روش ترکیب خطی توابع اسلیتر (LC-STO) برای مولکول‌های چند اتمی، از STO‌های متتمرکز روی هر کدام از اتمها استفاده می‌شود. وجود بیش از دو اتم مشکلاتی را در محاسبه انتگرال‌های مورد نیاز به وجود می‌آورد. برای یک مولکول سه اتمی، با انتگرال‌های سه مرکزی، دو مرکزی و تک مرکزی مواجه

می‌شویم. برای یک مولکول با چهار اتم یا بیشتر، انتگرال‌های چهار مرکزی نیز وجود دارد، اما با افزایش تعداد اتم‌ها به بیش از چهار اتم، تعداد مراکز موجود در انتگرال‌های هامیلتونی از چهار تجاوز نمی‌کند. مشکل اصلی این روش زمان نسبتاً بالا برای حل انتگرال‌های چهار-مرکزی توسط رایانه‌هاست. برای سرعت بخشیدن به محاسبه‌ی انتگرال‌های مولکولی، boys در سال ۱۹۵۰ پیشنهاد کرد که به جای STO‌ها برای اوربیتال‌های اتمی در یکتابع موج LCAO از توابع نوع گائوسی^۱ (GTF) استفاده شود. یک گائوسی دکارتی که روی اتم b مرکز است به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$g_{ijk} = Nx_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \quad (111-3)$$

که i,j,k اعداد صحیح نامنفی‌اند، α یک نمای اوربیتالی مثبت است، و x_b و y_b و z_b مختصات دکارتی هستند که نسبت به مبدأ مختصات روی هسته b تعریف شده‌اند و r_b فاصله r تا b است. ثابت بهنجارش گائوسی-دکارتی برابر است با

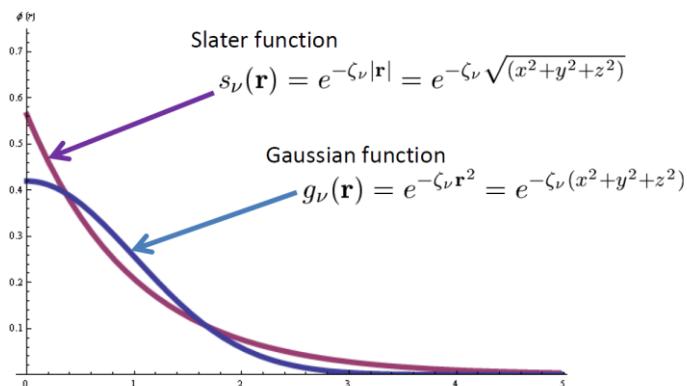
$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (112-3)$$

هنگامی که $i+j+k=0$ باشد (یعنی $k=0, j=0, i=0$ GTE یک گائوسی نوع- s -نمایده می‌شود، هنگامی که $i+j+k=1$ باشد یک گائوسی نوع- p -خواهیم داشت که دارای فاکتور x_b و y_b و z_b است. هنگامی که $i+j+k=2$ باشد یک گائوسی نوع- d -داریم. شش گائوسی نوع- d با عامل‌های $x_b^2, y_b^2, z_b^2, x_b y_b, x_b z_b, y_b z_b$ وجود دارد. اگر بخواهیم، می‌توانیم پنج ترکیب خطی (که دارای عامل‌های $x_b^2 - y_b^2, y_b z_b, x_b z_b, x_b y_b$ و $x_b^2 - 3z_b^2 - r_b^2$ هستند) تشکیل می‌دهیم که رفتار زاویه‌ای مشابه اوربیتال‌های اتمی واقعی $3d$ داشته باشند ترکیب خطی ششم با عامل $x_b^2 + y_b^2 + z_b^2 = r_b^2$ ، دارای تقارن کروی مشابه با توزیع فضایی اوربیتال‌های s است. گاهی اوقات، این ترکیب خطی ششم از مجموعه پایه حذف می‌شود. همین‌طور، ۱۰ گائوسی نوع- f وجود دارد و می‌توان آنها را طوری با هم ترکیب کرد تا رفتار زاویه ای مانند هفت اوربیتال اتمی $4f$ واقعی داشته باشند. (به طور کلی، ترکیب خطی گائوسیهای دکارتی را می‌توان به گونه‌ای تشکیل داد که به شکل $Nr_b^l e^{-\alpha r_b^2} (Y_l^{m*} \pm Y_l^m) / \sqrt{2}$ باشند). برخی موقعیت‌ها به جای گائوسیهای دکارتی از گائوسیهای کروی استفاده

¹ Gaussian Type Functions

می‌شود که شکل حقیقی آنها به صورت $\sqrt{2}Nr_b^{n-1}e^{-\alpha r^2}(Y_l^{m^*} \pm Y_l^m)$ است. امتیاز اصلی این توابع این است که زمان محاسبه انتگرال گائووسی در رایانه، نسبت به محاسبه انتگرال اسلیتر بسیار کم است. دلیل این امر آن است که حاصلضرب دو تابع گائووسی که روی دو نقطه متفاوت متتمرکز شده باشند معادل حاصلضرب یک تابع گائووسی به مرکز یک نقطه سوم و یک تابع نمایی از فاصله‌ی دو مرکزی باشد. بنابراین، تمام انتگرال‌های دافعه‌ای دو الکترونی سه و چهار مرکزی به انتگرال‌های دو مرکزی تبدیل می‌شوند.

مقایسه رفتار یک تابع گائووسی و اسلیتر در شکل ۶-۳ نشان داده است که در آن مبدا روی هسته در نظر گرفته شده است. یک تابع گائووسی در نقاط نزدیک به هسته (مقادیر کوچک r_b) شباهت اندکی با اوربیتال اتمی (AO)، پیدا می‌کند. برای نمایش دقیق‌تر یک AO، باید از یک ترکیب خطی از چندین گائووسی استفاده کرد.



شکل ۶-۳ مقایسه رفتار تابع گائووسین و اسلیتر

امروزه در محاسبات عملی، هر تابع پایه را به صورت یک ترکیب خطی بهنجار از چند تابع گائووسی به صورت زیر در نظر می‌گیرند:

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (113-3)$$

که g_u گائووسی‌های دکارتی بهنجار هستند که روی اتم یکسانی متتمرکز شده‌اند و مقادیر ζ_u آنها مشابه یکدیگر است، اما a_u ‌های متفاوتی دارند. ضرایب ادغام d_{ur} ضرایبی هستند که از برازش توابع جدید با

STO ها به دست می‌آیند و به تبع آن در حین محاسبه ثابت نگه داشته می‌شوند. در معادله بالا، یک تابع نوع گائووسی ادغام شده (CGTF^۱) و g^8 ها گائووسی‌های اولیه نامیده می‌شوند.

خاطر نشان می‌شود، در بسط LCAO می‌توان به ازای هر اوربیتال اتمی حول هر مرکز چند تابع گائووسی در نظر گرفت. مجموعه‌های توابع پایه معمولاً بنا به تعداد توابع پایه‌ای که جایگزین هر اوربیتال اتمی می‌شود، نامگذاری می‌شوند. در اینجا برخی از واژگان مورد استفاده برای توصیف مجموعه‌های پایه STO را مورد توجه قرار می‌دهیم.

مجموعه پایه مینیمال^۲ (یا حداقلی)، مجموعه‌ای متشکل از یک STO برای تمامی اوربیتال‌های اتمی لایه درونی و لایه والانس هر اتم است.

مجموعه پایه زتا دوگانه^۳ (DZ) با جایگزین کردن هر STO از یک مجموعه پایه مینیمال با دو STO که دو نمای اوربیتالی ζ (زتا) متفاوت دارند، به دست می‌آید. از آنجا که بعد ماتریس هامیلتونی توسط تعداد جملات بسط تعیین می‌گردد، برای مجموعه‌ی DZ ماتریس بزرگتری باید قطری شود.

مجموعه پایه زتا سه‌گانه^۴ (TZ) هر STO در یک مجموعه پایه مینیمال با سه STO جایگزین می‌شود که نمای اوربیتالی آنها متفاوت است.

مجموعه پایه والانس-شکافته^۵ (SV) از دو یا بیشتر STO برای هر اوربیتال اتمی (AO) لایه والانس و تنها یک STO برای لایه درونی (مغزه) استفاده می‌شود که مجموعه پایه SV برای اوربیتال‌های لایه درونی مینیمال و برای اوربیتال‌های اتمی والانس، زتا دوگانه (یا زتا سه‌گانه و ...) است. مجموعه والانس-شکافته شده بر طبق تعداد STO‌های مورد استفاده برای هر اوربیتال اتمی لایه والانس، زتا دوگانه والانس (VDZ)، زتا سه‌گانه والانس (VTZ) و... نامیده می‌شوند.

¹ Contracted Gaussian-type function

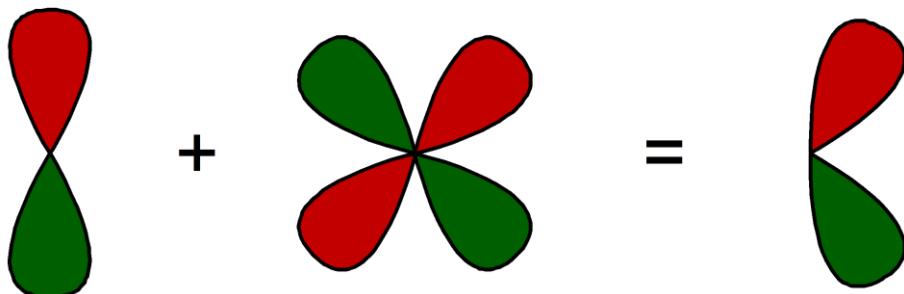
² Minimal

³ Double-zeta

⁴ Triple-zeta

⁵ Split-valence

پس از تشکیل مولکول، شکل اوربیتالهای اتمی اعوجاج پیدا می‌کند و مراکز بار آنها جابه‌جا می‌شود. برای ممکن ساختن این قطبش، باید توابع پایه STO ای اضافه شوند که عدد کوانتموی ۱ آنها بزرگتر از حداقل ۱ لایه والانس اتم حالت پایه باشد. هر مجموعه پایه قطبی شده (P) است. یک نمونه متداول مجموعه زتای دوگانه به علاوه قطبش (DZP یا DZ+P) است که به عنوان نمونه به مجموعه زتای دوگانه برای هر اتم (ردیف اول) و (ردیف دوم) یک مجموعه از پنج تابع $3d$ و برای هر اتم هیدروژن سه تابع $2p$ ($2p_x, 2p_y, 2p_z$) افزوده می‌شود. شماتیک قطبش اوربیتال p_y در اثر اضافه شدن اوربیتال d_{xy} در شکل ۷-۳ آمده است.



شکل ۷-۳ قطبش اوربیتال p_y در اثر اضافه شدن اوربیتال d_{xy}

اکنون به بررسی اجمالی واژگان مجموعه پایه گائوسی می‌پردازیم.

در صورتی که هر تعریف، (CGTE) با (STO) جایگزین شود، طبقه بندی مورد استفاده برای پایه STO برای مجموعه های پایه CGTF نیز به کار برده می‌شود.

همانگونه که گفته شد، در محاسبات مولکولی با استفاده از توابع پایه CGTF، نمای اوربیتالی و ضرایب ادغام توابع پایه ثابت در نظر گرفته می‌شوند که مقادیر آنها از پیش تعیین می‌گردد. بنابراین، در یک محاسبه با مجموعه مینیمال CGTF، راهی برای تنظیم اندازه توابع پایه متناسب با محیطهای مولکولی مختلف وجود ندارد. با استفاده از یک مجموعه پایه زتای دوگانه، اجازه داده می‌شود که اندازه اوربیتالهای اتمی از یک مولکول به مولکول دیگر تغییر کند. با اضافه کردن توابع قطبش، اجازه داده می‌شود که شکل AOها هم تغییر کند که در نتیجه آن چگالی بار به دور از هسته‌ها منتقل شده و وارد مناطق پیوندی در مولکول مورد نظر می‌شود.

چندین روش برای تشکیل مجموعه‌های گائوسی ادغام شده وجود دارد. مجموعه‌های CGTF مینیمال اغلب با برازش STO‌ها تشکیل می‌شوند. برای این منظور، با یک مجموعه پایه مینیمال STO به ازای هر AO و با ثابت نگهداشتن نماهای اوربیتالی STO در مقادیری که مشخص شده، که در محاسبات مربوط به مولکولهای کوچک جواب قابل قبول می‌دهند، شروع می‌کنیم. سپس، هر STO به صورت یک ترکیب خطی از N گائوسی تقریب می‌شود که ضرایب موجود در ترکیب خطی و نماهای اوربیتالی گائوسی طوری انتخاب می‌شوند تا بهترین برازش حداقل مربعات برای STO مورد نظر به دست اید. به ازای $N=3$ ، مجموعه‌ای از CGTF‌ها به دست می‌آید که STO-3G نامیده می‌شود، این مجموعه پایه برای اتمهای H تا I تعریف شده است. از آنجا که یک ترکیب خطی از سه گائوسی تنها تقریبی از یک STO است، مجموعه پایه STO-3G مانند یک محاسبه STO با مجموعه پایه مینیمال نتایج کاملاً خوبی به دست نمی‌دهد. هر چند این پایه برای محاسبات با دقت بالا چندان مطلوب نمی‌باشد. امروزه یکی از رایج‌ترین توابع پایه در شیمی کوانتومی، توابع پایه‌ی پوپل است که به خانواده توابع والانس-شکافته تعلق داشته و به شکل $-x$ $-yzG$ نامگذاری می‌شوند. که در این نامگذاری x عدد صحیحی است که تعداد گائوسی‌های اولیه سازنده‌ی اوربیتال اتمی مربوط به لایه‌ی درونی را تعیین می‌کند، در حالیکه y و z به ترتیب تعداد گائوسی‌های سازنده‌ی اوربیتال‌های والانس درونی و بیرونی را تعیین می‌نمایند. به عنوان مثال، مجموعه توابع پایه‌ی 3-21G از ترکیب ۳ گائوسی برای ساختن اوربیتال‌های لایه مغزه، ۲ گائوسی برای ساختن اوربیتال والانس درونی و یک گائوسی برای ساختن اوربیتال‌های والانس بیرونی بهره می‌گیرد. کتابخانه نسبتاً کاملی از داده‌های مربوط به نماها و همچنین ضرایب ادغام گائوسی‌ها، جهت بکارگیری در بسته‌های نرم‌افزاری گوناگون (به تفکیک عناصر جدول تناوبی) در تارنمای <https://bse.pnl.gov/bse/portal> موجود است.[۵۰]

۴ فصل چهارم

محاسبات حالت برانگیخته

در ک دقيق از خواص حالت های برانگیخته الکترونی و مکانيسم تحولات ايجاد شده در مولکول پس از قرار گرفتن در معرض تابش نور، يکی از اساسی ترین ملزومات بررسی فرایندهای طی شده در سلول های خورشیدی است. افزایش دانش ما در مورد خواص حالت های برانگیخته مواد گوناگون (به ویژه حساسگرهای می تواند در طراحی ساختارهای جدید جهت جذب موثر نور خورشید و انجام واکنش های مطلوب درون سلول به ما ياری رساند. حالت برانگیخته برای يک مولکول وقتی حاصل می شود که مولکول در اثر جذب انرژی از محیط (به عنوان مثال از فوتون های تابیده شده بر آن) در ترازهای انرژی بالاتر از حالت پایه قرار گیرد [۵۱].

طبق آنچه که در فصل گذشته گفته شد، روش هایی همچون هارتی-فوک و DFT در محاسبات حالت پایه ابزار مناسبی محسوب می شوند. اما اين ابزارها قادر به توصیف سیستم و خواص آن در حالت برانگیخته نمی باشند. در دهه های اخیر چندین روش محاسباتی متفاوت بر پایه توسعه روش های هارتی-فوک و DFT، جهت بررسی حالت های برانگیخته ارائه شده اند، که از آنها می توان به روش برهمنش آرایشی¹ (CI) و نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان اشاره نمود. در این فصل ابتدا نگاهی اجمالی به روش CI خواهیم داشت و سپس به شکل تفصیلی به نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان خواهیم پرداخت.

۱.۴ روش برهمنش آرایشی تک-مرجعی (CIS)

روش CIS به لحاظ محاسباتی و مفهومی ساده ترین روش ابتدا به ساكن مبتنی بر تابع موج است که حالت خاصی از روش عمومی تر برهمنش آرایشی (CI) به حساب می آید. مطابق آنچه در فصل قبل گفته شد، اساس کار روش CI بر جایگزینی یک ترکیب خطی از دترمینان های اسلیتر به جای تک دترمینان روش هارتی-فوک استوار است که در این دترمینان ها یک یا چند تابع موج تک-ذره ای پر با توابع موج تک-ذره ای خالی جایگزین شده است. در روش CIS به عنوان حالت خاصی از روش CI، تنها دترمینان های شامل یک برانگیختگی در بسط تابع موج ظاهر می شوند. نقطه ای آغاز استخراج روابط CIS تابع موج حالت

¹ Configuration Interaction Singles

پایه‌ی هارتی-فوک، $\Phi_0(\mathbf{r})$ است که متناظر با بهترین تک دترمینان اسلیتر است که حالت پایه سیستم را توصیف می‌کند.

$$\Phi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{\phi_1(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r}) \dots \phi_n(\mathbf{r})\} \quad (1-4)$$

که $\phi_i(\mathbf{r})$ ها متناظر با اوربیتال‌های فضایی اشغال شده است که از حل معادله‌ی هارتی-فوک به دست می‌آید.

حل معادلات هارتی-فوک برای حالت پایه با استفاده از مجموعه‌ی K -عضوی توابع پایه، n اوربیتال مولکولی پر، $\phi_i(\mathbf{r})$ و $\phi_{K-n}(\mathbf{r})$ اوربیتال خالی، برای اینجا و از این پس اندیس-های $i, j, k, l, a, b, c, \dots$ برای اوربیتال‌های پر، p, q, r, \dots برای اوربیتال‌های عمومی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در روش CI توابع موج الکترونی به صورت ترکیب خطی از دترمینان اسلیتر حالت پایه و دترمینان‌های برانگیخته بیان می‌شوند. دترمینان برانگیخته از جایگزینی اوربیتال‌های اشغال شده‌ی حالت پایه با اوربیتال‌های خالی به دست می‌آید. با جایگزینی یک اوربیتال اشغال شده‌ی i با یک اوربیتال خالی، دترمینان‌های اسلیتر "یکبار برانگیخته"، $\Phi_i^a(\mathbf{r})$ به دست می‌آیند که در بسط تابع موج CI مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین تابع موج Ψ_{CIS} به شکل زیر را خواهیم داشت

$$\Psi_{CIS} = \Psi_0 + \sum_{ia} c_i^a \Phi_i^a(\mathbf{r}) \quad (2-4)$$

که در رابطه فوق جمع روی $N \times v$ تا زوج ia انجام می‌شود. با در نظر گرفتن چنین تابع موج بس‌ذره‌ای برای معادله‌ی شردینگر مستقل از زمان خواهیم داشت

$$\hat{H}(\mathbf{r}) \Psi_{CIS}(\mathbf{r}) = [\hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{el-nuc}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{el-el}(\mathbf{r})] \Psi_{CIS}(\mathbf{r}) = E_{CIS} \Psi(\mathbf{r}) \quad (3-4)$$

با ضرب کردن رابطه‌ی (3-4) از سمت چپ در $\langle \Phi_j^b |$ ، جایگذاری بسط (2-4) به جای تابع موج CIS و روابط تعامل بین دترمینان‌های اسلیتر خواهیم داشت

$$\sum_{ia} \langle \Phi_j^b | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle c_i^a = E_{CIS} \sum_{ia} c_i^a \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (4-4)$$

محاسبه عناصر ماتریس هامیلتونی در فضای دترمینان‌های یکبار برانگیخته به شکل زیر

$$\left\langle \Phi_j^b \middle| \hat{H} \middle| \Phi_i^a \right\rangle = (E_0 + \varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + (ia \parallel jb) \quad (5-4)$$

رابطه‌ای برای انرژی‌های برانگیختگی ($\omega_{CIS} = E_{CIS} - E_0$) به شکل زیر به دست آورد

$$\sum_{ia} \left\{ (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + (ia \parallel jb) \right\} c_i^a = \omega_{CIS} \sum_{ia} c_i^a \delta_{ij} \delta_{ab} \quad (6-4)$$

در رابطه بالا $\varepsilon_a, \varepsilon_i$ به ترتیب انرژی اوربیتال‌های تک الکترونی ϕ_a, ϕ_i هستند و $(ia \parallel jb)$ متناظر با انتگرال‌های پادمتریال شده‌ی دو الکترونی می‌باشند که به شکل زیر تعریف می‌شوند

$$(ia \parallel jb) = \iint dr dr' \left[\frac{\phi_i(r) \phi_a(r) \phi_j(r') \phi_b(r') - \phi_i(r) \phi_a(r) \phi_j(r') \phi_b(r')}{|r - r'|} \right] \quad (7-4)$$

رابطه‌ی (4-6) را می‌توان در نوتاسیون ماتریسی به شکل زیر بیان کرد

$$A\mathbf{X} = \omega \mathbf{X} \quad (8-4)$$

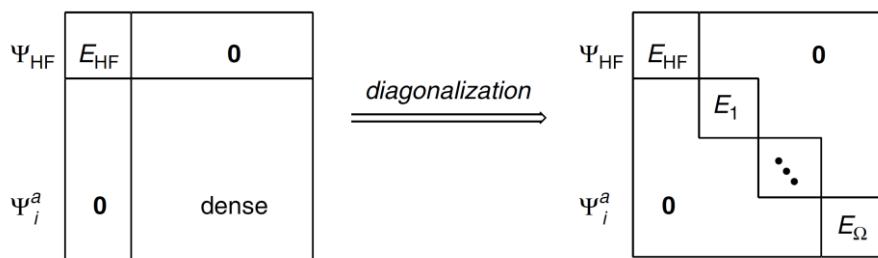
که در این رابطه A نمایش ماتریسی هامیلتونی در فضای دترمینان‌های تک برانگیخته می‌باشد و ω ماتریس قطری انرژی‌های برانگیختگی و \mathbf{X} ماتریس ضرایب بسط CIS است. اعضای ماتریس A به شکل زیر مشخص می‌شوند

$$A_{iajb} = (\varepsilon_a - \varepsilon_i) \delta_{ij} \delta_{ab} + (ia \parallel jb) \quad (9-4)$$

و انرژی‌های برانگیختگی نهایتاً از طریق حل معادله‌ی مشخصه زیر به دست می‌آید

$$(\mathbf{A} - \omega) \mathbf{X} = 0 \quad (10-4)$$

با استفاده از قواعد اسلیتر-کاندن [۵۲] می‌توان نشان داد نمایش ماتریس هامیلتونی در فضای توابع موج اسلیتر تک-برانگیخته طبق الگوی ارائه شده در شکل ۱-۴ خواهد بود. همانگونه که در شکل دیده می‌شود، تمامی عناصر ماتریسی بین حالت پایه و یکباربرانگیخته $\left\langle \Phi_0 \middle| \hat{H} \middle| \Phi_i^a \right\rangle$ برابر با صفر است (قضیه‌ی بریلوئن). باید توجه داشت که این قضیه فقط برای حالت‌های یکباربرانگیخته صادق است و اگر حالت‌های دوبار برانگیخته و بالاتر را در نظر می‌گرفتیم عناصر ماتریسی متناظر صفر نمی‌شوند.



شکل ۱-۴ نمایش ماتریس هامیلتونی در فضای دترمینان‌های اسلیتر تک-برانگیخته
یک بیان تحلیلی برای انرژی کل حالت‌های برانگیخته را می‌توان از رابطه‌ی ۴-۶ به شکل زیر به دست آورد

$$E_{CIS} = E_{HF} + \sum_{ia} (c_i^a)^2 (\epsilon_a - \epsilon_i) + \sum_{ia jb} c_i^a c_j^b (\langle ia \| jb \rangle) \quad (11-4)$$

در نتیجه E_{CIS} به شکل تحلیلی نسبت به پارامترهای خارجی، همانند جابجایی‌های هسته و میدان‌های خارجی مشتق‌پذیر بوده که بکارگیری تکنیک‌های مبتنی بر گرادیان تحلیلی در محاسبه‌ی خواص حالت برانگیخته را ممکن می‌سازد. عموماً انرژی‌های برانگیختگی محاسبه شده با روش CIS در حدود ۰/۵٪ الی ۲٪ الکترون ولت بیش از مقدار واقعی تخمین زده می‌شود. باتوجه به اینکه همبستگی الکترون‌ها در روش CIS (به عنوان تعمیمی از روش هارتی-فوک) در نظر گرفته نشده خطاهایی در حدود انرژی همبستگی زوج الکترون‌ها (که در مرتبه یک الکترون ولت می‌باشد) را می‌توان در این روش انتظار داشت [۵۳].

۲.۴ روش هارتی-فوک وابسته به زمان

معادلات هارتی-فوک وابسته به زمان برای نخستین بار توسط دیراک و از طریق فرمالیزم معادله‌ی حرکت و ماتریس چگالی ارایه گردید [۵۴] از آن زمان تاکنون استخراج روابط مربوط به این رهیافت، به چندین شکل متفاوت انجام شده است [۵۵]. معادلات هارتی-فوک وابسته به زمان تقریبی برای حل دقیق معادله‌ی شرودینگر وابسته به زمان ارایه می‌دهند که فرض اساسی این تقریب نمایش تابع موج سیستم در تمامی زمان‌ها به شکل یک دترمینان اسلیتر مت Shank از توابع موج تک ذره‌ای وابسته به زمان است.

نقطه‌ی آغاز برای استخراج معادله‌ی TDHF، معادله‌ی شرودینگر وابسته به زمان است

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi \quad (12-4)$$

که \hat{H} هامیلتونی وابسته به زمان است

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{H}}(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r}, t) \quad (13-4)$$

در رابطه فوق پتانسیل وابسته به زمان را می‌توان به شکل پتانسیل تک ذره‌ای بیان نمود

$$\hat{V}(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N v_i(\mathbf{r}, t) \quad (14-4)$$

با در نظر گرفتن تقریب یک دترمینان اسلیتیر برایتابع موج وابسته به زمان

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = |\phi_1(\mathbf{r}, t)\phi_2(\mathbf{r}, t)\dots\phi_N(\mathbf{r}, t)| \quad (15-4)$$

به یک معادله وابسته به زمان به شکل زیر می‌رسیم

$$\hat{F}(\mathbf{r}, t)\Phi(\mathbf{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, t) \quad (16-4)$$

فرض کنید سیستم در زمان $t=0$ حالت پایه $\Phi_0(\mathbf{r})$ باشد که از معادله هارتی-فوک مستقل از زمان تبعیت می‌کند. حال یک اختلال کوچک وابسته به زمان به این سیستم اعمال می‌شود و اوربیتال‌های دترمینان اسلیتیر به این اختلال پاسخ می‌دهند. روابط TDHF با استفاده از نظریه اختلال وابسته به زمان تا مرتبه‌ی اول به دست می‌آیند که در آن پاسخ خطی اوربیتال‌ها و عملگر فوک در نظر گرفته می‌شود یک روش برای استخراج معادلات TDHF استفاده از رهیافت ماتریس چگالی است. با توجه به اینکه این رهیافت در بخش بعد در روند کاملاً مشابهی، جهت استخراج روابط TDDFT به تفصیل مورد بحث قرار گرفته در اینجا تنها به نتایج آن در مورد روابط TDHF اکتفا می‌نماییم. با استفاده از رهیافت ماتریس چگالی می‌توان نشان داد، انرژی‌های برانگیختگی و ویژه بردارهای متناظر با آن‌ها به شکل زیر بیان می‌شوند.

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} \quad (17-4)$$

که در رابطه بالا عناصر ماتریس به شکل زیر تعریف می‌شوند

$$\begin{aligned} A_{ia jb} &= \delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (\mathbf{i}\mathbf{a} \parallel \mathbf{j}\mathbf{b}) \\ B_{ia jb} &= (\mathbf{i}\mathbf{a} \parallel \mathbf{j}\mathbf{b}) \end{aligned} \quad (18-4)$$

مقایسه‌ی روابط CIS با روابط TDHF نشان می‌دهد که با قرار دادن $B=0$ معادله‌ی CIS به TDHF تقلیل می‌یابد. هر چند رهیافت TDHF تعمیمی بر رهیافت CIS محسوب می‌شود اما بکارگیری آن

بهبود محسوسی نسبت به رهیافت CIS ایجاد نکرده و همچنان خطای موجود در این رهیافت از مرتبه‌ی یک الکترون ولت می‌باشد.

۳.۴ نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان

هرچند کاربرد DFT در توصیف خواص ساختاری و ساختار الکترونی حالت پایه با موقیت‌های چشمگیری همراه بوده است، اما همچنان بررسی گستره‌ی وسیعی از مسائل مهم در خارج از حیطه‌ی توانایی‌های این نظریه قرار دارد. از مهمترین این مسائل می‌توان به فرایندهای وابسته به زمان و خواص حالت برانگیخته سیستم‌های الکترونی اشاره نمود که این نارسایی‌ها، انگیزه‌ی اصلی برای توسعه نظریه‌ی تابعی وابسته به زمان به شمار می‌آیند. در تناصر با DFT ایده اولیه TDDFT این است که دینامیک یک سیستم کاملاً در چگالی وابسته به زمان آن نهفته شده است. در این بخش مروری بر این نظریه و قضایای اساسی آن خواهیم داشت. قبل از ورود به مبحث TDDFT و قضایای اساسی آن ابتدا به عنوان پیش‌زمینه موردنیاز، نگاهی اجمالی به قضیه پیوستگی و روابط مربوط به تحول زمانی سیستم بس‌ذره‌ای خواهیم پرداخت.

۱.۳.۴ معادله‌ی پیوستگی و قوانین پایستگی موضعی

عملگر چگالی سیستم N-الکترونی به شکل زیر تعریف می‌شود

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (19-4)$$

و عملگر چگالی جریان به شکل زیر تعریف می‌شود

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2i} \sum_{i=1}^N [\nabla_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \nabla_i] \quad (20-4)$$

در روابط فوق \hat{n} مکان الکترون 1-ام می‌باشد. در تصویر شرویدینگر، مقادیر چشم‌داشتی عملگر چگالی و چگالی جریان به ترتیب چگالی وابسته به زمان و چگالی جریان وابسته به زمان را به دست می‌دهد.

$$n(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \quad \text{and} \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle \quad (21-4)$$

با در نظر گرفتن معادله شرودینگر $\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\psi(t)\rangle$ خواهیم داشت:

$$i \frac{d}{dt} \langle \Psi(t) | \hat{O}(t) | \Psi(t) \rangle = \left\langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} \hat{O}(t) + [\hat{O}(t), \hat{H}(t)] | \Psi(t) \right\rangle \quad (22-4)$$

برای عملگر چگالی این رابطه به شکل زیر در می آید

$$i \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = \left\langle \Psi(t) | [\hat{n}(\mathbf{r}), \hat{H}(t)] | \Psi(t) \right\rangle \quad (23-4)$$

جابجاگر بین $\hat{H}(t)$ و $\hat{n}(\mathbf{r})$ به سادگی محاسبه شده و می توان معادله آشنای پیوستگی را از رابطه فوق به دست آورد

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (24-4)$$

این معادله پیوستگی، قانون بنیادی پایستگی تعداد ذرات را به شکل زیر بیان می کند:

- نرخ تغییرات در تعداد ذرات موجود در حجم داده شده توسط شار جریان ذرات عبوری از سطوح مرزی این حجم تعیین می گردد.

می توان معادله مشابهی را برای چگالی جریان با نوشتن معادله حرکت برای $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})$ به دست آورد. با استفاده از رابطه فوق برای هر مولفه بردار چگالی جریان خواهیم داشت

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \left\langle \Psi(t) | [\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{H}(t)] | \Psi(t) \right\rangle \quad (25-4)$$

که مولفه های آن به شکل زیر به دست می آیند:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}_\mu(\mathbf{r}, t) = -\mathbf{n}(\mathbf{r}, t) \frac{\partial}{\partial r_\mu} v(\mathbf{r}, t) - F_\mu^{kin}(\mathbf{r}, t) - F_\mu^{int}(\mathbf{r}, t) \quad (26-4)$$

که $\nu, \mu = 1, 2, 3$ اندیس های مربوط به مولفه های دکارتی این بردار می باشند. معادله $26-4$ را می توان به عنوان معادله تعادل نیروی موضعی در چارچوب مرجع ثابت آزمایشگاهی تفسیر کرد. بردارهای F_μ^{kin} و F_μ^{int} متناظر با چگالی نیروی های داخلی سیستم بس ذره ای است که در نتیجه آثار برهم کنشی به وجود آمده است. هر دو نیرو را می توان به صورت دیورژانس تانسورهای تنش بیان کرد. در مورد نیروی جنبشی داریم $F_\mu^{kin} = \sum_v \partial \tau_{\mu v}(\mathbf{r}, t) / \partial r_v$ که تانسور تنش جنبشی با رابطه زیر مشخص می شود.

$$\tau(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\lim_{r' \rightarrow r} \left(\frac{\partial}{\partial r_\mu} \frac{\partial}{\partial r'_\nu} + \frac{\partial}{\partial r_\nu} \frac{\partial}{\partial r'_\mu} \right) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) - \frac{\partial_{\mu\nu}}{2} \nabla^2 n(\mathbf{r}, t) \right] \quad (27-4)$$

و $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)$ ماتریس چگالی تک-ذره‌ای است. چگالی نیروی برهم‌کنشی با استفاده از جابجاگر درون رابطه‌ی ۲۵-۴ به دست می‌آید.

$$F_\mu^{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = 2 \int d^3 r' \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \frac{\partial}{\partial r_\mu} w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (28-4)$$

که ρ_2 عنصر قطری چگالی ماتریس دو-ذره‌ای می‌باشد. نیروی برهم‌کنشی را می‌توان به شکل $F_\mu^{\text{int}} = \sum_\nu \partial w_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t) / \partial r_\nu$ بازنویسی کرد که تانسور تنش برهم‌کنش با رابطه‌ی زیر داده می‌شود

$$w_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t) = - \int d^3 r' \frac{r'_\mu r'_\nu}{r'} \frac{\partial w(r')}{\partial r'} \int d\lambda \rho_2(\mathbf{r} + \lambda \mathbf{r}', \mathbf{r} - (1-\lambda) \mathbf{r}', t) \quad (29-4)$$

مفهوم فیزیکی رابطه‌ی ۲۸-۴ وقتی آشکارتر می‌شود که در تمام فضا انتگرال گیری آن انجام شود با توجه به اینکه تکانه‌ی سیستم به شکل زیر تعریف می‌شود

$$\mathbf{P}(t) = \int d^3 r \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (30-4)$$

خواهیم داشت

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}(t) = \int d^3 r n(\mathbf{r}, t) \nabla v(\mathbf{r}, t) \quad (31-4)$$

نیروهای برهم‌کنشی و جنبشی داخلی در رابطه‌ی بالا هیچ سهمی ندارند چراکه انتگرال بر روی دیورژانس تانسور تنش، با فرض اینکه تانسور تنش با سرعت مناسبی در بینهایت صفر می‌شود، صفر است که این نتیجه قانون سوم نیوتون است. بنابراین نرخ تغییر تکانه‌ی کل یک سیستم بس ذره‌ای معادل با برایند نیروی خارجی وارد بر آن است. بیان مشابهی می‌توان برای تکانه‌ی زاویه‌ای سیستم نیز به دست آورد

$$\mathbf{L}(t) = \int d^3 r \mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (32-4)$$

که از رابطه‌ی بالا داریم

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{L}(t) = \int d^3 r n(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \times \nabla v(\mathbf{r}, t) \quad (33-4)$$

به بیان دیگر نرخ تغییر تکانه‌ی زاویه‌ای کل سیستم منحصراً توسط گشتاور نیروهای خارجی وارد برآن تعیین شده و گشتاور حاصل از نیروهای برهم‌کنش الکترونی صفر می‌شود. این نتایج یک خلاصه‌ای از خواص اساسی سیستم بس ذره‌ای وابسته به زمان بوده و در حال حاضر تنها چیزی است که برای اثبات قضایای وجودی اساسی TDDFT بدان‌ها نیازمندیم [۳۹].

۲.۳.۴ قضیه رونگه-گروس^۱

معادله‌ی شرودینگر وابسته به زمان در واقع نگاشتی را تعریف می‌نماید که توسط آن نگاشت، هر پتانسیل خارجی $V(\mathbf{r}, t)$ ، به ازای حالت اولیه معلوم Ψ_0 ، یک تابع موج وابسته به زمان $(t) \Psi$ را تولید می‌کند و تابع موج تولید شده به نوبه‌ی خود چگالی $(t) n(\mathbf{r}, t)$ را تولید می‌نماید. این روند را می‌توان به شکل زیر نمایش داد

$$V(\mathbf{r}, t) \xrightarrow[i\partial\psi/\partial t = \hat{H}(t)\psi]{\text{fixed } \psi_0} \Psi(t) \xrightarrow{\langle \Psi(t) | \hat{n} | \Psi(t) \rangle} n(\mathbf{r}, t) \quad (34-4)$$

به عبارتی می‌توان گفت دینامیک سیستم توسط پتانسیل وابسته به زمان موجود در معادله‌ی شرودینگر تعیین می‌شود. حال، برای ساختن نظریه‌ی تابعی چگالی وابسته به زمان، ضروری است که نگاشت ۳۴-۴ در جهت عکس بیان شود، به عبارتی باید نشان دهیم کمیت چگالی وابسته به زمان، $n(\mathbf{r}, t)$ ، نیز به همان اندازه‌ی پتانسیل، کمیت ارزشمندی در تعیین دینامیک سیستم می‌باشد. برای انجام این مهم در گام نخست، باید تناظر یک به یک چگالی وابسته به زمان و پتانسیل وابسته به زمان نشان داده شود.

چنین تناظری برای نخستین بار توسط رونگه و گروس در سال ۱۹۸۴ نشان داده شد [۵۶، ۵۷]. همانگونه که در فصل قبل عنوان شد اساس نظریه تابعی چگالی بر قضایای هوهنبرگ-کوهن استوار است. قضیه رونگه-گروس (RG) به عنوان سنگ بنای نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان (TDDFT) را می‌توان مانسته‌ی وابسته به زمان قضیه اول HK انگاشت که در اینجا به اثبات آن خواهیم پرداخت. آنچه که باید نشان داده شود این است که دو پتانسیل متفاوت $V(\mathbf{r}, t)$ و $V'(\mathbf{r}, t)$ که بر یک سیستم با حالت اولیه معلوم Ψ_0 اعمال می‌شوند، همواره چگالی‌های متفاوت $n(\mathbf{r}, t)$ و $n'(\mathbf{r}, t)$ را به دست می‌دهند.

^۱ Runge-Gross Theorem

قبل از هر چیز در اینجا باید مفهوم پتانسیل متفاوت را مشخص سازیم. اگر دو پتانسیل تنها در یک جمله‌ی افروده‌ی وابسته به زمان، همچون $c(t)$ متفاوت باشند، آنگاه می‌توان نشان داد که توابع موج متناظر با آنها تنها در یک عامل فازی با هم متفاوتند

$$V'(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}, t) + c(t) \quad \Rightarrow \quad \tilde{\Psi}(t) = \Psi(t) e^{-i\alpha(t)} \quad (35-4)$$

که عامل فازی در این رابطه برابر است با $(d/dt)\alpha(t) = C(t)$.

بسادگی می‌توان نشان داد که این دو تابع موج به چگالی یکسانی منجر می‌شوند

$$\begin{aligned} n'(\mathbf{r}, t) &= \langle \tilde{\Psi}(t) | \hat{n}(r) | \tilde{\Psi}(t) \rangle = \langle \Psi(t) | e^{i\alpha(t)} \hat{n}(r) e^{-i\alpha(t)} | \Psi(t) \rangle = \\ &\langle \tilde{\Psi}(t) | \hat{n}(r) | \tilde{\Psi}(t) \rangle = n(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (36-4)$$

بنابراین از این پس وقتی در مورد پتانسیل متفاوت صحبت می‌کنیم، منظور پتانسیل‌هایی است که تفاوت آنها بیش از یک تابع وابسته به زمان است:

$$. V'(\mathbf{r}, t) \neq V(\mathbf{r}, t) + c(t)$$

۱.۲.۳.۴ اثبات قضیه RG

فرض اول این است که بتوان پتانسیل‌ها را حول لحظه نخست به شکل بسط تیلور بیان نمود؛

$$v(r, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{\partial^k v(r, t)}{\partial t^k} \Big|_{t=0} (t - t_0)^k \equiv \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} v_k(r) (t - t_0)^k \quad (37-4)$$

چون $v(r, t)$ و $v'(r, t)$ در بیش از یک تابع وابسته به زمان با هم متفاوتند، برخی از ضرایب بسط مربوط به پتانسیل‌های فوق باید در بیش از یک ثابت باهم متفاوت باشند و کوچکترین مقدار k صحیحی وجود دارد به طوریکه

$$v_k(r) - v'_k(r) \neq const \quad (38-4)$$

از اینجا به بعد اثبات شامل دو مرحله است. نخست باید نشان داد چگالی جریان‌های $j(r, t)$ و $j'(r, t)$ متناظر با پتانسیل‌های متفاوت $v(r, t)$ و $v'(r, t)$ همواره متفاوتند و در گام دوم باید نشان داد که چگالی جریان‌های متفاوت لزوماً منجر به چگالی‌های الکترونی متفاوت می‌شوند. کمیت چگالی جریان عموماً به شکل زیر تعریف می‌شود

$$j(r,t) = \frac{1}{2i} [\Psi^*(r,t) \nabla \Psi(r,t) - \nabla \Psi^*(r,t) \Psi(r,t)] \quad (39-4)$$

طبق تعریف چگالی جریان و چگالی الکترونی از رابطه موسوم به پیوستگی تبعیت می‌کنند؛

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r,t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r},t) \quad (40-4)$$

که نشان می‌دهد تغییر لحظه‌ای چگالی در یک حجم مشخص برابر با شار خالص عبوری جریان از سطح آن حجم است. اینجا در لحظه نخست چگالی جریان و چگالی الکترونی به شکل زیر مشخص می‌شوند

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r},t_0) &= \mathbf{j}'(\mathbf{r},t_0) = \mathbf{j}(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r},t_0) &= n'(\mathbf{r},t_0) = n_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (41-4)$$

تحول چگالی‌های جریان با رابطه زیر مشخص می‌شوند

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r},t) &= -i \left\langle \Psi(\mathbf{r},t) \left[\hat{j}(\mathbf{r}), \hat{H}(\mathbf{r},t) \right] \right\rangle \Psi(\mathbf{r},t) \\ \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}'(\mathbf{r},t) &= -i \left\langle \Psi(\mathbf{r},t) \left[\hat{j}(\mathbf{r}), \hat{H}'(\mathbf{r},t) \right] \right\rangle \Psi(\mathbf{r},t) \end{aligned} \quad (42-4)$$

با کم کردن این روابط از هم خواهیم داشت

$$\frac{\partial}{\partial t} [j(\mathbf{r},t) - j'(\mathbf{r},t)] = -i \left\langle \Psi(\mathbf{r},t) \left[\hat{j}(\mathbf{r}), \{\hat{H}(\mathbf{r},t) - \hat{H}'(\mathbf{r},t)\} \right] \right\rangle \Psi(\mathbf{r},t) \quad (43-4)$$

برآورده رابطه فوق در لحظه اولیه، $t = t_0$ ، رابطه‌ای بین تحول اختلاف چگالی جریانها و پتانسیل‌های خارجی برقرار می‌سازد.

$$\frac{\partial}{\partial t} [j(\mathbf{r},t) - j'(\mathbf{r},t)]_{t=t_0} = -n_0 \nabla (v(\mathbf{r},t) - v'(\mathbf{r},t)) \quad (44-4)$$

اگر $v'(r,t)$ و $v(r,t)$ در لحظه نخست متفاوت باشند، سمت راست معادله فوق صفر نمی‌شود و در نتیجه چگالی جریان‌های $j'(r,t)$ و $j(r,t)$ در لحظه‌ای کوتاه بعد از t_0 متفاوت خواهد بود. بنابراین تا اینجا تناظر یک به یک بین پتانسیل و چگالی جریان برقرار شده است.

برای تکمیل اثبات تناظر بین چگالی الکترونی و جریان نیز باید نشان داده شود. در این راستا، معادله پیوستگی را برای دو سیستم را نوشته و از هم کم می‌کنیم.

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} [n(\mathbf{r}, t) - n'(\mathbf{r}, t)] = -\nabla \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) - \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t)] \quad (45-4)$$

با ترکیب دو رابطه اخیر خواهیم داشت.

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} [n(\mathbf{r}, t) - n'(\mathbf{r}, t)] = -\nabla [n_0 \nabla (V(\mathbf{r}, t) - V'(\mathbf{r}, t))] \quad (46-4)$$

که رابطه مطلوب بین چگالی الکترونی وابسته به زمان و پتانسیل خارجی را برقرار می‌سازد. اگر بتوانیم $n(\mathbf{r}, t)$ و $n'(\mathbf{r}, t)$ نتیجه می‌شود. این اثبات از راه برهان خلف انجام می‌شود یعنی ابتدا فرض می‌کنیم که سمت راست رابطه صفر شود. بنا به قضیه گائوس خواهیم داشت.

$$\int n_0 [\nabla (v - v')]^2 d^3 r = \int (v - v') [\rho_0 \nabla (v - v')] d^3 r + \iint (v - v') n_0 \nabla (v - v') dS \quad (47-4)$$

برای پتانسیل حقیقی با توجه به شکل مجانبی $r / 1$ انتگرال سطحی صفر شده و جمله دوم صفر می‌شود. از طرفی چون انتگرالده همواره مثبت است میتوان نتیجه گرفت

$$n_0 [\nabla (v(r, t) - v'(r, t))]^2 = 0 \quad (48-4)$$

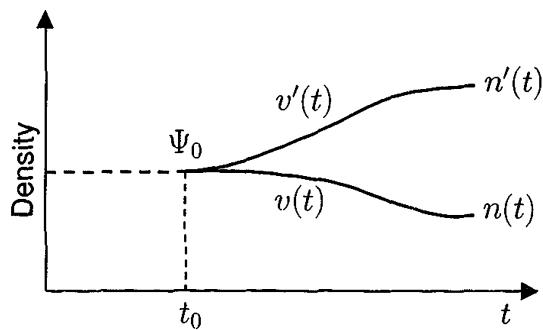
و چون چگالی بزرگتر از صفر است

$$[\nabla (v(r, t) - v'(r, t))]^2 = 0 \quad (49-4)$$

و بنابراین

$$v(r, t) = v'(r, t) + const \quad (50-4)$$

که این در تناقض با فرض اولیه ما مبنی بر اختلاف پتانسیل ها در بیش از یک ثابت است. در نتیجه سمت راست رابطه (41-4) نمی‌تواند صفر باشد و می‌توان گفت پتانسیل های خارجی متفاوت در لحظه $t = t_0$ منجر به چگالی های متفاوت در فاصله کوچکی پس از لحظه اولیه می‌شود. این یک قضیه اساسی وجودی برای نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان محسوب می‌شود که به صورت شماتیک در شکل ۲-۴ نشان داده شده است.



شکل ۲-۴ نمایش شماتیک قضیه رونگه-گروس

از این تناظر یک به یک می‌بینیم که چگالی وابسته به زمان تابعی یکتا از پتانسیل است. همچنین از سوی دیگر پتانسیل خارجی نیز به ازای حالت اولیه معلوم، تابعی یکتا از چگالی است.

$$v(\mathbf{r}, t) = v[n, \Psi_0] \Rightarrow \hat{H}(t) = \hat{H}[n; \Psi_0](t) \Rightarrow \Psi(t) = \Psi[n; \Psi_0](t) \quad (51-4)$$

بلافاصله می‌توان نتیجه گرفت، مقدار چشمداشتی هر عملگر کوانتموی نیز یک تابعی یکتا از چگالی سیستم است

$$O(t) = \langle \Psi[n, \Psi_0] | \hat{O}(t) | \Psi[n, \Psi_0] \rangle = O[n, \Psi_0](t) \quad (52-4)$$

۳.۳.۴ قضیه ون لیوون^۱

در بخش قبل ثابت کردیم چگالی وابسته به زمان $n(\mathbf{r}, t)$ سیستم بس ذره‌ای با حالت اولیه معلوم Ψ_0 یک تابع یکتا از پتانسیل وابسته به زمان $v(r, t)$ است این خاصیت اساسی و جهان‌شمول سیستم بس ذره‌ای الکترونی، سبب می‌شود تا بتوانیم در مورد "تابعی‌های چگالی" به شکل با معنا صحبت کنیم.

وقتیکه با کاربردهای عملی TDDFT سروکار داریم علاقه‌مندیم که شگرد به کار رفته در DFT استاتیک به همان خوبی در اینجا نیز کار کند. به عنوان مهم‌ترین شگرد جایگزینی سیستم برهم‌کنشی با یک سیستم غیربرهم‌کنشی کمکی، که همان چگالی را ایجاد کند، مد نظر می‌باشد. با این حال نظریه‌ی رونگه-گروس اثبات نمی‌کند که مجاز به انجام چنین کاری باشیم بنابراین نیاز به بحث بیشتری داریم.

¹ Van Leeuwen

سوالی که پیش می‌آید این است: آیا می‌توان دقیقاً چگالی یکسانی (\mathbf{r}, t) را با در نظر گرفتن سیستمی-های با بر هم‌کنش‌های دو-ذره‌ای متفاوت $(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ (که این برهم‌کنش‌ها می‌تواند صفر باشد) و با شروع کردن از حالت‌های اولیه متفاوت Ψ_0 و تحت اثر پتانسیل خارجی متفاوت (r, t) باز تولید کرد؟ و اگر می‌شود این پتانسیل یکتاست (تا حد یک تابع وابسته به زمان)؟ این سوال توسط ون‌لیوون و تحت یک سری قیود ساده‌تری پاسخ داده شد که در اینجا بدان می‌پردازیم. علاوه بر این خواهیم دید قضیه ون‌لیوون چندین نتیجه‌ی چشمگیر دیگر دارد که بعد از اتمام اثبات مشخص می‌شود.

ما سیستم بسیاری دوم را با هامیلتونی زیر در نظر می‌گیریم

$$\hat{H}'(\mathbf{t}) = \hat{T} + \hat{V}'(\mathbf{t}) + \hat{W}' \quad (53-4)$$

که حالت تحول یافته آن در زمان (t) Ψ و حالت اولیه آن Ψ_0 است. هدف این است که (\mathbf{r}, t) را تنها با اعمال این قید که (r, t) همانند v در بینهایت صفر می‌شود، به صورت صریح و یکتا سازیم.

فرض کنید بسط تیلور زیر را داشته باشیم

$$v'(\mathbf{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} v'_k(\mathbf{r})(t - t_0)^k \quad (54-4)$$

که در آن $v'_k(\mathbf{r}) = \partial^k v(\mathbf{r}, t) / \partial t^k |_{t=t_0}$ می‌باشد.

بنابراین ساختن (\mathbf{r}, t) مستلزم روشنی جهت تعیین ضرایب بسط تیلور به شکل یکتا می‌باشد. برای انجام این کار به قوانین پایستگی سیستم وابسته به زمان که در بالا ذکر شد بازمی‌گردیم. فرض کنید از رابطه‌ی $(48-4)$ دیورژانس بگیریم و معادله‌ی پیوستگی را به کار ببریم که نتیجه‌ی زیر را می‌دهد.

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} n(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot (n(\mathbf{r}, t) \nabla v(\mathbf{r}, t)) + q(\mathbf{r}, t) \quad (55-4)$$

که در آن

$$q(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot F^{kin}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot F^{int}(\mathbf{r}, t) \quad (56-4)$$

که نیروی جنبشی و برهمنشی در بخش قبل تعریف شده‌اند. معادله‌ی (۵۶-۴) برای هر سیستم بس ذره‌ای معتبر است. با فرض اینکه چگالی‌های $n(\mathbf{r}, t)$ و $n'(\mathbf{r}, t)$ در تمام زمانها بر یکدیگر منطبق می‌باشند می‌توان روابط ۵۵-۴ را برای سیستم‌های پریم‌دار و غیر پریم‌دار را از هم کم می‌کنیم که نتیجه می‌دهد.

$$\nabla \cdot [n(\mathbf{r}, t) \nabla \gamma(\mathbf{r}, t)] = \zeta(\mathbf{r}, t) \quad (57-4)$$

$$\text{و } \gamma(\mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) - v'(\mathbf{r}, t) \quad \text{که}$$

$$\zeta(\mathbf{r}, t) = q'(\mathbf{r}, t) - q(\mathbf{r}, t)$$

معادله‌ی ۵۷-۴ در ادامه محوریت بحث را دارد چرا که پتانسیل و چگالی را به صورت مستقیم به یکدیگر ارتباط می‌دهد. برای انجام اینکار قبل از هر چیز خاطر نشان می‌شود (۵۷-۴) از معادله دیفرانسیل مرتبه دوم نسبت به زمان (۵۵-۴) بدست می‌آید و بنابراین به دو شرط مرزی نیاز داریم شرط اول کاملاً واضح است به این ترتیب که حالت‌های اولیه‌ی Ψ_0 و Ψ' چگالی یکسانی را به دست می‌دهند

$$n(\mathbf{r}, t_0) = n'(\mathbf{r}, t_0) \quad (58-4)$$

دومین شرط اولیه‌ی این است که

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) \Big|_{t=t_0} = \frac{\partial}{\partial t} n'(\mathbf{r}, t) \Big|_{t=t_0} \quad (59-4)$$

این شرط یک الزام فیزیکی بدیهی را به دنبال دارد که مستقیماً از بیان تکانه‌ی کل تبعیت می‌کند

$$\mathbf{P}(t) = \int d^3 r \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int d^3 r \mathbf{r} \frac{\partial}{\partial t} n(\mathbf{r}, t) \quad (60-4)$$

به عبارتی حالت‌های اولیه باید به گونه‌ای انتخاب شوند که تکانه‌های اولیه‌ی دو سیستم یکسان می‌باشند. علاوه بر این ما همچنین با الزام متناهی بودن تکانه‌ی متناظر با Ψ_0 مواجه‌ایم. با محدود کردن خود به سیستم‌هایی که در آنها چگالی جریان در بینهایت صفر می‌شود این شرایط برآورده می‌گردد.

معادله (۵۷-۴) شامل هیچ مشتق زمانی نمی‌شود به عبارتی متغیر زمان تنها به صورت یک پارامتر در آن وارد می‌شود فرض کنید شرایط مرزی $\gamma(\mathbf{r}, t) = 0$ در بینهایت را داریم که به معنای آنست که تابع ثابت وابسته به زمان (t) در $v(\mathbf{r}, t)$ را نیز مشخص نموده‌ایم. بنابراین معادله‌ی ۵۷-۴ برای $\gamma(\mathbf{r}, t)$ یک

حل یکتا خواهد داشت هرگاه $(\zeta(\mathbf{r}, t_0), n(\mathbf{r}, t))$ داده شده باشند. فرض کنید ابتدا زمان $t = t_0$ را در نظر بگیریم که در آن صورت معادله $(57-4)$ به شکل زیر در می‌آید

$$\nabla \cdot (\mathbf{n}(\mathbf{r}, t_0) + \nabla v'_0(\mathbf{r})) = \nabla \cdot (\mathbf{n}(\mathbf{r}, t_0) + \nabla v_0(\mathbf{r})) - \zeta(\mathbf{r}, t_0) \quad (61-4)$$

این معادله حل یکتایی برای جمله‌ی مرتبه‌ی صفر v'_0 در بسط تیلور $(54-4)$ به دست می‌دهد چراکه $v(\mathbf{r}, t)$ در تمام زمانها مشخص بوده و کمیت $\zeta(\mathbf{r}, t)$ را می‌توان از حالت‌های اولیه‌ی Ψ_0 و Ψ'_0 محاسبه نمود.

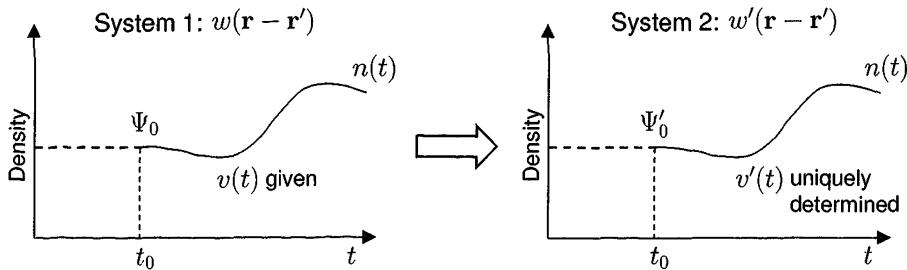
در گام بعدی مشتق اول معادله $(57-4)$ در $t = t_0$ را در نظر می‌گیریم

$$\begin{aligned} & \nabla \cdot (\mathbf{n}(\mathbf{r}, t_0) + \nabla v'_1(\mathbf{r})) = \\ & \nabla \cdot (\mathbf{n}(\mathbf{r}, t_0) + \nabla v_1(\mathbf{r})) - \frac{\partial \zeta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{t=t_0} - \nabla \left(\frac{\partial \zeta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Big|_{t=t_0} \nabla (v_0(\mathbf{r}) - v'_0(\mathbf{r})) \right) \end{aligned} \quad (62-4)$$

دوباره تمام کمیت‌های سمت راست معادله معلوم‌اند: کمیت $\zeta(\mathbf{r}, t) / \partial t \Big|_{t=t_0}$ را می‌توان از حالت‌های اولیه‌ی Ψ_0 و Ψ'_0 محاسبه نمود و $v'_0(\mathbf{r})$ قبل از رابطه $(61-4)$ مشخص شده است. بنابراین روابط $(61-4)$ و $(62-4)$ دارای ساختار یکسانی بوده و ما می‌توانیم یک حل یکتا برای $v'_1(\mathbf{r})$ به دست آوریم.

این فرآیند را می‌توان برای مشتقات دوم و بالاتر معادله $(57-4)$ در $t = t_0$ تکرار کرد و به الگوی کلی زیر رسید که: ضرایب $v'_k(t)$ در بسط تیلور $(54-4)$ در یک روند بازگشتی از معادلات دیفرانسیل مشابه با $(61-4)$ و $(62-4)$ به دست آیند که سمت راست این معادله‌ها شامل کمیت‌های معلوم و ضرایب تا $v'_{k-1}(\mathbf{r})$ است که تا بدین مرحله مشخص شده‌اند. این روند $v(\mathbf{r}, t)$ را مشخص می‌کند. آنچه در بالا اثبات شد را می‌توان در بیان زیر خلاصه نمود.

بیان قضیه‌ی ون لیوون: به ازای چگالی وابسته به زمان $n(\mathbf{r}, t)$ مربوط به یک سیستم بس‌ذره‌ای با برهم‌کنش دوذره‌ای W ، پتانسیل خارجی $v(\mathbf{r}, t)$ و حالت اولیه‌ی Ψ_0 ، سیستم بس‌ذره‌ای دیگری تحت اثر برهم‌کنش W' و پتانسیل خارجی $v'(\mathbf{r}, t)$ وجود دارد که چگالی وابسته به زمان یکسانی را ایجاد می‌کند. حالت اولیه‌ی Ψ'_0 باید به گونه‌ای انتخاب شود که چگالی و مشتقات زمانی آن در لحظه‌ی $t = t_0$ به دست دهد. این بیان در شکل ۳-۴ نمایش داده شده است [۵۷].



شکل ۳-۴ قضیهی ون لیوون

قدرت واقعی این نظریه با بررسی دو مورد خاص کاملاً روشن می‌شود. نخست فرض کنید $w' = w$ یعنی دو سیستم بس ذره‌ای با برهمنش یکسان داشته باشیم. اگر حالت اولیه‌ی دو سیستم را نیز یکی بگیریم $\Psi_0 = \Psi'_0$ آنگاه می‌توان نشان داد پتانسیل یکسان $v(r, t)$ وجود دارد که $n(r, t)$ را به دست می‌دهد. این دقیقاً محتوای قضیه رونگه-گروس می‌باشد که نشان دادیم به شکل یک حالت خاص از قضیهی ون لیوون است مورد بعدی که دارای اهمیت خاصی نیز می‌باشد در نظر گرفتن یک سیستم غیربرهم‌کنشی است $w' = 0$. اگر فرض کنیم حالت غیربرهم‌کنشی اولیه‌ای با چگالی و مشتقات زمانی اولیه صحیح وجود دارد $\Psi_0 \equiv \Phi_0$. نظریهی ون لیوون به ما می‌گوید که پتانسیل یکتای $v(r, t)$ برای سیستم غیربرهم‌کنشی وجود دارد به گونه‌ای که در تمام زمان‌های $t > t_0$ چگالی $n(r, t)$ را تولید می‌کند.

۴.۳.۴ انتگرال کنش^۱

در بخش قبل در مورد وجود یک تناظر یک به یک بین پتانسیل خارجی وابسته به زمان و چگالی الکترونی وابسته به زمان بحث کردیم. این موضوع گام اول در توسعه TDDFT محسوب می‌شود. در گام بعدی، وجود یک اصل وردشی مشابه با آنچه در قضیه دوم HK داشتیم، ضروری می‌نماید. اساساً اگر تابع موج وابسته به زمان $\Psi(r, t)$ حل معادله شرودینگر وابسته به زمان با مقدار اولیه $\Psi_0(r, t_0) = \Psi_0(r)$ باشد، آنگاه این تابع موج متناظر با نقطه پایای^۲ انتگرال کنش به شکل زیر است:

¹ The action integral

² Stationary point

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi(\mathbf{r}, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{r}, t) \right| \Psi(\mathbf{r}, t) \right\rangle \quad (63-4)$$

که خود این انتگرال با توجه به قضیه RG یک تابعی از چگالی سیستم می‌باشد.

$$A[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi[n](\mathbf{r}, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\mathbf{r}, t) \right| \Psi[n](\mathbf{r}, t) \right\rangle \quad (64-4)$$

و در نتیجه چگالی الکترونی دقیق را می‌توان از وردش انتگرال کنش نسبت به چگالی در شرایط مرزی مناسب به دست آورد

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} = 0 \quad (65-4)$$

با توجه به شکل عملگر هامیلتونی، انتگرال بالا را می‌توان به دو بخش مجزا تقسیم کرد: الف) یک جمله جهان‌شمول^۱ (به ازای تعداد الکترون‌های مشخص) و ب) جمله‌ی وابسته به پتانسیل اعمال شده

$$v(\mathbf{r}, t) = V_{el-nuc} + V(\mathbf{r}, t)$$

$$A[n] = B[n] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) v(\mathbf{r}, t) \quad (66-4)$$

تابعی جهان‌شمول مستقل از پتانسیل اعمال شده و به شکل زیر است

$$B[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi[n](\mathbf{r}, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{el-el}(\mathbf{r}) \right| \Psi[n](\mathbf{r}, t) \right\rangle \quad (67-4)$$

به طور خلاصه، وردش انتگرال کنش نسبت به چگالی، دستورالعمل استخراج چگالی دقیق را به دست می‌دهد. در بخش بعدی استخراج معادلات کوهن شم از طریق وردش انتگرال کنش مورد بحث قرار می‌گیرد.

۵.۳.۴ معادلات کوهن-شم وابسته به زمان

مشابه با روند استخراج معادلات کوهن-شم مستقل از زمان، فرض اساسی آن است که یک دستگاه غیر برهمنکش تحت پتانسیل تک ذره‌ای $v(\mathbf{r}, t)$ وجود دارد به گونه‌ای که چگالی الکترونی آن، برابر با چگالی

^۱ Universal

$n_s(\mathbf{r}, t)$ ، برابر چگالی الکترونی دستگاه برهم‌کنشی واقعی، $n(\mathbf{r}, t)$ ، است. همانگونه که اشاره شد، وجود چنین دستگاهی توسط ون لیوون نشان داده شده است [۵۸]. سیستم غیربرهم‌کنشی را می‌توان با یک دترمینان اسلیت $\Phi(\mathbf{r}, t)$ متشکل از اوربیتال‌های تک‌ذره‌ای $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ نشان داد و بنابراین چگالی سیستم از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$n(\mathbf{r}, t) = n_s(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (68-4)$$

مشروط به وجود پتانسیل تک‌ذره‌ای $v_s(\mathbf{r}, t)$ ، اوربیتال‌های تک‌ذره‌ای را می‌توان از حل معادله‌ی شرودینگر تک‌ذره‌ای بدست آورد

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}, t) \right) \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (69-4)$$

از سوی دیگر، چگالی سیستم غیربرهم‌کنشی، که طبق فرض اولیه برابر با چگالی سیستم واقعی است، را می‌توان از طریق معادله اویلر (۶۵-۴) به دست آورد. در مورد سیستم غیربرهم‌کنشی بدیهی است که جمله $\hat{V}_{el-el}(r)$ در رابطه (۷۰-۴) برابر با صفر می‌باشد و انتگرال کنش به شکل زیر ظاهر می‌شود

$$A_s[n] = B_s[n] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3 \mathbf{r} n(\mathbf{r}, t) v_s(\mathbf{r}, t) \quad (71-4)$$

که در آن

$$B_s[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \left\langle \Psi[n](\mathbf{r}, t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T}(\mathbf{r}, t) \right| \Psi[n](\mathbf{r}, t) \right\rangle \quad (72-4)$$

و پتانسیل خارجی وابسته به زمان $v_s(\mathbf{r}, t)$ را می‌توان به شکل مجموع جملات تک‌ذره‌ای بیان نمود. با بکارگیری اصل کنش پایا خواهیم داشت:

$$\frac{\delta A_s[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} = 0 = \frac{\delta B_s[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} - v_s(\mathbf{r}, t) \quad (73-4)$$

حال اگر پتانسیل خارجی وجود داشته باشد که امکان تشکیل معادله شرودینگر تک‌ذره‌ای (۶۹-۴) را بدهد طبق قضیه RG الزاماً یکتا و بنا به رابطه بالا به شکل زیر بیان می‌شود

$$v_s(\mathbf{r}, t) = \frac{\delta B_s[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \Big|_{\xi(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t)} \quad (74-4)$$

برای آنکه اطلاعات بیشتری در مورد خواص $B_s[n]$ به دست آوریم، می‌توان انتگرال کنش سیستم بر هم‌کنشی را به شکل زیر بازنویسی نمود:

$$A[n] = B_s[n] - \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r n(\mathbf{r}, t) v(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - A_{xc}[n] \quad (75-4)$$

که در آن، جمله A_{xc} سهم تبادلی-همبستگی انتگرال کنش است و به شکل زیر تعریف می‌شود

$$A_{xc}[n] = B_s[n] - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - B[n] \quad (76-4)$$

اگر رابطه (75-4) را در انتگرال کنش مربوط به رابطه اویلر قرار دهیم، رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$\frac{\delta B_s[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} = v(\mathbf{r}, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \quad (77-4)$$

مقایسه این رابطه و (78-4)، یک بیان روشن برای پتانسیل وابسته به زمان تکذرهای به شکل زیر به دست می‌دهد

$$v_s(\mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \quad (79-4)$$

با قرار دادن این رابطه در معادله شرودینگر تکذرهای وابسته به زمان، معادلات کوهن-شم وابسته به زمان به شکل زیر به دست می‌آیند

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r, t) + \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \right) \phi_i(\mathbf{r}, t) \equiv \hat{F}^{KS} \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (80-4)$$

که چگالی براساس رابطه (81-4) مشخص می‌گردد. در مشابهت با معادلات KS مستقل از زمان، تمام آثار مربوط به تبادلی-همبستگی در جمله $\frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)}$ جمع شده است.

معادلات کوهن شم وابسته به زمان را در نوشتار ماتریسی می‌توان در پایه M تابع موج تک ذرهای مستقل از زمان $\{\chi_i(r)\}_{i=1}^M$ است به طوریکه

$$\phi_p(\mathbf{r}, t) = \sum_j^M c_{pj}(t) \chi_j(\mathbf{r}) \quad (82-4)$$

بنابراین معادلات KS وابسته به زمان به شکل زیر است

$$i \frac{\partial}{\partial t} \square = \hat{F}^{KS} \square \quad (83-4)$$

که در اینجا i -امین ستون ماتریس C شامل ضرایب بسط وابسته به زمان $(\phi_i(r, t))$ و \hat{F}^{KS} نمایش ماتریسی عملگر کوهن شم وابسته به زمان در پایه داده شده است. اگر رابطه بالایی را در C^* ضرب کرد و سپس از مزدوج خودش کم کنیم آنگاه خواهیم داشت

$$\sum_q \{ F_{pq} P_{qr} - P_{pq} F_{qr} \} = i \frac{\partial}{\partial t} P_{pr} \quad (84-4)$$

که در این رابطه ماتریس چگالی به شکل زیر به چگالی الکترونی مرتبط می‌باشد

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{p,q}^M c_p(t) c_q^*(t) \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q^*(\mathbf{r}) = \sum_{p,q}^M P_{pq} \chi_p(\mathbf{r}) \chi_q^*(\mathbf{r}) \quad (85-4)$$

۶.۳.۴ معادلات TDDFT در رژیم خطی (LR-TDDFT^۱)

انرژی‌های برانگیختگی یک سیستم را می‌توان با استفاده از پاسخ خطی چگالی حالت پایه مستقل از زمان به میدان خارجی وابسته به زمان به دست آورد. قبل از انکه میدان الکتریکی وابسته به زمان اعمال شود فرض بر این است که سیستم در حالت پایه است و این حالت از حل معادلات کوهن-شم مسقلم از زمان به دست می‌آید. معادلات کوهن-شم در فرمول بندی ماتریس چگالی به شکل زیر در می‌آیند:

$$\sum_q \{ F_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} F_{qr}^{(0)} \} = 0 \quad (86-4)$$

با توجه به رابطه هم‌قوه‌گی^۲ داریم

$$\sum_q P_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(0)} = P_{pr}^{(0)} \quad (87-4)$$

که در بالا $P_{pq}^{(0)}$ و $F_{pq}^{(0)}$ و مربوط به هامیلتونی کوهن شم و ماتریس چگالی حالت پایه مختل نشده می‌باشند. عناصر ماتریس هامیلتونی وابسته به زمان به شکل زیر بیان می‌گردد:

¹ Linear response TDDFT

² Idempotency

$$F_{pq}^{(0)} = \int d^3\mathbf{r} \phi_p^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} + \int d^3\mathbf{r}' \frac{\mathbf{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \phi_q(\mathbf{r}) \quad (88-4)$$

در پایه اوربیتال های تک ذره ای مختل نشده راست هنجار حالت پایه این ماتریس ها به شکل زیر نشان داده می شوند.

$$\begin{aligned} F_{pq}^{(0)} &= \delta_{pq} \mathcal{E}_p \\ P_{ij}^{(0)} &= \delta_{ij} \\ P_{ia}^{(0)} &= P_{ai}^{(0)} = P_{ab}^{(0)} = 0 \end{aligned} \quad (89-4)$$

چنین قرارداد می شود که اندیس های a و b برای حالت های اشغال شده و a و c برای حالت های اشغال نشده و اندیس های p و q برای حالت های عمومی به گار گرفته شوند و ϵ انرژی اوربیتال تک ذره ای p باشد.

حال یک میدان خارجی نوسانی وابسته به زمان اعمال شده و پاسخ مرتبه اول (خطی) نسبت به این اختلال مورد بررسی قرار می گیرد. در این مورد ماتریس چگالی و عملگر هامیلتونی به شکل مجموع جملات مختل نشده و پاسخ مرتبه اول نسبت به اختلال در نظر گرفته می شود:

$$\begin{aligned} P_{pq} &= P_{pq}^{(0)} + P_{pq}^{(1)} \\ F_{pq} &= F_{pq}^{(0)} + F_{pq}^{(1)} \end{aligned} \quad (90-4)$$

با قرار دادن این روابط در معادله کوهن-شم وابسته به زمان خواهیم داشت

$$\sum_q \left[F_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} - P_{pq}^{(1)} F_{qr}^{(0)} + F_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} F_{qr}^{(1)} \right] = i \frac{\partial}{\partial t} P_{qr}^{(1)} \quad (91-4)$$

در اینجا می توان تغییرات عملگر هامیلتونی را به دو بخش تفکیک نمود که بخش نخست تغییرات صریح زمانی عملگر هامیلتونی و بخش دوم ناشی از تغییرات چگالی (که خود با گذشت زمان متغیر است) می باشد

$$F_{pq}^{(1)} = g_{pq} + \Delta F_{pq}^{(0)} \quad (92-4)$$

جمله نخست در رابطه بالا، سهم تغییرات صریح زمانی، با بسط تا اولین مولفه فوریه به شکل زیر بیان می شود

$$g_{pq} = \frac{1}{2} \left[f_{pq} e^{-i\omega t} + f_{qp}^* e^{i\omega t} \right] \quad (93-4)$$

در این رابطه ماتریس f_{pq} یک عملگر تک ذره‌ای بوده و جزییات اختلال اعمال شده را نشان می‌دهد و سهم بعدی در تغییرات هامیلتونی در نتیجه تغییرات چگالی را تا مرتبه اول به شکل زیر بیان می‌کنیم:

$$\Delta F_{pq}^{(0)} = \sum \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} P_{st}^{(1)} \quad (94-4)$$

با توجه به اینکه تغییرات وابسته به زمان ماتریس چگالی از طریق اختلال هامیلتونی ایجاد شده می‌توان این تغییرات را در مرتبه نخست به شکل زیر بیان نمود

$$P_{pq}^{(1)} = \frac{1}{2} \left[d_{pq} e^{-i\omega t} + d_{pq}^* e^{i\omega t} \right] \quad (95-4)$$

که چگالی‌های اختلال را نشان می‌دهد. قرار دادن سه رابطه قبل در (۹۱-۴) و مساوی قرار دادن ضرایب

$e^{-i\omega t}$ در دو طرف به نتیجه زیر منجر می‌شود

$$\sum_q \left[F_{pq}^{(0)} d_{qr} - d_{pq} F_{qr}^{(0)} + \left(f_{pq} + \sum_{st} \frac{\partial F_{pq}^{(0)}}{\partial P_{st}} d_{st} \right) P_{qr}^{(0)} - P_{pq}^{(0)} \left(f_{qr} + \sum_{st} \frac{\partial F_{qr}^{(0)}}{\partial P_{st}} d_{st} \right) \right] = \omega d_{pr} \quad (96-4)$$

همچنین در نظر گرفتن ضرایب جملات $e^{i\omega t}$ به مزدوج رابطه بالا منجر می‌شود. همچنین در نظر گرفتن رابطه هم‌قوه‌گی منجر به رابطه زیر برای تغییرات مرتبه اول چگالی می‌شود

$$\sum_q \{ P_{pq}^{(0)} P_{qr}^{(1)} + P_{pq}^{(1)} P_{qr}^{(0)} \} = p_{pr}^{(1)} \quad (97-4)$$

که این رابطه محدودیتی بر شکل ماتریس چگالی d_{pq} اعمال می‌نماید، به این ترتیب که بلوک‌های با اندیس d_{ii} (اشغال شده- اشغال شده) و d_{aa} مجازی- مجازی باشد صفر باشند و تنها عناصر بلوک‌های غیر قطری d_{ai} یا d_{ia} برای ما مهم می‌باشند. با در نظر گرفتن این ملاحظات و همچنین ماهیت قطری ماتریس چگالی حالت مختل نشده خواهیم داشت.

$$F_{aa}^{(0)} x_{ai} - x_{ai} F_{ii}^{(0)} + \left(f_{ai} + \sum_{bj} \left\{ \frac{\partial F_{ai}}{\partial P_{bj}} x_{bj} + \frac{\partial F_{ai}}{\partial P_{jb}} y_{bj} \right\} \right) P_{jj}^{(0)} = \omega x_{ai} \quad (98-4)$$

$$F_{ii}^{(0)} y_{ai} - y_{ai} F_{aa}^{(0)} - P_{ii}^{(0)} \left(f_{ia} + \sum_{bj} \left\{ \frac{\partial F_{ia}}{\partial P_{bj}} x_{bj} + \frac{\partial F_{ia}}{\partial P_{jb}} y_{bj} \right\} \right) = \omega y_{ai} \quad (99-4)$$

برای تطبیق با نوتاسیون رایج، d_{ia} را به x_{ai} و d_{ia} را به y_{ai} تغییر می‌دهیم. در حد فرکانس صفر که برای گذارهای الکترونی با اختلال بینهایت کوچک معتبر است به معادله غیرهرومیتی TDDFT می‌رسیم

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (100-4)$$

که در این رابطه ماتریس‌های A و B به شکل زیر تعریف می‌شوند

$$\begin{aligned} A_{ia,jb} &= \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia | jb) + (ia | f_{xc} | jb) \\ B_{ia,jb} &= (ia | bj) + (ia | f_{xc} | bj) \end{aligned} \quad (101-4)$$

که در آن انتگرال‌های دو ذره‌ای در نوتاسیون مولیکن بیان شده است. جملات آخر در روابط فوق پاسخ پتانسیل تبادلی-همبستگی به تغییرات مرتبه دوم چگالی است که به شکل زیر نمایش داده می‌شود.

$$(ia | f_{xc} | jb) = \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_a(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \phi_b^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \quad (102-4)$$

با حل رابطه (4-100) که به نام معادله کاسیدا^۱ شناخته می‌شود [۵۹، ۶۰] می‌توان انرژی‌های بر انگیختگی سیستم و همچنین عناصر ماتریس تغییرات چگالی را به دست آورد. میتوان شکل ساده‌تری نیز برای رابطه‌ی کاسیدا به ترتیب زیر به دست آورد. با توجه به رابطه اصلی کاسیدا در بالا خواهیم داشت

$$\begin{cases} AX + BY = \omega X \\ B^* X + A^* Y = -\omega Y \end{cases} \Rightarrow (A + B)X + (A + B)Y = \omega(X - Y) \rightarrow (A + B)(X + Y) = \omega(X - Y) \quad (103-4)$$

$$(A - B)(X - Y) = \omega(X + Y)$$

با توجه به اینکه در فرمالیسم کاسیدا اوربیتال‌های اتمی (برای سیستم محدود) حقیقی در نظر گرفته شده اند می‌توان تمام عناصر ماتریسی فوق را حقیقی گرفت و بنابراین خواهیم داشت

$$\begin{aligned} (X - Y) &= \omega(A - B)^{-1}(X + Y) \\ (A + B)(X + Y) &= \omega^2(A - B)^{-1}(X + Y) \\ (A - B)(A + B)(X + Y) &= \omega^2(A - B)^{1/2}(X + Y) \rightarrow \\ (A - B)^{1/2}(A + B)(A - B)^{1/2} \underset{\Omega}{\underbrace{(X + Y)}} &= \omega^2(A - B)^{-1/2} \underset{F_I}{\underbrace{(X + Y)}} \end{aligned} \quad (104-4)$$

¹ Casida

که به رابطه ویژه مقداری ساده تر زیر منجر می‌شود

$$\Omega F_I = \omega^2 F_I \quad (105-4)$$

که در آن عناصر ماتریس F و Ω به شکل زیر تعریف می‌شوند.

روابط بالا فرمالیزم TDDFT را نشان می‌دهند که در آن هامیلتونی تنها شامل پتانسیل‌های تبادلی-همبستگی خالص است و سهم پتانسیل تبادلی هارتی-فوک در آن‌ها لحاظ نشده است. با توجه به اینکه امروزه استفاده از پتانسیل‌های هیبریدی شامل سهم تبادلی هارتی-فوک بسیار رایج می‌باشد روابط متناظر با این پتانسیل‌های هیبریدی به شکل زیر بازنویسی می‌شود

$$(106-4)$$

$$F_{pq}^{(0)} = \int d^3r \phi_p^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{K=1}^M \frac{-Z_K}{|r - R_K|} + \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})}{|r - r'|} - c_{HF} \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|r - r'|} + (1 - c_{HF}) \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right\} \phi_q(\mathbf{r})$$

با استفاده از هامیلتونی مختل نشده‌ی فوق و انجام روند مشابه با آنچه دیدیم عنصر ماتریس‌های \mathbf{A} و \mathbf{B} به شکل زیر در می‌آیند

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij} \delta_{ab} (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + (ia | jb) - c_{HF} (ij | ab) + (1 - c_{HF}) (ia | f_{XC} | jb) \quad (107-4)$$

$$B_{ia,jb} = (ia | bj) - c_{HF} (ib | aj) + (1 - c_{HF}) (ia | f_{XC} | bj) \quad (108-4)$$

با قرار دادن مقادیر حدی $c_{HF} = 1$ و $c_{HF} = 0$ در رابطه‌ی بالا، به ترتیب به رهیافت‌های TDDFD و TDHF می‌رسیم [۵۳].

۵ فصل پنجم

نتائج

مقدمه

در فصل‌های قبل با ساختمان سلول‌های رنگدانه‌ای و برخی از مهمترین راهکارهای ارایه شده جهت ارتقای بازدهی آنها آشنا شدیم. همچنین مبانی نظریه تابعی چگالی و تعمیم وابسته به زمان آن به شکل مختصر مورد بحث قرار گرفت. در این فصل بر روی مطالعه‌ی ابتدا به ساکن برخی از فرایندها و خواص ساختارهای بکارگرفته شده در سلول‌های رنگدانه‌ای مرکز می‌شویم. در این پژوهش مدل‌سازی نانوذرات تیتانیا و فصل مشترک آنها با مولکول‌های آلی، محاسبات مربوط به طیف جذبی رنگدانه‌ها، و بررسی برهم‌کنش‌های بین ذرات موجود در محلول الکتروولیت با هم‌جذب‌ها در دستور کار قرار گرفته و یافته‌های این پژوهش در چهار بخش مجزا به شکل زیر ارایه می‌شود:

۱. مطالعه‌ی سطوح نانوذرات تیتانیا به عنوان بستره‌ی رنگدانه به کمک دو مدل ابریاخته و خوشه
۲. مطالعه‌ی تاثیر بکارگیری اسید اولییک به عنوان هم‌جذب بر بازدهی سلول و نقش این ساختار در کند کردن بازترکیب
۳. مطالعه‌ی خواص ساختاری و الکتریکی مولکول‌های Y_1 و Y_2 که اخیراً جهت ارتقای بازدهی این سلول‌ها سنتز شده‌اند [۲۷] و بررسی تاثیر بکارگیری آن‌ها بر نرخ بازترکیب
۴. بررسی ساختار الکترونی و طیف جذبی خانواده‌ی جدیدی از رنگدانه‌های هتروپلیتیک موسوم به رنگدانه‌های RD [۶۱-۶۳].

نظر به استفاده از روش‌های محاسباتی نسبتاً متفاوت در هر یک از موارد فوق، روش انجام محاسبات در هر بخش به شکل جداگانه گنجانده شده است.

۱.۵ مطالعه خواص ساختاری و الکترونی نانوذرات اکسید تیتانیوم

اکسید تیتانیوم نیمرسانایی شفاف با پایداری بالای ترمودینامیکی می‌باشد. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد و کاربردهای وسیع آن در فرایندهای فتوکاتالیستی، مطالعه خواص این نیمرسانا به شکل تجربی و نظری در دستورکار محققین علم مواد قرار گرفته است [۶۴]. همانگونه که در فصل دوم اشاره شد نانو ساختارهای این نیمرسانا از اجزای اصلی یک سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بوده و به عنوان بسترهای برای نشاندن حساسگرها، نقش تراپر بار را بر عهده داردند. بدیهی است انجام یک مطالعه‌ی دقیق بر روی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای، بدون در نظر گرفتن واکنش‌های انجام یافته در فصل مشترک‌های نیمرسانا-رنگدانه و نیمرسانا-الکتروولیت میسر نبوده و برای یک مطالعه‌ی جامع باید آثار ناشی از بکارگیری این نانو ساختار در مطالعات ما منظور گردد. تیتانیا به شکل طبیعی در سه فاز آناتیس^۱، روتایل^۲ و بروکایت^۳ متلبور می‌شود که از این میان، بکارگیری فاز آناتیس با توجه به گاف انرژی بزرگتر، موقعیت بهتر نوار رسانش و سطح موثر بیشتر جهت نشاندن رنگدانه، بازدهی بالاتری را برای سلول‌های خورشیدی نتیجه می‌دهد [۶۵]. بررسی‌های نظری بر پایه DFT و HF نشان می‌دهد، که از میان صفحات بلوری فاز آناتیس، صفحه (۱۰۱) پایداری بالاتری نسبت به صفحات دیگر بلوری دارد [۶۶]. همچنین مشاهدات تجربی مبتنی بر تصاویر^۴ TEM نشان می‌دهد این صفحه بیش از سایر صفحات در دسترس مولکول‌ها و یونهای موجود در سلول است [۱۰].

با توجه به بکارگیری وسیع فاز آناتیس در ساختار سلول‌های خورشیدی، در کلیه محاسبات انجام شده در این فصل صفحه‌ی (۱۰۱) این فاز برای مدل سازی نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته است. جهت بررسی خواص نانوذرات تیتانیوم از هر دو مدل تیغه‌ی متناوب و خوشی محدود استفاده خواهیم نمود. اما قبل از محاسبات مربوط به سیستم‌های محدود، محاسبات مربوط به ساختار بالک آناتیس را انجام

¹ Anatase

² Rutile

³ Brookite

⁴ Transmission Electron Microscopy

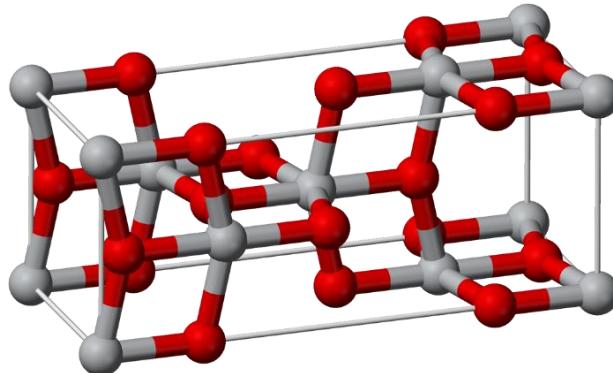
داده و نتایج حاصله را با نتایج گزارش شده در سایر کارهای نظری و تجربی مقایسه می‌نماییم. پارامترهای ساختاری حاصل از این محاسبات در ساختن ابریاخته و خوشی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در پایان اثر الکتروولیت بر ساختار الکترونی نانوذرات را به شکل صریح و غیر صریح (مدل حلال) مورد بررسی قرار خواهیم داد.

۱.۱.۵ روش انجام محاسبات

محاسبات مبتنی بر نظریه تابعی چگالی [۳۲]، و حل خود سازگار معادلات کوهن-شم [۳۵]، بوده و در انجام محاسبات مربوط به سیستم بالک و تیغه‌های تیتانیا از تقریب گرادیان تعیین یافته PBE [۶۷] و شبیه پتانسیل‌های فوق نرم موجود در بسته نرم افزاری Quantum-ESPRESSO [۴۷] استفاده شده است. با توجه به نتایج آزمون‌های همگرایی انرژی در مورد تعداد جملات بسط توابع موج و چگالی الکترونی و انرژی‌های قطع برای آنها به ترتیب ۲۸ و ۲۴۰ ریدبرگ در نظر گرفته شده است. انتگرال‌گیری منطقه اول بریلوئن با در نظر گرفتن مش‌بندی $18 \times 18 \times 6$ در مورد سیستم بالک و $10 \times 10 \times 1$ در مورد تیغه‌ها انجام شده است. در مورد ابریاخته‌های بزرگتر، در هر قسمت با توجه به کوچکتر شدن بردارهای پایه شبکه وارون مش‌بندی‌های کوچکتر نیز مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین جهت بهینه سازی‌های ساختاری، واهلش تمام اتم‌ها، تا کاهش محدوده‌ی نیروهای وارد بر هر اتم به حدود $0.001 \text{ Ry}/\text{\AA}$ ادامه داده شده است.

۲.۱.۵ مطالعه ابتدا به ساکن سیستم بالک آناتیس

اکسید تیتانیوم در فاز آناتیس دارای شبکه بلوری چارگوش و متعلق به گروه فضایی $I4_1/\text{amd}$ (141) است. اتم‌های Ti و O به ترتیب در مکان‌های تقارنی وایکوف [۶۸] (4a(0,0,0) و 8e(0,0,u)) قرار می‌گیرند که در شکل دیده است. این ساختار در شکل ۱-۵ نمایش داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می‌شود اتم‌های Ti دارای عدد کوئودیناسیون ۶ و اتم‌های O دارای عدد کوئوردیناسیون ۳ می‌باشند.



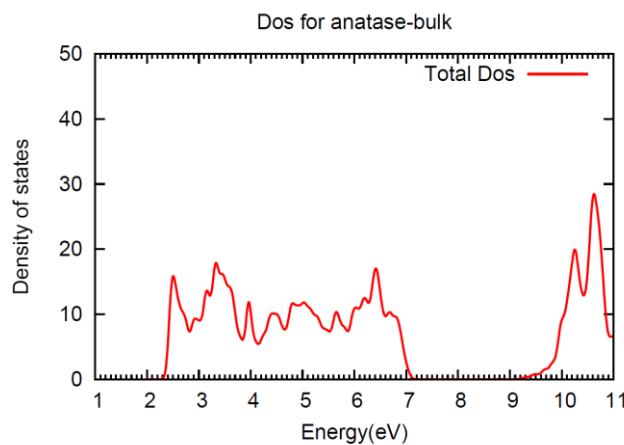
شکل ۱-۵ یاخته چارگوشی تیتانیا در فاز ساختاری آناتیس، کره‌های قرمز و نقره‌ای به ترتیب جهت نمایش اکسیژن و تیتانیوم بکار گرفته شده است.

محاسبات مربوط به پارامترهای ساختاری تعادلی و ساختار الکترونی اکسید تیتانیوم بالک در فاز آناتیس انجام شده و نتایج این محاسبات و مقایسه آن با کارهای دیگران در جدول ۱-۵ آمده است. همانگونه که دیده می‌شود، نتایج همخوانی خوبی با سایر مقادیر تجربی و نظری کارهای دیگران نشان می‌دهد.

جدول ۱-۵ پارامترهای ساختاری آناتیس بالک و مقایسه با کارهای دیگران

| u | $c(\text{\AA})$ | $a(\text{\AA})$ | |
|-------|-----------------|-----------------|--------------------|
| ۰/۲۰۶ | ۹/۶۶ | ۳/۷۹ | نتایج این پژوهش |
| ۰/۲۰۳ | ۹/۸۲ | ۳/۷۹ | محاسباتی [۶۹] |
| - | ۹/۵۹ | ۳/۷۹ | محاسباتی [۷۰] |
| ۰/۲۰۴ | ۹/۶۸ | ۳/۷۷ | محاسباتی -HF [۶۶] |
| ۰/۲۰۴ | ۹/۸۶ | ۳/۷۸ | محاسباتی -DFT [۶۶] |
| ۰/۲۰۴ | ۹/۵۱ | ۳/۷۸ | تجربی [۶۹] |

چگالی حالت‌ها برای ساختار بالک محا سبه و در شکل زیر نمایش داده شده است. با بکارگیری تابعی PBE، گاف انرژی ساختار بالک حدود $1/9$ الکترون ولت به دست می‌آید که اختلاف چشمگیری با مقدار تجربی ($3/4$ الکترون ولت) دارد. بکارگیری تابعی هیبریدی B3LYP جهت انجام محاسبات ساختار الکترونی، گاف نواری را نزدیک به 4eV را به دست می‌دهد که توافق بهتری با نتایج تجربی دارد. این وابستگی شدید مقدار گاف، به تابعی تبادلی-همبستگی در بسیاری از منابع گزارش شده است [۷۱].



شکل ۲-۵ چگالی حالت ها برای ساختار بالک

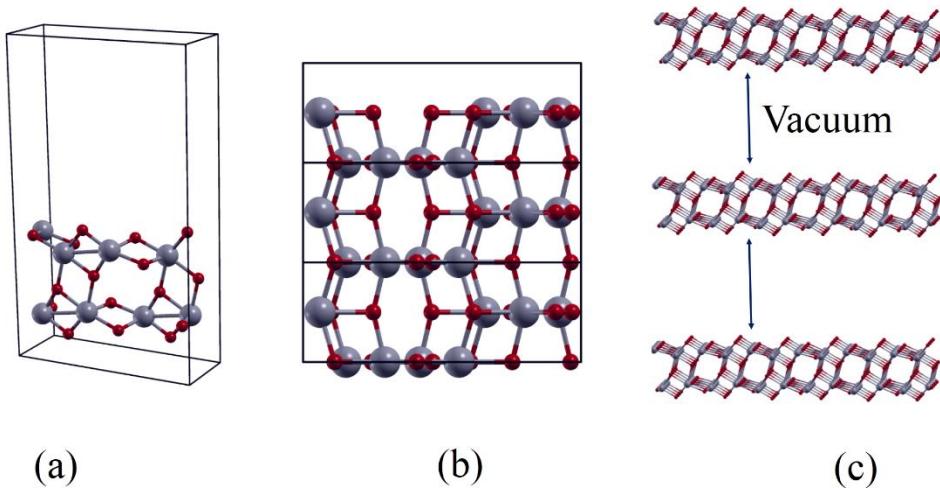
۳.۱.۵ مطالعه ابتدا به ساکن (۱۰۱) آناتیس: مدل تیغه متناوب

انجام محاسبات مربوط به پارامترهای ساختاری تعادلی در مورد سطح (۱۰۱) آناتیس با در نظر گرفتن تیغه هایی با تعداد لایه های اتمی متفاوت انجام شده است. در این گزارش منظور از تعداد لایه ها، لایه های استوکیومتری TiO_2 می باشد که هر کدام شامل سه لایه اتمی است. در شکل ۳-۵ سطح اکسید تیتانیوم پس از برش دادن ساختار آناتیس در راستای صفحه (۱۰۱) نمایش داده شده است. عدد کوئور دیناسیون بیرونی ترین لایه های اتمی اکسیژن و تیتانیوم به ترتیب از ۳ و ۶ در سیستم بالک ۲ و ۵ تقلیل می یابد که در اینجا با نمادهای O_{2C} و Ti_{5C} نشان داده می شوند.

با توجه به اینکه این تیغه ها به عنوان مدلی برای مطالعه سطح نانوساختارهایی با ضخامت نوعی ۰.۰ آنگستروم استفاده می شود. لذا در پیشنهاد یک تیغه به عنوان مدلی برای نانو ساختار بلفاراصله این

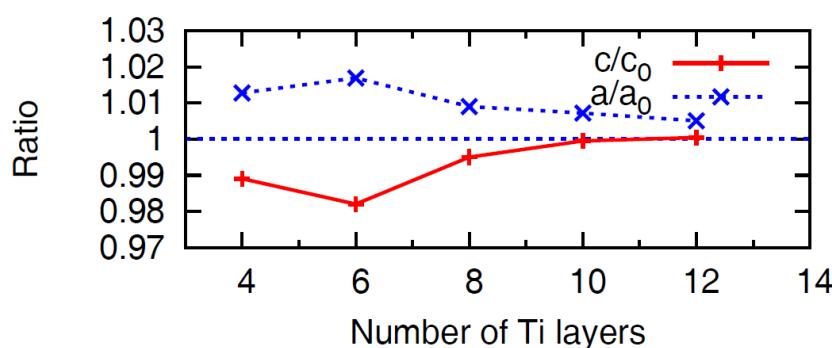
سوالات مطرح می شود:

- مدل انتخاب شده چه ضخامتی باید داشته باشد؟
- وابستگی خواص تیغه ها به اندازه (Size effect) به چه شکل در این تیغه ها ظاهر می شود؟
- همگرایی خواص الکترونی و ساختاری در چه ضخامتی بدست می آید؟



شکل ۳-۵ ساختار تیغه آناتیس؛ کره‌های بزرگ اتم‌های تیتانیوم و کره‌های کوچک قرمز اتم‌های اکسیژن را نشان می‌دهند.

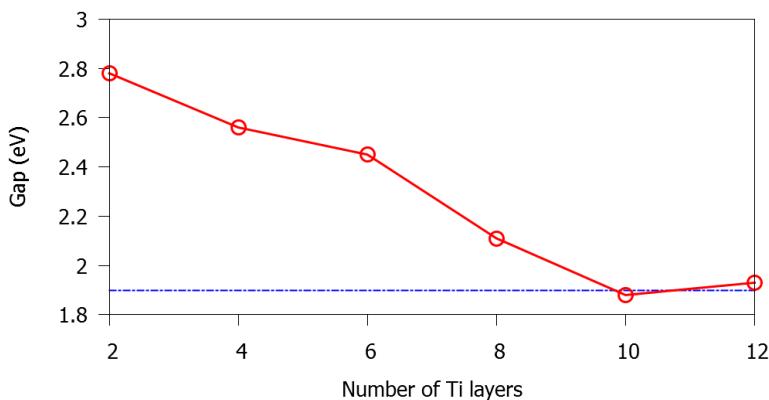
برای پاسخ به سوالات بالا، در این پژوهش، تیغه‌های با ضخامت ۲ تا ۱۰ لایه را در نظر گرفته و پارامترهای مربوط به ساختار هندسی و الکترونی آنها را با یکدیگر و با پارامترهای مربوط به ساختار بالک مقایسه نموده‌ایم. ثابت‌های شبکه C و a در لایه میانی تیغه‌های چهار تا دوازده لایه محاسبه و در شکل ۴-۵ نسبت آنها به مقادیر متناظر در سیستم بالک نمایش داده شده است. همانگونه که انتظار می‌رود با افزایش تعداد لایه‌ها این مقدار به یک میل می‌کند. هرچند باید توجه داشت که انحراف این مقادیر از مقدار واحد برای تیغه‌های پاریکتر چشمگیر نمی‌باشد.



شکل ۴-۵ تغییرات پارامترهای ساختاری a و c به شکل تابعی از تعداد لایه ها: a_0 و c_0 پارامترهای مربوط به بالک می‌باشند.

در بسیاری از کاربردهای عملی، موقعیت لبه‌های نوار رسانش و ظرفیت پارامتر مهم‌تری بوده و بنابراین در گام بعدی به این پارامتر می‌پردازیم. نتایج محاسبات نشان می‌دهد بر خلاف پارامترهای ساختاری،

گاف انرژی حساسیت بالایی به ضخامت تیغه نشان می‌دهد و مقدار آن از ۲/۸ الکترون ولت در تیغه‌ی دو لایه به حدود ۱/۹ الکترون ولت برای تیغه ۱۰ لایه می‌رسد. نتایج این محاسبات (شکل ۵-۵) به خوبی اثر ضخامت تیغه بر گاف را نشان می‌دهد. شایان ذکر است که تطابق بهتر گاف لایه‌های نازک‌تر با مقادیر تجربی سیستم بالک (۳/۲ الکترون-ولت)، واقعی نیست و این تطابق ظاهری در اثر خنثی شدن یک خطای دیگر (تابعی تبادلی-همبستگی انتخاب شده در این محاسبات) بروز می‌یابد. با توجه به اینکه تابعی خالص بکار گرفته شده در این محاسبات (PBE) گاف انرژی نیمرساناهای را تا حدود ۵۰٪ کمتر از مقدار واقعی گزارش می‌کند، برای تیغه‌های نازک اثر اندازه (افزایش گاف) با اثر تابعی تا حدودی یکدیگر را خنثی کرده و مقادیر نزدیک به تجربه به دست می‌دهند.

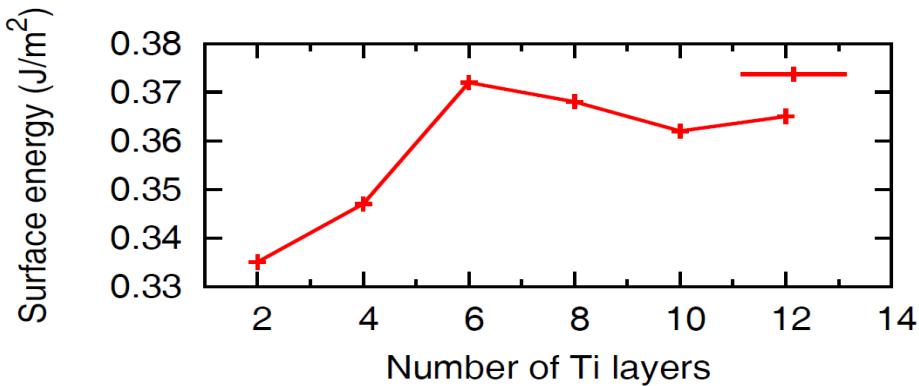


شکل ۵-۵ تغییرات گاف انرژی به شکل تابعی از تعداد لایه‌ها، نقطه چین نشان دهنده گاف انرژی برای سیستم بالک می‌باشد.

در پایان انرژی سطحی تیغه‌ها با ضخامت‌های گوناگون را با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌نماییم.

$$\sigma = \frac{1}{2A} (E_n - nE_b) \quad (1-5)$$

بررسی نمودار انرژی سطحی تیغه‌ها بر حسب ضخامت (شکل ۶-۵) بیانگر همگرایی این پارامتر به ازای ضخامت بالاتر از ۱۰ لایه است.



شکل ۶-۵ مقایسه انرژی سطحی در مورد تیغه هایی با ضخامت های گوناگون

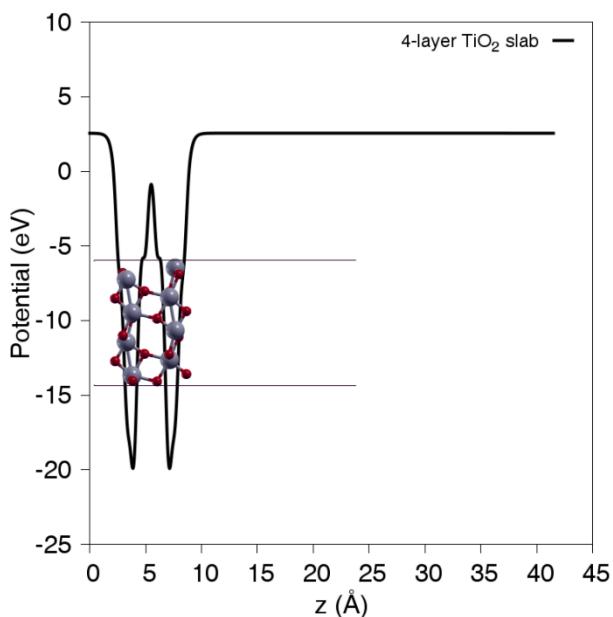
نهایتاً جمع‌بندی نتایج مربوط به پارامترهای ساختاری و گاف انرژی نشان می‌دهد همگرایی در لایه‌هایی با ضخامت بیش از ده لایه دیده می‌شود. هر چند در بسیاری از موارد عملی استفاده از تیغه‌هایی با ضخامت بیش از ۴ یا ۶ لایه به شکل صعودی به افزایش زمان محاسبات منجر شده و توان سخت افزاری بالایی را می‌طلبد. از سوی دیگر در بسیاری از کاربردهای عملی مقادیر مطلق کمیت‌های فوق اهمیت چندانی نداشته و بیشتر به دنبال بررسی تغییرات این پارامترها هستیم. با توجه به این مساله ترویسی^۱ و همکاران نشان دادند [۷۲] بکارگیری تیغه‌های چهارلایه، انتخابی مناسب جهت مدلسازی نانوذرات تیتانیا و بررسی جذب مولکول‌ها بر سطح می‌باشد.

با توجه به آنچه گفته شد، محاسبات ساختار الکترونی برای تیغه چهار لایه انجام شده است. جهت نمایش چگالی حالت‌های انرژی (DOS)، میانگین پتانسیل الکتروستاتیکی در خلاء بین تیغه‌ها، به عنوان صفر انرژی در نظر گرفته می‌شود. مقدار عددی این میانگین در هر نقطه از محور Z (عمود بر سطح تیغه‌ها)، از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\tilde{V}(z) = \frac{1}{A} \int_A V(\mathbf{r}) dx dy \quad (2-5)$$

که A بیانگر مساحت سطحی است که به ازای z معلوم، پتانسیل بر روی آن انتگرال‌گیری می‌شود. در مورد تیغه‌ی چهارلایه محاسبات فوق انجام شده و پتانسیل حاصل در شکل ۷-۵ نمایش داده شده است.

¹ Troisi

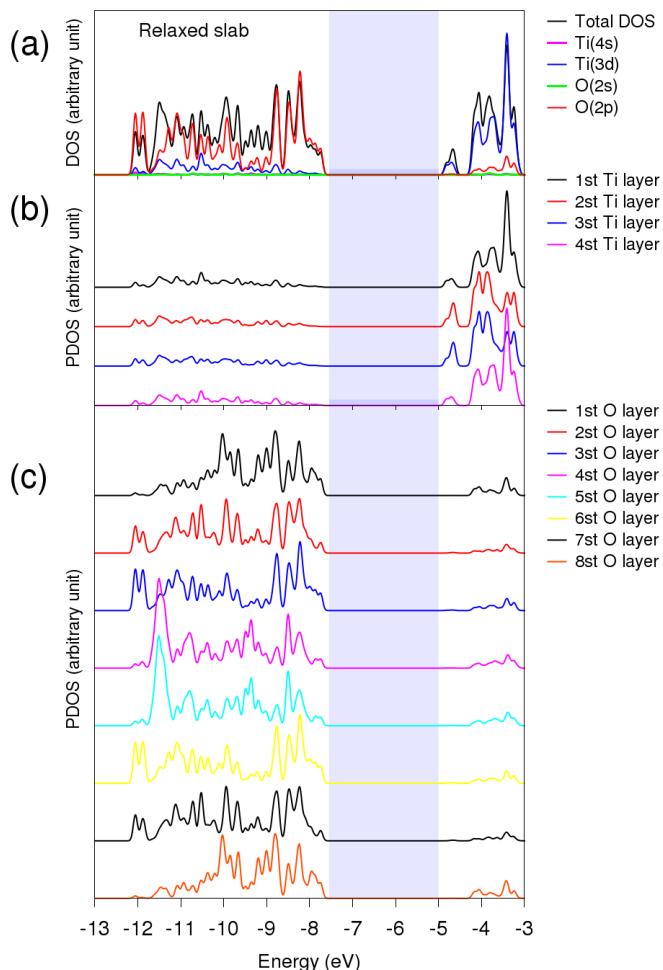


شکل ۷-۵ میانگین سطحی پتانسیل الکتروستاتیک تیغه به شکل تابعی از z

با روی هم قرار دادن شکل ابریاخته و تغییرات پتانسیل الکتروستاتیکی ملاحظه می‌شود که کمینه پتانسیل در مقاطعی از یاخته که تراکم اتم‌ها بالا است واقع می‌شود، در حالیکه در فضای خلاء دو طرف ابریاخته، پتانسیل کاملاً صاف و هموار می‌شود. ناحیه‌ای که پتانسیل در آن تغییرات محسوسی نشان نمی‌دهد (خلاء)، را می‌توان صفر انرژی در نظر گرفت. در مرحله‌ی بعد، چگالی حالت‌ها (DOS) و تصاویر آنها^۱ (PDOS) بر روی اوربیتال‌های اتمی لایه‌های گوناگون تیغه محاسبه و در شکل ۸-۵ نمایش داده شده است. بررسی نتایج حاصله نشان می‌دهد، اوربیتال‌های O(2p) و Ti(3d) (به ترتیب) سهم اصلی را در ساختن نوار ظرفیت و رسانش دارا هستند. همچنین شکل نمودار PDOS نشان می‌دهد پس از واهلش ساختار تفاوت چندانی بین اتم‌های لایه‌های درونی و بیرونی تیغه وجود ندارد و هیچ تراز سطحی در ناحیه گاف دیده نمی‌شود. این مساله را می‌توان به عدد کوئوردیناسیون نسبتاً بالای اتم‌های موجود در سطح نسبت داد. هر چند همانگونه که در فصل ۲ اشاره شد، نانوذرات واقعی برخلاف مدل تیغه‌ای ارائه شده دارای پیوندهای آویزان^۲ در لبه‌ها بوده و بنابراین در ناحیه گاف دارای ترازهای گیرانداز می‌باشند.

¹ Projected Density of States

² Dangling bonds



شکل ۸-۵ چگالی حالت‌ها و تصویر آن بر روی اوربیتال‌های اتمی مربوط به لایه‌های گوناگون، محدوده‌ی گاف انرژی با نوار بنفس مشخص شده است.

۴.۱.۵ مطالعه ابتدا به ساکن (۱۰۱) آناتیس - مدل خوشه متناهی^۱ (TiO_2)₃₈

استفاده از تیغه‌های متناوب جهت مدل‌سازی نانوذرات تیتانیا دارای محدودیت‌هایی است که مهمترین آنها به شرح زیر می‌باشد:

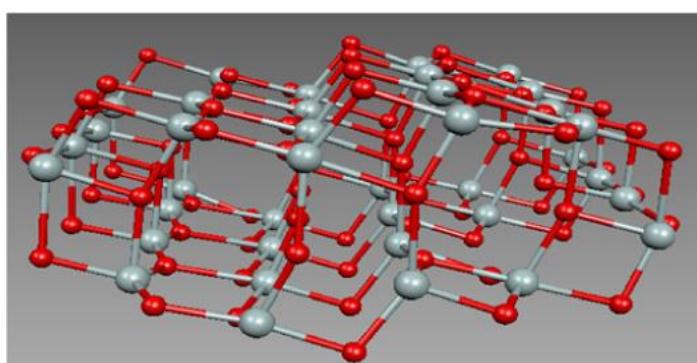
- به کارگیری روش امواج تخت در محاسبات مربوط به ساختارهایی با شرایط مرزی تناوبی، استفاده از تابعه‌های هیبریدی را بسیار مشکل و عملاً غیر ممکن می‌سازد [۴۹].

¹ Finite Cluster

- بکارگیری مدل حلال برای ساختارهای تناوبی (نامتناهی)، چندان رایج نبوده و در بسیاری از نرم‌افزارهای مبتنی بر توابع موج تخت در دسترس نمی‌باشد.

از آنجا که چشمپوشی از وجود حلال و آثار الکترواستاتیک بلند برد آن در شبیه‌سازی سیستم سلول‌های خور شیدی، تاثیر جدی بر نتایج محا سبات الکترونی می‌گذارد، استفاده از مدل خوش‌های محدود جهت مدل‌سازی نانوذرات تیتانیا نیز در این پژوهش مدنظر قرار گرفته است.

نخستین سوالی که در ساختن یک خوش‌هه مطرح می‌شود، اندازه و شکل برش آن است. پرسون و همکاران [۷۳] نشان دادند که خوشه₃₈(TiO₂)₉₋₅ از یک تیغه آناتیس برش داده شده است تقریب مناسبی برای مدل‌سازی نانوذرات تیتانیا بوده و نتایج محاسبات مبتنی بر این خوشه توافق قابل قبولی با نتایج تجربی دارد.

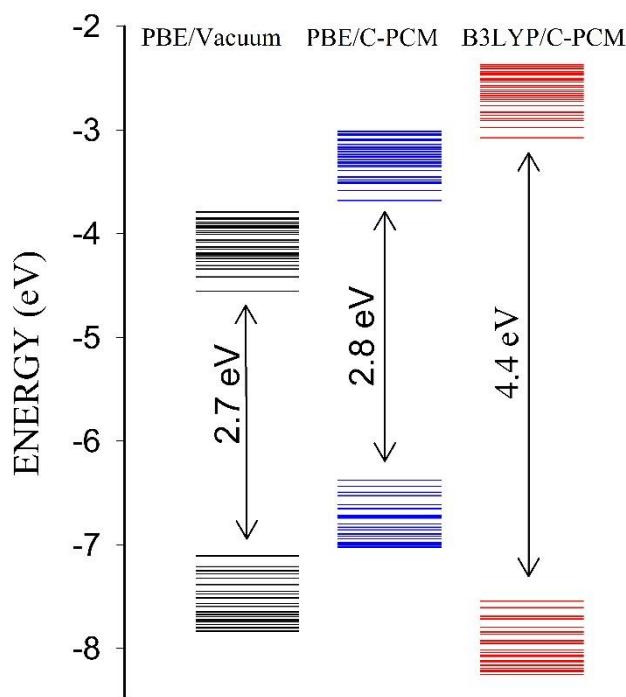


شکل ۹-۵ ساختار مولکولی خوشه₃₈(TiO₂)

در این پژوهش، از این خوشه برای مدل‌سازی ذرات تیتانیا استفاده خواهیم کرد. با توجه به کند و طولانی بودن روند بهینه‌سازی در روش‌های مبتنی بر توابع پایه جایگزینه (روش‌های شیمی کوانتومی^۱، بهینه‌سازی ساختار این خوشه‌ها معمولاً در دو مرحله انجام می‌شود. در گام نخست برای بهینه سازی این خوشه از روش کار-پارینللو در خلا استفاده می‌نماییم که در این محاسبه از تابعی غیرهیبریدی PBE استفاده شده است. با توجه به تاثیر کم دو عامل حلال و تغییر تابعی بر هندسه [۵۰]، می‌توان ساختار بهینه‌سازی شده را برای محاسبات ساختار الکترونی با تابعی‌های هیبریدی مورد استفاده قرار داد. بنابراین

^۱ Quantum chemical methods

در گام بعدی با در نظر گرفتن ساختار حاصله به عنوان ورودی، بهینه‌سازی هندسی و محاسبات ساختار الکترونی را با استفاده از تابعی‌های هیبریدی مناسب و با اعمال مدل حلal پی می‌گیریم. ترازهای انرژی خوشی $(\text{TiO}_2)_{38}$ ، با استفاده از تابعی‌های PBE و B3LYP محاسبه و در شکل ۱۰-۵ نمایش داده شده است.



شکل ۱۰-۵ ترازهای انرژی خوشی در خلا و محیط حلal

از بررسی ساختار الکترونی مربوط به مدل خوشی نتایج زیر حاصل می‌شوند:

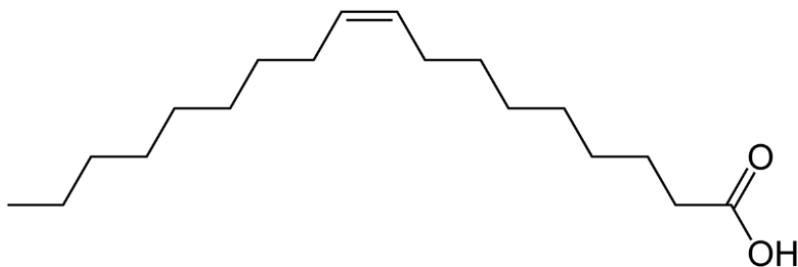
- گاف انرژی محاسبه شده با تابعی‌های تبادلی-همبستگی B3LYP [۴۲] و PBE به ترتیب کوچکتر و بزرگتر از مقادیر متناظر تجربی می‌باشد
- با توجه به کوچک بودن دوقطبی این خوشی، مشاهده می‌شود که در نظر گرفتن حلal، تغییر چشمگیری در گاف ایجاد ننموده و تنها مقداری ترازهای انرژی را جابجا می‌نماید.
- برش خوشی به گونه‌ای انجام شده که هیچ‌کونه تراز سطحی اضافی (در اثر پیوندهای آویزان) نداشته باشیم و از این نظر رفتاری مشابه با مدل تیغه‌ای را نشان می‌دهد

- گاف HOMO و LUMO محاسبه شده در خوش، با آنچه از مدل تیغه به دست آمده همخوانی نسبتاً خوبی نشان می‌دهد، هرچند محل قرار گرفتن ترازهای HOMO و LUMO در دو مدل اختلاف کوچکی نشان می‌دهد.

با استناد به نتایج بالا می‌توان نتیجه گرفت که جهت انجام آن دسته از محاسبات شیمی کوانتومی که در چارچوب مدل‌های متناوب گسترده امکان پذیر نمی‌باشند، مدل خوش‌سی محدود می‌تواند جایگزین مناسبی برای تیغه‌های متناوب باشد.

۲.۵ مطالعه تاثیر وجود هم-جذب‌های آلی: اسید اولییک

در این بخش به بررسی نظری تاثیر جذب اسید اولییک همزمان با جذب رنگدانه بر بازدهی سلول خورشیدی رنگدانه‌ای خواهیم پرداخت. اسید اولییک از خانواده اسیدهای چرب موجود در بافت‌های گیاهی و حیوانی است. فرمول شیمیایی آن $C_{18}H_{34}O_2$ و جرم مولی آن 82.46 g mol^{-1} می‌باشد. ساختار مولکولی این اسید در شکل ۱۱-۵ نشان داده شده است. نظر به وجود شواهد تجربی مبتنی بر افزایش بازدهی در حضور اسید اولییک، در این پژوهش تاثیر این ساختار بر مکانیسم بازترکیب و سایر مکانیسم‌های نامطلوب اتفاق مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. در این راستا، ابتدا پس از تعیین هندسه‌ی تعادلی و خواص الکترونی اسید اولییک به شکل منزوى، فصل مشترک اسید اولییک با سطح مورد مطالعه قرار خواهد گرفت. سپس با توجه به نقش تعیین کننده‌های موجود در محلول به برهم‌کنش بین اسید اولییک و پذیرنده‌های موجود در محلول الکترولیت خواهیم پرداخت. علاوه بر این نتایج حاصل از این محاسبات، جابجایی مشاهده شده در طیف جذبی سیستم در حضور اسید اولییک را نیز توضیح می‌دهد.



شکل ۱۱-۵ ساختار مولکولی اسید اولییک

۱.۲.۵ روش انجام محاسبات

به منظور تعیین ساختار الکترونی و هندسی فصل مشترک اسید اولییک (OA) و تیتانیا، نانو ذرات TiO_2 را با استفاده از روش تیغه متنابع مدل سازی کرده‌ایم. تیغه چهار لایه آناتیس با سطح (۱۰۰) و با بکارگیری ابر یاخته 1×3 در راستای جهات [101] و $[1\bar{0}\bar{1}]$ ساخته شده است. ابتدا، کل مجموعه با بکارگیری روش دینامیک مولکولی کار-پارینللو [۷۴] (موجود در بسته نرم‌افزاری کوانتموم اسپرسو) بهینه سازی شده، و سپس محاسبات ساختار الکترونی را بر روی ساختارهای بهینه‌سازی شده انجام می‌دهیم تا چگالی حالتها و تصویر چگالی حالتها بر روی گروههای اتمی مختلف بدست آوریم. همچنین ساختار تعادلی و الکترونی فصل مشترک با استفاده از مدل خوش‌های نیز در چارچوب روش‌های شیمی کوانتمومی انجام شده است. در گام بعدی، محاسبات مربوط به بهینه‌سازی و انرژی پیوندی کمپلکس‌های $X-\text{OA}$ ، $X=\text{I}_2, \text{I}_3$ ، با استفاده از بسته نرم‌افزاری NWChem و توابع پایه‌ی $6-311\text{G}^{**}$ در چارچوب تقریب B3LYP انجام شده است. در این محاسبات، انرژی برهمنشی بین ذرات الکترولیت و هم‌جذب‌ها، از رابطه زیر به دست می‌آید

$$E_{\text{int}} = E_{X\text{...oleic}} - (E_X + E_{\text{oleic}}) - \Delta E_{CP} \quad (۳-۵)$$

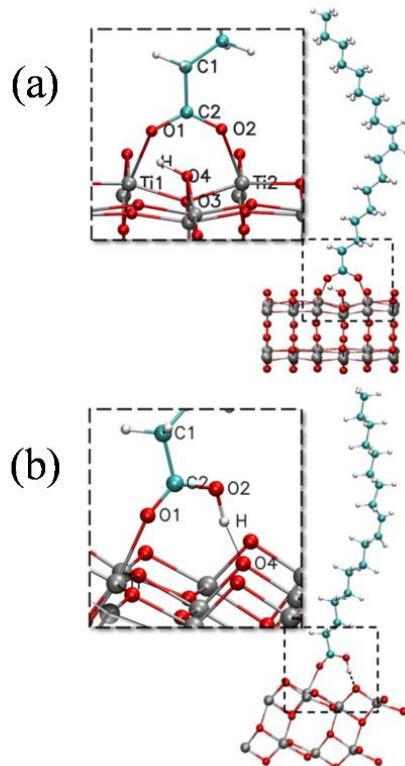
که E_X و E_{oleic} انرژی کل اسید اولییک و ذرات پذیرنده در شکل منزوی‌شان و $E_{X\text{...oleic}}$ انرژی کل کمپلکس $X\text{...oleic}$ است. در رابطه‌ی بالا جمله‌ی ΔE_{CP} جهت تصحیح خطای ناشی از برهمنهی توابع پایه وارد شده است.

۲.۲.۵ ساختار هندسی فصل مشترک

با توجه به اینکه اسید اولییک از طریق گروه کربوکسیلیک بر روی سطح جذب می‌شود، ابتدا ساختار فصل مشترک اولییک با سطح را بهینه سازی می‌نماییم. جذب اسید اولییک از طریق گروه‌های کربوکسیلیک می‌تواند به شکل تجزیه‌ای و یا مولکولی باشد. در جذب تجزیه‌ای^۱ جداشدن اتم هیدروژن توام با پیوند دو دندانه‌ای (BB)^۲ کربوکسیلیک با اتم‌های Ti_{5C} رخ می‌دهد، در حالیکه جذب تک‌دندانه‌ای مولکول با تشکیل یک پیوند O-Ti_{5C} و یک پیوند بین هیدروژن متعلق به گروه کربوکسیلیک و اکسیرن سطح همراه است. ساختار بهینه سازی شده فصل مشترک هم جذب TiO_2 در هر دو مد جذبی BB و MH در شکل ۱۲-۵ نشان داده شده است. علاوه بر این، برای بررسی اثر جذب همزمان مولکول‌های حلال بر هندسه و ساختار الکترونی فصل مشترک $TiO_2/Oleic$ ، چهار مولکول استونیتریل به سطح تیتانیا اضافه شده است.

¹ Dissociative adsorption

² Bidentate bridging



شکل ۱۲-۵ ساختار بهینه سازی شده فصل مشترک هم جذب با سطح در مدهای جذبی (a) دودنده و (b) تک دندانه

پارامترهای هندسی فصل مشترک اسید اولییک و TiO_2 قبل و بعد از اضافه کردن مولکول‌های استونیتریل محاسبه و در جدول ۲-۵ گزارش شده است. نتایج گزارش شده در این جدول نشان می‌دهد، افزودن مولکول‌های حلال به سطح باعث تضعیف پیوند اسید اولییک با سطح می‌شود و طول پیوندهای $\text{Ti}_{5\text{C}}-\text{O}$ حدود ۱/۰۰ آنگستروم کاهش می‌یابد.

جدول ۲-۵ پارامترهای هندسی فصل مشترک اسید اولییک و تیتانیا، قبل و بعد از اضافه کردن مولکول‌های استونیتریل

| $\angle \text{O1C1O2}$ | C1-C2 | O2-C1 | O1-C1 | O4-H | Ti2-O2 | Ti1-O1 | | |
|------------------------|-------|-------|-------|------|--------|--------|------|---------|
| 124° | 1.51 | 1.28 | 1.28 | - | 2.06 | 2.06 | Vac | Slab-BB |
| 126° | 1.52 | 1.27 | 1.28 | - | 2.16 | 2.18 | MeCN | |
| 127° | 1.50 | 1.28 | 1.28 | | 2.12 | 2.11 | Vac | Slab-M |
| 126 | 1.52 | 1.28 | 1.28 | | 2.11 | 2.09 | MeCN | |

۳.۲.۵ ساختار الکترونی فصل مشترک

ولتاژ مدار باز یک DSSC اختلاف بین شبه سطح فرمی $E_{F,n}$ ، TiO_2 و پتانسیل ردوکس، $E_{f,redux}$ می‌باشد که $E_{f,n}$ را می‌توان به شکل زیر بیان کرد

$$E_{f,n} = E_c + KT \ln\left(\frac{n}{N_c}\right) \quad (4-5)$$

که n و N_c به ترتیب چگالی حاملها و چگالی حالت‌های نیمرسانا می‌باشد. با فرض ثابت ماندن پتانسیل ردوکس برای یک الکتروولیت، V_{oc} قویاً به چگالی بار و موقعیت لبه نوار رسانش وابسته است. از سوی دیگر موقعیت E_c به عوامل بسیاری همچون ترکیب الکتروولیت (جنس حلal، غلظت افزودنی‌ها و یونها...) و مولکول‌های جذب شده بر سطح بستگی دارد. رونکا و دیگران [۷۵] اثر ساختار مولکول جذب شونده به E_c را مطالعه کرده و نشان دادند که جابجایی موقعیت E_c به جهت‌گیری دو قطبی مولکول و همچنین جهت انتقال بار بین فصل مشترک مولکول و سطح بستگی دارد.

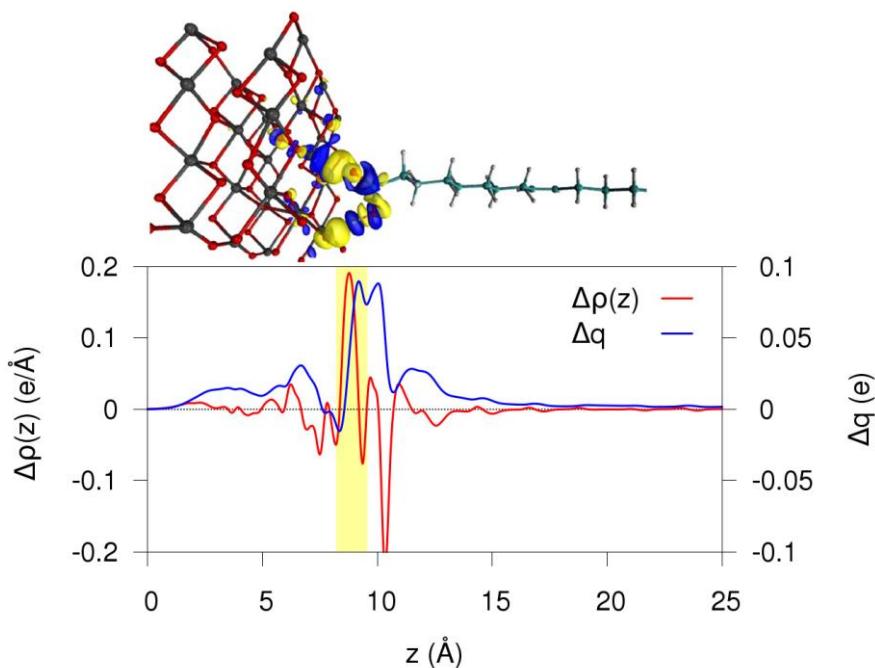
بنابراین در قدم اول، دو قطبی اسید اولییک را در خلا و محیط استونیتریل محاسبه کردہ‌ایم. محاسبات مربوط به خلاء با استفاده از دو روش امواج تخت (PW) و توابع گائوسی (B3LYP/6-31G*) انجام شده و از دو روش یاد شده به ترتیب مقادیر $\frac{1}{16}$ و $\frac{1}{93}$ دبای برای دوقطبی به دست می‌آید. با در نظر گرفتن حلal در چارچوب مدل پیوستار قطبیده (PCM) این مقدار به $\frac{2}{56}$ دبای ارتقا می‌یابد. با توجه به مقادیر کوچک دوقطبی، طبق تحلیل ارائه شده در مرجع [۷۵]، بردار دوقطبی کوچک اسید اولییک سهم چندانی در شیفت نخواهد داشت و باید مساله انتقال بار مورد توجه قرار گیرد.

به منظور تحلیل انتقال بار در فصل مشترک، تغییرات چگالی و مقدار بار میانگین انتقال یافته در راستای Z به شکل زیر محاسبه شده است:

$$\begin{aligned} \Delta\rho &= \rho_{oleic/Slab} - \rho_{oleic} - \rho_{Slab} \\ \Delta\bar{\rho}(z) &= \frac{1}{S} \iint_s \Delta\rho(x, y, z) dx dy \\ \Delta q(z) &= S \int_0^z \Delta\rho(z') dz' \end{aligned} \quad (5-5)$$

که در این رابطه میانگین سطحی اختلاف چگالی بار، $(z)\bar{\rho}$ ، از تفاضل چگالی الکترونی سیستم فصل مشترک اولییک-سطح با چگالی الکترونی اولییک و تیغه در حالت منزوی به دست می‌آید. نتیجه‌ی این

محاسبات که در شکل ۱۳-۵ نمایش داده شده است، بیانگر انتقال بار کوچکی از اسید اولییک به سطح می‌باشد.



شکل ۱۳-۵ اختلاف چگالی بار قبل و بعد از جذب روی سطح و مقدار بار انتقال یافته از سمت راست(اولییک) به سمت چپ (سطح)، ناحیه زرد رنگ حد فاصل آخرین اتم سطح تا اولین اتم مولکول جذب شده را نشان می‌دهد.

شایان ذکر است، چگالی الکترونی اولییک جز در نواحی فصل مشترک تغییر محسوسی را بعد از جذب نشان نمی‌دهد. با توجه به این نکته، در بررسی برهمنش اولییک با اجزای الکتروولیت می‌توان به جای سیستم واقعی تر (تیغه+اولییک) از مولکول منزوی اولییک در همان هندسه استفاده کرد که در بخش بعد به این مساله خواهیم پرداخت.

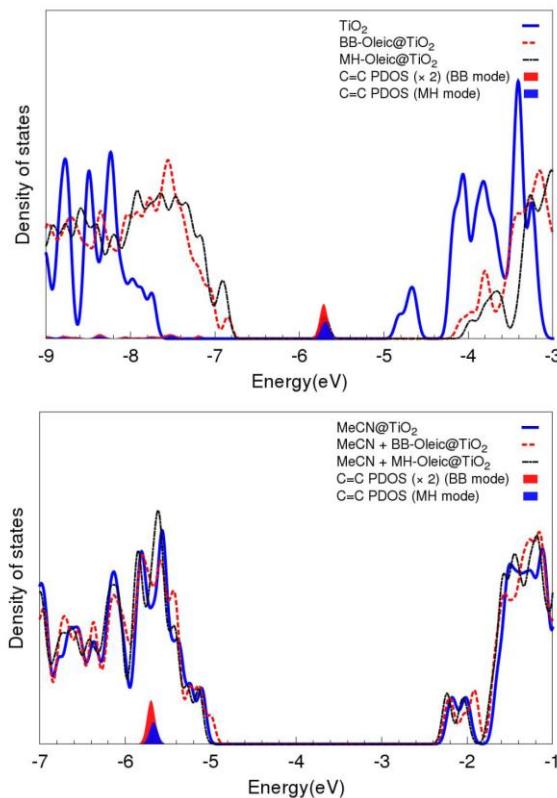
چگالی حالت‌ها برای سطح تمیز و OA و فصل مشترک این دو محاسبه شده و در شکل ۱۴-۵ نمایش داده شده است. برای اولییک ترازهای HOMO-1 و HOMO به ترتیب بر روی گروه کربوکسیلیک و بر روی پیوند دوگانه در زنجیره هیدروکربن متتمرکز می‌باشند. از نمودار چگالی حالت‌ها واضح است که بعد از نشاندن OA پیک مربوط به پیوند دوگانه کربوکسیلیک اسید از بین می‌رود، در حالیکه با توجه به فاصله

وغير مزدوج بودن سیستم، این جذب تاثیری پیک مربوط به $C=C$ ندارد. (سیستم مزدوج^۱، اصطلاحا سیستمی را گویند که شامل زنجیره‌ی متصلی از از اوربیتال‌های p ، با الکترون‌های ناچایگزیده است که امکان انتقال الکترون در طول سیستم را فراهم می‌سازند)

بررسی DOS مربوط به فصل مشترک تیتانیا-اسید اولییک شیفت مثبت E_{CB} را بعد از جذب اولئیک اسید نشان می‌دهد البته مقدار این شیفت در میزان پوشش در نظر گرفته شده تطابق چندانی با تغییرات تجربی V_{OC} نشان نمی‌دهد. همچنین مقایسه مدهای جذبی BB و MH نشان می‌دهد که در توافق با نتایج موجود[۱۵]، جذب پروتون بر سطح تا حدی لبه‌ی نوار رسانش را پایین می‌آورد.

برای داشتن چشم انداز بهتر از مساله، بررسی شیفت E_{CB} را بعد از افزودن مولکول حلال انجام می‌دهیم. نتایج ما نشان می‌دهد که در حضور مولکول‌های حلال، جذب اولییک شیفت محسوسی در E_{CB} ایجاد نمی‌نماید که این در توافق بهتر با نتایج تجربی مربوط به V_{OC} می‌باشد.

^۱ Conjugated system



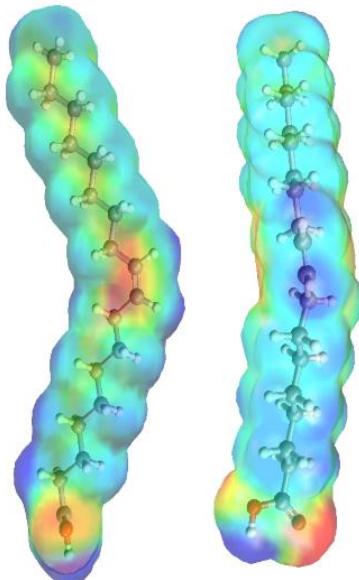
شکل ۱۴-۵ نمودار چگالی حالت‌های مربوط به فصل مشترک اولییک/سطح قبل و بعد از

۴.۲.۵ برهمنکش اسید اولییک با ذرات پذیرنده موجود در الکترولیت

امروزه به خوبی می‌دانیم که غلظت پذیرنده‌های موجود در الکترولیت و در نزدیکی سطح نیمرسانا پارامتری تاثیرگذار بر نرخ باز ترکیب و پتانسیل مدار باز می‌باشد. از سوی دیگر، برهمنکش اجزای الکترولیت با رنگدانه‌ها (یا هم جذب‌ها) تاثیر بسزایی در تغییر غلظت پذیرنده‌ها در نزدیکی سطح دارد و بنابراین چنین برهمنکش‌هایی به نوبه‌ی خود عاملی تعیین‌کننده در تعیین پتانسیل مدار باز می‌باشد. در شکل ۱۳-۵ نشان داده شده که جذب OA بر سطح تاثیر بسیار کمی بر چگالی الکترون مربوط به اتم‌های دور از سطح دارد بنابراین جهت بررسی بر هم کنش₂ I با اولییک‌های جذب شده می‌توان از OA به شکل استفاده نمود.

اولین گام در بررسی برهمنکش ذرات پذیرنده ید با اولییک تعیین جایگاه‌های مستعد برای ایجاد پیوندهای ضعیف غیرکووالان است. بنا به تحلیل ارائه شده در کارهای پولیتزر [۷۶، ۷۷] نگاشت پتانسیل

الکتروستاتیک مولکولی^۱ (MEP) بر روی سطوح همچگالی، راهنمای مناسبی در یافتن این جایگاه‌هاست. بنابراین نگاشت MEP برای این مولکول محاسبه و در شکل ۱۵-۵ نشان داده شده است. از بررسی این شکل بلافاصله نتیجه می‌شود که سطوح جانبی پیوند دوگانه‌ی C=C در میانه‌ی مولکول (ناحیه سرخ فام) منفی‌ترین پتانسیل الکتریکی و به تبع دارای چگالی بار بالاتری نسبت به سایر نقاط هستند. بررسی دقیق‌تر MEP ما را به این نتیجه می‌رساند که ناحیه‌ی دارای اضافی منطبق بر اوربیتال π مربوط به پیوند دوگانه است. به عبارت دیگر پیوند دوگانه را می‌توان مسئول به وجود آمدن این ناحیه در نظر گرفت.



شکل ۱۵-۵ تصویر پتانسیل الکتروستاتیک مولکولی^۲ (MEP) بر روی سطوح همچگالی اسید اولییک

با توجه به این موضوع، هندسه تعادلی کمپلکس‌های $X=I_2, I_3^-$ -Oleic و انرژی پیوندی این کمپلکس‌ها با استفاده در تقریب B3LYP/3-311G** محاسبه شده و نتایج در جدول ۳-۵ گزارش شده است. در

¹ Molecular Electrostatic Potential

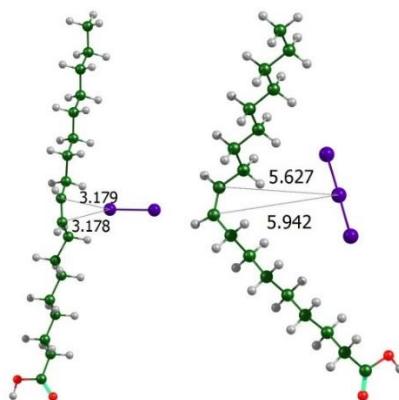
² Molecular Electrostatic Potential

محاسبات انجام شده، تاثیر در نظر گرفتن برهم کنش وان دروالس و همچنین تصحیح^۱ BSSE نیز بررسی شده است.

جدول ۳-۵ کمترین فاصله‌ی ذرات پذیرنده از اولییک

| Bsse | DFT-vdW | DFT | |
|-----------|------------|--------------|----------|
| 3.22-3.22 | 3.11(3.22) | 3.178(3.179) | Oleic-I2 |
| 4.6 | 4.04 | 4.49 | Oleic-I3 |

محاسبات ما نشان می‌دهد که با اینکه موقعیت نزدیک به اتم‌های اشباع شده برای یونهای منفی موقعیت پایدارتری می‌باشد، مولکول I_2 برهم کنش قوی با پیوند دوگانه $C=C$ اشباع نشده دارد از انجا که سهم مولکول I_2 در باز ترکیب بالاتر است [۷۸] می‌توان نتیجه گرفت این برهم کنش قوی غلظت پذیری‌ها در نزدیک سطح را کاهش محسوسی داده و از این نظر به ارتقای بازدهی سلول می‌انجامد. با توجه به اینکه دیدیم در حضور مولکول‌های حلل، جذب اولییک تاثیر چندانی بر موقعیت E_{CB} ندارد بنابراین تغییر کوچک V_{OC} مشاهده شده در تجربه می‌توان با افزایش چگالی حامل‌ها در نیمرسانا، پس از بسته شدن کanal باز ترکیب توضیح داد.



شکل ۱۶-۵ برهمکنش پذیرنده‌ها با اولییک

اما نکته‌ای که کمتر به آن پرداخته شده، اثر غلظت I_2 بر پاسخ نوری سلول می‌باشد. اخیرا طی بررسی‌های تجربی نشان داده است که مولکول‌های ید موجود در الکتروولیت از طریق برهمکنش‌های غیرکووالان

^۱ Basis Set Superposition Error

با لیگاند تیوسیانایت پیوند برقرار می‌کنند و کمپلکس رنگدانه-ید را تشکیل می‌دهند [۷۹]. تشکیل این کمپلکس همراه با پایدار شدن تراز HOMO رنگدانه است که شیفت آبی را به همراه دارد. بدیهی است برهمنش موثر اولییک با ید غلظت کمپلکس‌های I_2 -N719 را پایین آورده و از این طریق می‌تواند مانع از شیفت آبی نامطلوب در طیف جذبی رنگدانه شود.

۳.۵ مطالعه تاثیر وجود هم-جذب‌های آلی: (Y1 و Y2)

همان گونه که در بخش‌های قبل گفته شد، بازدهی سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای را می‌توان به دو طریق افزایش داد: (الف) طراحی و سنتز مواد جدید و (ب) کاستن مکانیسم‌های نامطلوب اتلاف. مهمترین مکانیسم اتلاف که تاثیر عمیقی بر کارایی سلول‌ها می‌گذارد، بازترکیب بار در فصل مشترک الکتروولیت با نیمرسانا می‌باشد. برای چیره شدن بر این اثر نامطلوب، غیرفعال‌سازی سطح با مولکول‌های آلی و یا استفاده از افزودنی‌ها در محلول الکتروولیت در دستور کار قرار گرفته است. از طرفی، یک اثر اتلافی جنبی که کمتر بدان پرداخته شده است و مرتبط با محلول الکتروولیت می‌باشد جذب رقابتی نور توسط I_3^- در محلول الکتروولیت است که منجر به کاهش محسوس ضریب تبدیل نور به جریان (IPCE) می‌شود. اخیراً دو هم-جذب‌آلی Y1 و Y2 توسط هان و همکاران طراحی و سنتز شده و به همراه رنگدانه سیاه (N749) بروی سطح TiO_2 نشانده شده که انتظار می‌رود استفاده از این هم‌جذب‌ها نتایج زیر را در بر داشته باشد:

- از تجمع رنگدانه‌ها بر روی سطح جلوگیری نمایند
- به عنوان یک حساسگر آلی برای جذب نور در محدوده‌ی آبی و فرابنفش طیف عمل نموده و از این طریق از جذب نور توسط I_3^- جلوگیری نمایند
- مانع بازترکیب الکترون‌های موجود در نیمرسانا با پذیرنده‌های درون الکتروولیت شود.

در این مولکول‌ها، گروه‌های سیانواستیک^۱ به عنوان گروه پذیرنده الکترون، تایوفین^۲ به عنوان گروه واسط و سایر گروه‌های باقیمانده به عنوان گروه دهنده عمل می‌کنند. در حالیکه به کارگیری مولکول Y1 بازدهی سلول‌های حساس شده با رنگدانه‌ی سیاه را حدود ۵۸/۰ درصد افزایش می‌دهد، به کارگیری مولکول Y2 باعث کاهش بازدهی در حدود ۴۲/۰ درصد می‌شود.

در این بخش با به کارگیری نظریه‌ی تابعی چگالی و نظریه‌ی تابعی چگالی وابسته به زمان و با استفاده از تقریب‌های B3LYP و CAM-B3LYP (ر.ک. فصل سوم) برای تابعی تبادلی-همبستگی ساختار الکترونی، خواص اپتیکی و هندسه جذب این مولکول‌ها در فاز گازی و حلal به شکل نظری مطالعه شده است. همچنین اثر حلal‌های استونیتریل و اتانول بر طیف جذبی Y1 و Y2 محسوبه شده است. دلیل انتخاب استونیتریل، کاربرد وسیع آن در سلول‌های خورشیدی و دلیل انتخاب اتانول، وجود نتایج تجربی درمورد این حلal است، که امکان مقایسه بین نتایج محاسباتی و تجربی را فراهم می‌آورد.

وقتی Y1 و Y2 بر روی سطح نیمرسانا نشانده می‌شوند، ممکن است اتم هیدروژن گروه لیگری کربوکسیلیک اسید جدا شده و با اکسیژن‌های سطح تشکیل پیوند دهند. همچنین امکان پروتون‌زدایی^۳ این مولکول‌ها در حضور حلal نیز وجود دارد. بنابراین، آثار از دست دادن پروتون بر ساختار الکترونی و خواص اپتیکی محسوبه شده است و همان گونه که بحث خواهد شد نتایج محاسبات، شیفت آبی برای طیف جذبی را پیش‌بینی می‌کند. در آخر، برای درک منشا ارتقای بازدهی توسط Y1 و افت بازدهی توسط Y2، به بررسی آثار برهم‌کنش I₂ با این مولکول‌ها می‌پردازیم. در غیاب هم‌جذب‌ها، احتمال رسیدن مولکول‌های I₂ به سطح یک مقدار مشخصی است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد در حضور Y2 با تشکیل پیوندهای هالوژنی بین مولکول I₂ و گروه CN، این احتمال و به تبع آن نرخ بازترکیب افزایش می‌یابد. در حالیکه در حضور Y1، گروه‌های بوتیل اکسیل، مولکول‌های I₂ را دور از سطح نگه داشته و نرخ بازترکیب را از این طریق کاهش می‌دهند.

¹ Cyanoacetic

² Tiophene

³ Deprotonation

۱.۳.۵ روش انجام محاسبات

محاسبات مربوط به هندسه‌ی تعادلی مولکول‌های Y1 و Y2 ، همچنین آنیون‌های پروتون زدوده‌ی این مولکول‌ها با استفاده از توابع پایه‌ی $(\text{d}-31+\text{G})$ و تقریب B3LYP برای تابعی تعادلی-همبستگی انجام شده است. برای انجام این محاسبات شیمی کوانتومی، بسته نرمافزاری GAMESS بکار گرفته شده است.

در راستای وارد کردن آثار ناشی از حلال، از مدل پیوستار قطبیده^۱ (PCM) بهره گرفته‌ایم. از میان انواع روش‌های PCM موجود از مدل پیوستاررسانا-گونه^۲ (C-PCM) استفاده شده است که دارای مزایایی همچون سرعت و دقیق‌تر بالای محاسبات می‌باشد. نظر به اینکه گروه OH در ساختار مولکولی اتانول (حلال) می‌تواند با گروه‌های کربوکسیلیک و سایر اتم‌های الکترونگاتیو پیوند هیدروژنی ایجاد کرده و توزیع بار در این نقاط را نسبت به فاز گازی مختلط سازد، و در مدل پیوستار قطبیده چنین آثار کوتاه-بردی در نظر گرفته نشده است، برای بررسی اثر این پیوندهای هیدروژنی، از تعمیم مدل پیوستار موسوم به روش ابرمولکول حل شده^۳ استفاده شده است. در این روش، مولکول حل شده ابتدا توسط تعدادی از مولکول‌های واقعی حلال (پوسته‌ی اول) احاطه می‌شود و سپس برای کل ابرمولکول حاصل مدل پیوسته قطبیده را اعمال می‌کنیم. در این پژوهش ابرمولکول یاد شده با افروzen شش مولکول اتانول در اطراف مولکول‌های Y1 و Y2 ساخته شده است.

انرژی‌های برانگیختگی و شدت نوسانگر متناظر با هر برانگیختگی، از طریق حل معادلات کاسیدا محاسبه شده است. با توجه به ماهیت انتقال بار این برانگیختگی‌ها، تابعی‌های تعادلی-همبستگی B3LYP و CAM-B3LYP در محاسبات TDDFT استفاده شده و نتایج حاصله مقایسه شده است.

¹ Polarized Continuum Model

² Conductor-like PCM

³ Solvated supermolecule

برای انجام یک مقایسه منطقی بین نتایج محا سباتی و تجربی، همگرداش^۱ زیر را بر شدت نو سانگرهای حاصل از محاسبات اعمال نموده‌ایم

$$\varepsilon(\omega) = 2.174 \times 10^8 \sum_1 \frac{f_I}{\Delta_{1/2}} \exp \left[2.773 \frac{(\omega_I^2 - \omega^2)^2}{\Delta_{1/2}^2} \right] \quad (6-5)$$

که در رابطه‌ی بالا I_f و ω_I به ترتیب شدت دوقطبی و بسامد برانگیختگی‌ها می‌باشد. برای محا سبات حالت برانگیخته این مولکول‌ها درون حلال، از مدل غیر تعادلی C-PCM/TDDFT استفاده شده است. در مدل غیرتعادلی، پاسخ حلال به ساختار الکترونی مولکول حل شده به دو مولفه‌ی سریع و کند تقسیم می‌شود که سهم مولفه‌ی سریع متناظر با پاسخ الکترون‌های حلال به برانگیختگی و قسمت کند پاسخ یون‌ها به برانگیختگی است. در برانگیختگی‌های عمودی^۲، تنها قسمت اول حائز اهمیت بوده و فرض بر آن است که یون‌های تشکیل دهنده‌ی حلال زمان کافی برای واکنش ندارند و در سر جای خود شان یخ زده‌اند.

برای تعیین هندسه‌ی جذب مولکول‌های Y1 و Y2 بر روی سطح نانو ذرات TiO_2 هر دو روش تیغه‌ی متناوب و خوش به کار گرفته شده است. در روش تیغه‌ی متناوب از یک ابریاخته‌ی 1×4 در امتداد جهت [010] و [10̄1] استفاده شده است. محاسبات این ابریاخته با استفاده از بسته‌ی نرم‌افزاری کوانتم اسپر سو و تابعی تبادلی-همبستگی خالص PBE انجام شده است. مقادیر انرژی قطع برای توابع موج تخت و چگالی بار به ترتیب ۲۸۰ و ۲۲۰ ریدبرگ در نظر گرفته شده است. همچنین انTEGRAL گیری منطقه‌ی اول بریلوین با یک مش بندی $1 \times 2 \times 2$ انجام شده است. با توجه به آنچه در بخش‌های قبل گفته شد در محاسبات شیمی کوانتمومی (سیستم محدود) از خوشبه‌ی $(TiO_2)_{38}$ استفاده شده است.

بهینه سازی هندسه‌ی کمپلکس‌های I₂-Y1 و I₂-Y2 با استفاده از توابع پایه‌ی 6-311G** و تابعی B3LYP انجام شده است. محاسبات این قسمت با استفاده از بسته‌ی نرم‌افزاری NWChem انجام شده است. انرژی برهم‌کنش بین I₂ و هم‌جذب‌ها با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه شده است

¹ Convolution

² Vertical excitation

$$E_{\text{int}} = E_{I_2 \dots Y_1 Y_2} - (E_{I_2} + E_{Y_1 Y_2}) - \Delta E_{CP} \quad (7-5)$$

که در رابطه‌ی بالا $E_{I_2 \dots Y_1 Y_2}$ انرژی کل سیستم $E_{I_2-Y_1-Y_2}$ بوده I_2 - Y_1 و Y_2 انرژی کل اجزای منزوی و ΔE_{CP} جمله‌ی تصحیحی برای خطای ناشی از برهم‌نگاری توابع پایه است.

۲.۳.۵ خواص تعادلی Y_1 و Y_2

بهینه سازی ساختار هندسی مولکول‌های Y_1 و Y_2 در فاز گازی و حلال انجام شده و نتایج مربوط به فاز گازی در جدول ۴-۵ نمایش داده شده است. در این شکل مولکول از بالا به پایین به سه قسمت واحد دهنده، واحد میانی و واحد پذیرنده تقسیم شده است. زوایای دووجهی^۱ و طول پیوند بین واحدهای دهنده و میانی و همچنین میانی و پذیرنده در هر دو فاز گازی و محلول در جدول ۴-۵ آرایه شده است.

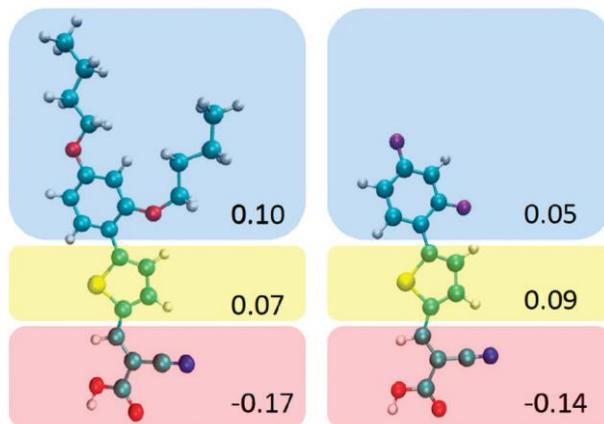
جدول ۴-۵ پارامترهای هندسی در فاز گازی و محلول

| | | d_{S-D} | θ_{A-S} | d_{S-D} | θ_{S-D} |
|-------|------------|-----------|----------------|-----------|----------------|
| Y_1 | خلا | ۱/۴۲ | -۰/۹ | ۱/۴۶ | -۲۹/۹ |
| | اتانول | ۱/۴۲ | -۱/۱ | ۱/۴۶ | -۲۰/۵ |
| | بی‌پروتون | ۱/۴۴ | ۰/۵ | ۱/۴۶ | -۳۷/۱ |
| | استونیتریل | ۱/۴۲ | -۱/۲ | ۱/۴۶ | -۲۱/۵ |
| | ابرمولکول | ۱/۴۲ | -۱/۴ | ۱/۴۶ | -۱۲/۷ |
| Y_2 | خلا | ۱/۴۳ | ۰/۱ | ۱/۴۶ | -۲۶/۹ |
| | اتانول | ۱/۴۲ | ۰/۶ | ۱/۴۶ | -۲۹/۳ |
| | بی‌پروتون | ۱/۴۴ | ۰/۸ | ۱/۴۶ | -۲۹/۴ |
| | استونیتریل | ۱/۴۲ | ۰/۷ | ۱/۴۶ | -۲۹/۲ |
| | ابرمولکول | ۱/۴۲ | ۲/۸ | ۱/۴۶ | -۲۹/۲ |

^۱ Dihedral

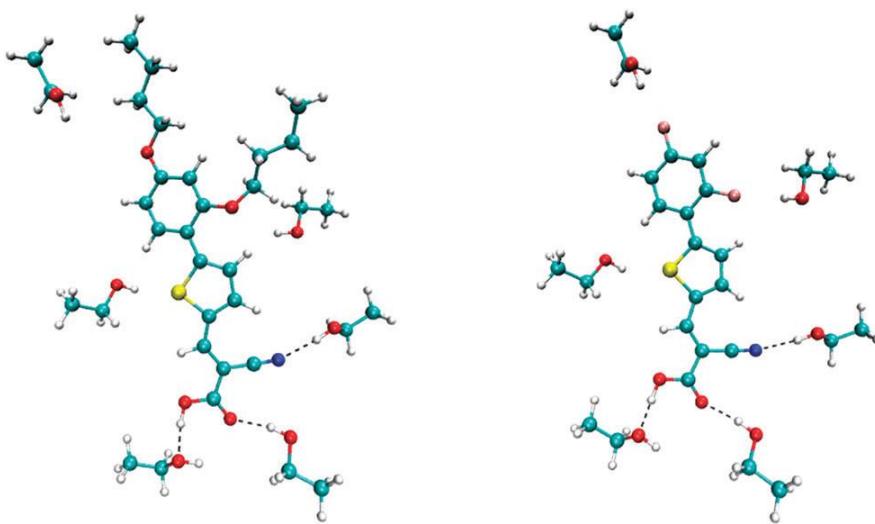
بررسی فواصل با در نظر گرفتن این نکته که مولکول Y2 از جایگزینی گروه‌های بوتیل اکسیل Y1 با فلور حاصل می‌شود، نشان می‌دهد:

- این جایگزینی تاثیری بر پیوند A-S و S-D ندارد
- اعمال حلال تغییر محسوسی را در فواصل فوق را نسبت به حالت گازی ایجاد نمی‌کند
- پروتون‌زدایی تغییر کوچکی را در A-S ایجا می‌کنند.



شکل ۱۷-۵ ساختار هندسی مولکول‌های Y1 و Y2

زاویه‌ی دو وجهی کوچک بین پذیرنده و واحد میانی بر همبستگی قوی، بین الکترون‌های ناجایگزیده این مجموعه هم‌صفحه دارد از سوی دیگر بررسی سایر پارامترهای هندسی نشان می‌دهد. پروتون‌زدایی دو مولکول به افزایش طول پیوند گروه کربوکسیلیک اسید و کربن مجاور این گروه از $1/48$ به $1/54$ آنگستروم می‌انجامد. همچنین نهایتاً به کارگیری روش ابرمولکول طول پیوند OH کربوکسیلیک اسید را از $1/10$ به $1/11$ آنگستروم افزایش می‌دهد. که این افزایش را می‌توان به برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های حلal با هیدروژن موجود در کربوکسیلیک نسبت داد. سایر مولکول‌های حلal وارد شده برهمنش چندانی با مولکول‌های هم‌جذب نشان نمی‌دهد.



شکل ۱۸-۵ مدل ابر مولکول برای مولکول‌های Y1 و Y2

۳.۳.۵ خواص اپتیکی و J_{SC}

برای درک مکانیسم انتقال بار در هم‌جذب‌ها در محیط‌های مختلف بار جزیی لودن^۱ بر روی واحدهای دهندۀ‌میانی-پذیرنده‌ی این مولکول‌های محاسبه شده است. همچنین جهت توضیح جابجایی‌های سولوواتوکرومیک، بردار دوقطبی‌های مولکولی در هر دوفاز خلا و محلول محاسبه و نتایج در بخش‌های بعد به جزیئات و نتایج این محاسبات خواهیم پرداخت.

۱.۳.۳.۵ محاسبات حالت پایه

تحلیل بار لودن هندسه‌ی تعادلی این مولکول‌ها در جدول ارایه شده است این تحلیل‌ها نشان می‌دهد بار منفی در هر در فاز گازی و محلول بر روی گروه پذیرنده مرکز شده است.

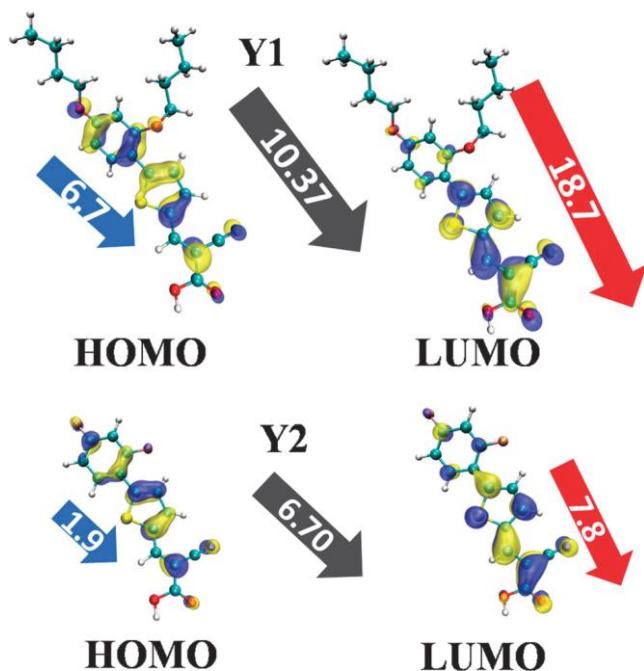
جدول ۵-۵ تحلیل بار و دوقطبی‌ها در حالات پایه و برانگیخته

| | حالات پایه | | | | حالات برانگیخته | | | | | |
|----|------------|-------|----------|--------|--------------------|-------|----------|--------|------|-------|
| | بار لودن | | بار لودن | | بار لودن | | بار لودن | | | |
| | پذیرنده | واسطه | دهندۀ | دوقطبی | پذیرنده | واسطه | دهندۀ | دوقطبی | | |
| Y1 | خلا | B3LYP | -۰/۱۸ | ۰/۰۷ | ۰/۱۱ | ۱۰/۳۷ | -۰/۳۶ | -۰/۰۳ | ۰/۳۹ | ۱۹/۰۴ |

¹ Lowdin

| | | CAM-B3LYP | -0/15 | +/-7 | +/-9 | 9/26 | -0/25 | +/-7 | +/-25 | 15/28 |
|-----------|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| محلول | B3LYP | -0/24 | +/-8 | +/-6 | 14/23 | -0/49 | +/-2 | +/-51 | 26/01 | |
| | CAM_B3LYP | -0/22 | +/-8 | +/-4 | 13/26 | -0/46 | +/-8 | +/-41 | 23/01 | |
| بی پروتون | B3LYP | -1/06 | +/-0 | +/-6 | 43/63 | -1/27 | +/-06 | +/-34 | 53/12 | |
| | CAM_B3LYP | -1/05 | +/-0 | +/-5 | 43/47 | -1/22 | +/-2 | +/-20 | 49/75 | |
| Y2 | | | | | | | | | | |
| خلا | B3LYP | -0/14 | +/-9 | +/-5 | 6/70 | -0/27 | +/-9 | +/-18 | 10/22 | |
| | CAM-B3LYP | -0/12 | +/-7 | +/-5 | 6/25 | -0/25 | +/-2 | +/-13 | 9/35 | |
| محلول | B3LYP | -0/22 | +/-21 | +/-1 | 9/69 | -0/44 | +/-23 | +/-21 | 16/38 | |
| | CAM_B3LYP | -0/20 | +/-19 | +/-1 | 9/36 | -0/41 | +/-29 | +/-12 | 14/35 | |
| بی پروتون | B3LYP | -1/09 | +/-12 | +/-03 | 30/64 | -1/20 | +/-15 | +/-05 | 33/82 | |
| | CAM_B3LYP | -1/08 | +/-12 | +/-04 | 30/56 | -1/23 | +/-20 | +/-03 | 34/52 | |

این توزیع نامتقارن بار در طول مولکول منجر به ایجاد دو قطبی‌هایی می‌شود که در شکل ۱۹-۵ نمایش داده شده است. در مورد مولکول Y2 وجود اتم‌های فلئور در مولکول Y2 تا حدی این جدایی بار را تعديل نموده و دوقطبی کوچکتر مولکول‌های Y2 را توضیح می‌دهد.



شکل ۱۹-۵ سطوح همچگالی HOMO و LUMO و دوقطبی منتسب به هر تراز

از سوی دیگر دوقطبی بزرگ‌تر برای مولکول‌های پروتون زدوده‌ی از این واقعیت ناشی می‌شود که سهم بزرگ‌تری از بار اضافی آنیون‌ها بر روی گروه پذیرنده متمرکز می‌شود و از این طریق جدایی بار در آن‌ها تشدید می‌شود. مقادیر ارایه شده در جدول ۵-۵ نشان می‌دهد تقریب‌های CAM-B3LYP و B3LYP مقادیر مشابهی را برای توزیع بار لودن در مورد پایه پیش‌بینی می‌کنند. در مدل C-PCM وابستگی میدان واکنش حلل به ثابت دی الکتریک از رابطه‌ی زیر تعیت می‌کند (ر.ک. پیوست الف)

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + k} \quad (8-5)$$

که مقدار k بین صفر و $5/0$ در نظر گرفته می‌شود. با توجه به رابطه‌ی فوق، مقادیر این تابع برای هر دو حلل اتانول و استونیتریل تقریباً یکسان است و بنابراین تنها مقادیر مربوط به اتانول در جدول ۵-۵ گزارش شده است.

سطح همچگالی مربوط به ترازهای HOMO-LUMO برای این مولکول‌ها محا سبه و در شکل ۱۹-۵ نمایش داده شده است. با توجه به شکل می‌بینیم که HOMO غالباً بر روی واحد دهنده و میانی و LUMO بر روی واحد پذیرنده و میانی جایگزیده شده است.

مکان ترازهای انرژی HOMO و LUMO مربوط به هر دو مولکول در فازهای گازی و محلول در جدول ۶-۵ آمده است. مقایسه‌ی مقادیر مربوط به فاز گازی در محلول نشان می‌دهد تراز HOMO در حضور حلل یک شیفت کوچک رو به بالا و تراز LUMO یک شیفت رو به پایین را نشان می‌دهد که اثر نهایی این جابجایی‌ها باریکتر شده‌اند گاف انرژی بین این دو تراز است از سوی دیگر پروتون‌زدایی این مولکول‌ها افزایش گاف به میزان $48/0$ و $20/0$ الکترون‌ولت در مورد مولکول‌های Y1 و Y2 در پی دارد. این افزایش گاف را می‌توان با استفاده از مساله‌ی ساده چاه کوانتموی تو ضیح داد جدا شدن هیدروژن منجر به باریکتر شدن چاه کوانتموی و شیفت رو به بالای ترازها می‌شود. با توجه به اینکه این شیفت رو به بالا در مورد ترازهای بالاتر بیشتر از ترازهایی با انرژی پایین است انتظار داریم اثر نهایی این شیفت‌ها افزایش گاف انرژی این مولکول‌ها باشد.

جدول ۶-۵ مقایسه ترازها و انرژی برانگیختگی حاصل از تابعی CAM-B3LYP و B3LYP

| | | E_H | E_L | E_g | EE^a | EE^b | $EE - \exp^c$ |
|----|-----|----------|----------|--------|--------|--------|---------------|
| Y1 | خلا | - $5/92$ | - $2/86$ | $3/06$ | $2/93$ | $3/25$ | - |

| | | | | | | | |
|----|-----------|-------|-------|------|------|------|---|
| | اتانول | -۵/۹۱ | -۳/۰۰ | ۲/۹۱ | ۲/۶۳ | ۲/۹۴ | ۳/۱۷۹ |
| | بی پروتون | -۵/۶۸ | -۲/۲۹ | ۳/۳۹ | ۳/۱۴ | ۳/۳۹ | - |
| | ابرمولکول | -۵/۸۱ | -۳/۰۱ | ۲/۸۱ | ۲/۵۵ | ۲/۸۸ | - |
| | | | | | | | |
| Y2 | خلا | -۷/۶۱ | -۳/۲۳ | ۳/۳۸ | ۳/۲۳ | ۳/۴۸ | - |
| | اتانول | -۷/۴۵ | -۳/۱۴ | ۳/۳۱ | ۲/۹۷ | ۳/۲۲ | ۳/۴۴ |
| | بی پروتون | -۵/۹۸ | -۲/۴۷ | ۳/۵۱ | ۳/۲۴ | ۳/۴۶ | - |
| | ابرمولکول | -۷/۴۹ | -۳/۱۶ | ۳/۳۳ | ۳/۰۳ | ۳/۲۷ | $-E_{\text{int}} \left(\text{Kcal mol}^{-1} \right)$ |

a نتایج حاصل از B3LYP

b نتایج حاصل از CAM-B3LYP

حالتهای برانگیخته‌ی توام با انتقال بار و اثر سولواتوکرومیک برای نخستین برانگیختگی Y1 و Y2 با استفاده از هر دو تابعی CAM-B3LYP و B3LYP محاسبه و در جدول ۵-۵ آمده است همانگونه که از محاسبات ساختار الکترونی انتظار داشتیم با اعمال کردن اثر حلل شیفت قرمز در حدود (۰/۳۱) (۰/۳) الکترون ولت برای Y1 و (۰/۲۶) (۰/۲۶) الکترون ولت برای Y2 با استفاده از تابعی‌های CAM- (B3LYP) به دست می‌آید جابجایی پیک جذبی را می‌توان از طریق رابطه‌ی زیر به دوقطبی و میدان واکنش حلل در حالتهای پایه و برانگیخته ارتباط داد.

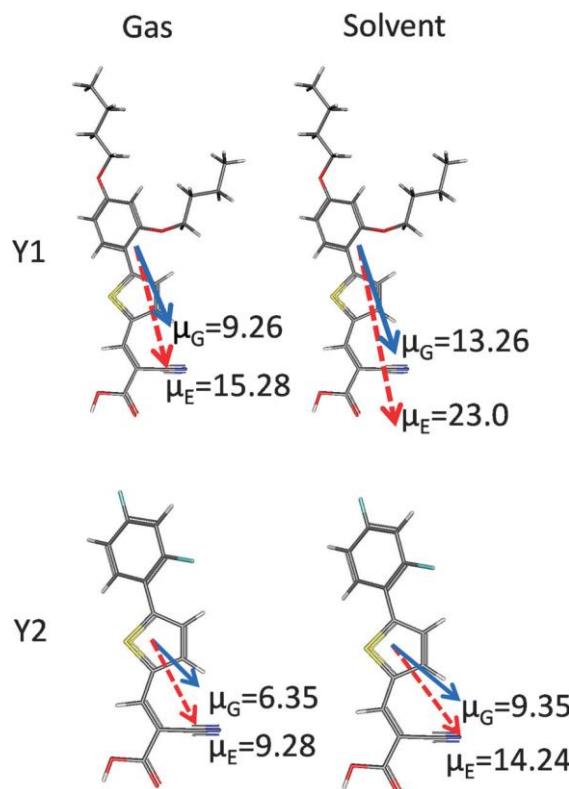
$$\Delta(hv) = -\mu_E (R_{or}^G + R_{el}^E) + \mu_G (R_{or}^G + R_{el}^G) \quad (9-5)$$

که μ و R_{el} و R_{or} به ترتیب دو قطبی مولکولی، میدان واکنش بازآرایی و میدان واکنش الکترونی می‌باشد که در آن‌ها زیرونده E و G بر حالت برانگیخته و پایه دلالت دارد.

با استفاده از رابطه‌ی (9-5) و توصیف انساگر^۱ از میدان واکنش، انتظار داریم که به ازای $\mu_E > \mu_G$ شیفت قرمز و به ازای $\mu_G > \mu_E$ شیفت آبی رخ دهد. تحلیل بار لودن در مورد حالت برانگیخته‌ی مولکول‌های Y1

¹ Onsager

و γ_2 نشان می‌دهد که در نخستین حالت برانگیخته بار خالص واحد پذیرنده افزایش یافته و بنابراین بدیهی است که دوقطبی حالت برانگیخته بزرگتر از حالت پایه خواهد شد که در نتیجه‌ی آن، شیفت قرمز در اثر حضور حلل دیده می‌شود که در توافق با نتایج محاسبات می‌باشد.

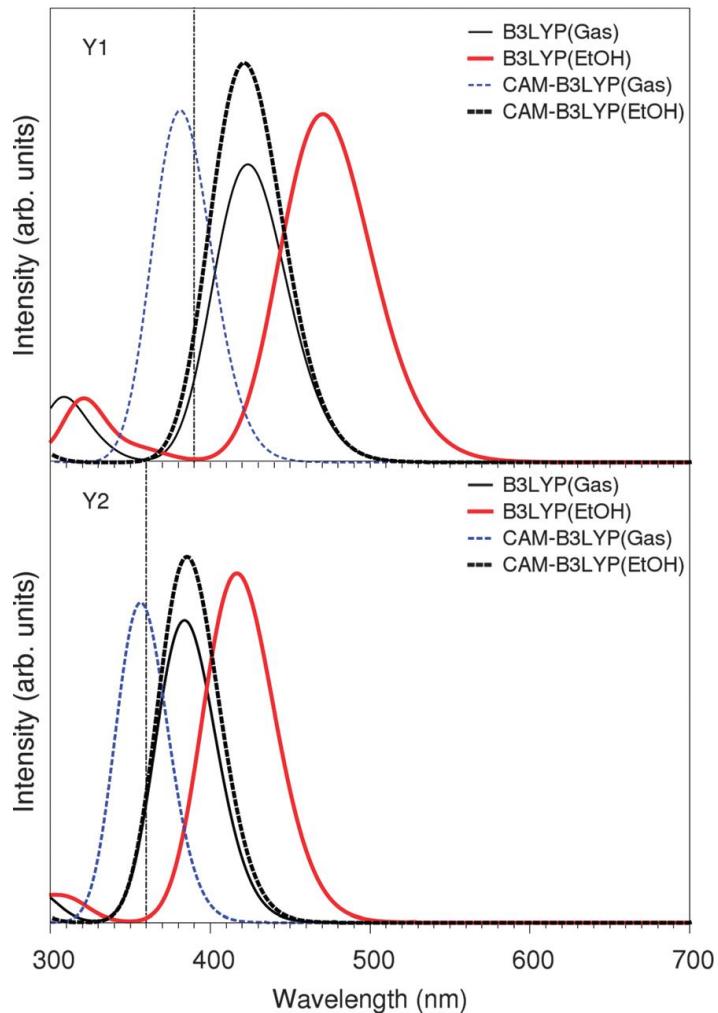


شكل ۲۰-۵

با استفاده از فرکانس‌های جذبی و شدت نوسانگر محاسبه شده به کمک TDDFT و همچنین توابع گائوسین طیف جذبی γ_1 و γ_2 در فازهای مختلف محاسبه و در شکل ۲۱-۵ نمایش داده شده است. برای هر دو آرایش خنثی و پروتون زدوده‌ی مولکول‌های γ_1 و γ_2 محاسبات TDDFT نشان می‌دهد که گذار تک ذره‌ای HOMO به LUMO سه‌هم قالب را در پیک نخست جذبی دارد. و بنابراین انتظار داریم که باریک (پهن) شدن گاف HOMO-LUMO منجر به شیفت قرمز (آبی) برای پیک نخست می‌شود.

محاسبات TDDFT با استفاده از مدل ابر مولکول تکرار شده است نتایج جدید با نتایج مربوط به C-PCM/TDDFT نشان می‌دهد که مدل ابر مولکول تغییر چندانی در طیف جذبی ایجاد نمی‌کند. این

امر بیانگر آن است که آثار بلند برد الکتروواستاتیک در مقایسه با آثار کوتاه برد (پیوند هیدروژنی) سهم غالب در شیفت ناشی از وجود حلال را دارند.



شکل ۲۱-۵ طیف جذبی γ_1 و γ_2 در محیط حلال و خلا

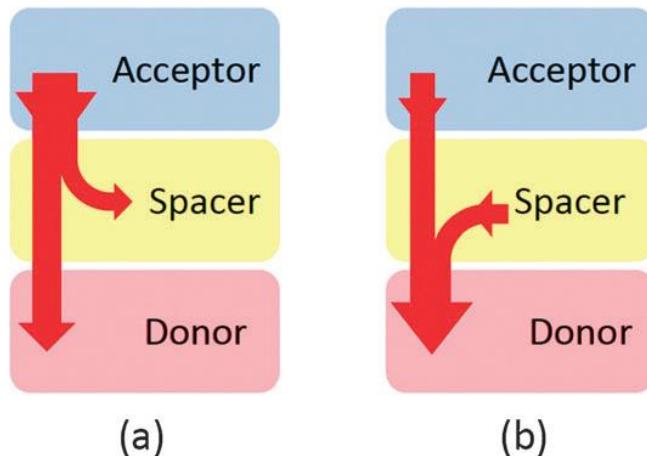
مقایسه‌ی نتایج مربوط به تابعی‌های مختلف که در جدول ۳ آمده است، نشان می‌دهد به کارگیری تابعی CAM-B3LYP نتایج بهتری نسبت به B3LYP به دست می‌دهد. اختلاف بین نتایج این دو تابعی در ارتباط مستقیم با ماهیت بار برانگیختگی است که این ماهیت را می‌توان با استفاده از رابطه‌ی زیر به صورت کمی نشان داد:

$$A = \frac{\sum \kappa_{ia}^2 O_{ia}}{\sum \kappa_{ia}^2} \quad (10-5)$$

که در این رابطه O_{ia} برهمنهی فضایی بین توابع موج تک ذرهای اشغال نشده و ϕ_i اشغال شده را نشان می‌دهد و κ_{ia} سهم هر جفت در برانگیختگی می‌باشد. برای برانگیختگی‌هایی که در آنها گذار LUMO به سهم غالب را دارند این رابطه به شکل زیر ساده می‌شود.

$$\Lambda \approx \int d\mathbf{r} |\phi_L(\mathbf{r})| |\phi_H(\mathbf{r})| \quad (11-5)$$

که ϕ_L و ϕ_H به ترتیب تابع موج‌های HOMO و LUMO می‌باشند. در این محاسبات مقادیر $= 0.71$ و 0.74 برای Y_1 و Y_2 به دست آورده‌ایم. این مقادیر نسبتاً بزرگ اختلاف کوچک بین نتایج B3LYP و CAM-B3LYP را توضیح می‌دهد. با تحلیل بارهای لodon Y_1 و Y_2 در حالت پایه و برانگیخته می‌توان فرایند برانگیختگی را به دو ردهٔ متفاوت تقسیم‌بندی کرد. شکل ۲۲-۵ این فرایندهای برانگیختگی را به صورت شماتیک نمایش می‌دهد.



شکل ۲۲-۵ فرایندهای انتقال بار در دو مولکول

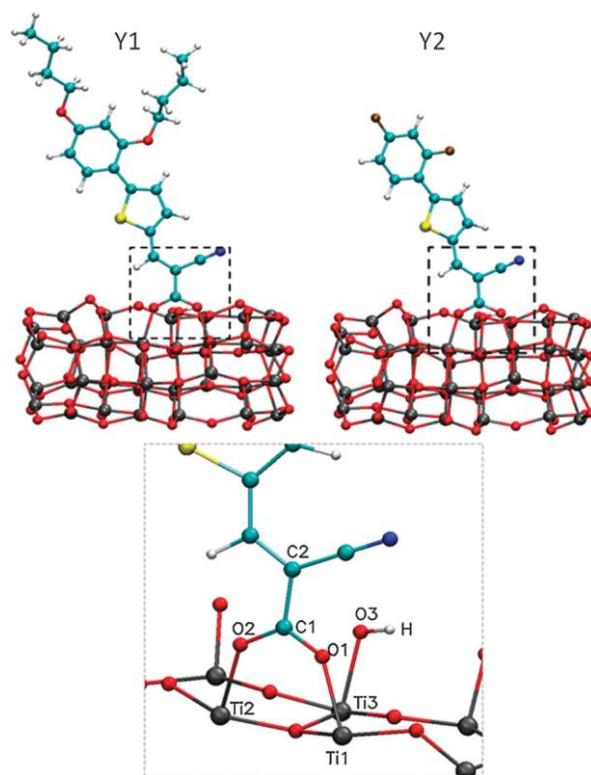
مقادیر بار انتقال یافته به واحدهای پذیرنده (در اثر برانگیختگی) از جدول ۲-۵ محاسبه و در جدول ۴-۵ آمده است.

همانگونه که از جدول ۴-۵ مشاهده می‌کنیم در تمامی موارد مقدار بار انتقال یافته در Y_1 بیشتر از مقدار متناظر در مورد Y_2 است. این امر نشان می‌دهد که جذب Y_1 روی سطح، بار بیشتری را به تیتانیا

منتقل می‌کند و به لحاظ نظری جریان مدار باز بزرگتری را برای سلول حاوی این مولکول انتظار داریم. این پیش‌بینی نظری، با آنچه در عمل برای این هم-جذب‌ها مشاهده شده است، در توافق کامل می‌باشد.

۴.۳.۵ برهمنش ذرات موجود در الکتروولیت با هم‌جذب‌ها و پتانسیل مدار باز

بزرگتر بودن پتانسیل مدار باز سلول حاوی Y_1 نسبت به سلول حاوی Y_2 به شکل تجربی نشان داده شده است. علاوه بر این اندازه‌گیری تجربی نشان می‌دهد، پتانسیل مدار باز در مورد سلول عاری از هم‌جذب بهتر از سلول حاوی Y_2 است. این امر به نرخ بازترکیب بالا در مورد سلول‌های حاوی Y_2 نسبت داده می‌شود. اخیراً طی برخی پژوهش‌های تجربی و نظری نشان داده است که برهمنش‌های ضعیف بین ذرات پذیرنده با اتمهای رنگدانه تاثیر مستقیم بر نرخ بازترکیب درون سلول دارد [۸۰]. به عبارت دیگر تجمع این ذرات پذیرنده در نزدیکی سطح، دسترسی آنها به الکترون‌های تزریق شده به سطح را افزایش داده و بنابراین طول عمر الکترون‌ها را کم می‌کند. I_3^- و I_2^- دو پذیرنده‌ی مهم موجود در محلول الکتروولیت هستند و نرخ گیراندازی الکترون توسط مولکول‌های I_2^- حدوداً دو برابر نرخ گیراندازی توسط I_3^- است [۷۸]. از این‌رو در این بخش برآنیم تا به بررسی برهمنش این هم‌جذب‌ها با I_2^- موجود در الکتروولیت پرداخته و ارتباط بین شدت و نوع برهمنش را با پتانسیل مدار باز سلول توضیح دهیم. پیش از بررسی این برهمنش‌ها، به دست آوردن اطلاعاتی در خصوص نحوه نشستن این هم‌جذب‌ها بر سطح ضروری می‌نمایید. محاسبات مربوط به جذب این مولکول‌ها از طریق گروه کربوکسیلیک به کمک هر دو مدل خوش‌های و تیغه‌ای انجام شده و ساختار بهینه شده مربوط به مدل خوش‌های (در حضور استونیتریل) در شکل ۲۳-۵ نمایش داده شده است.



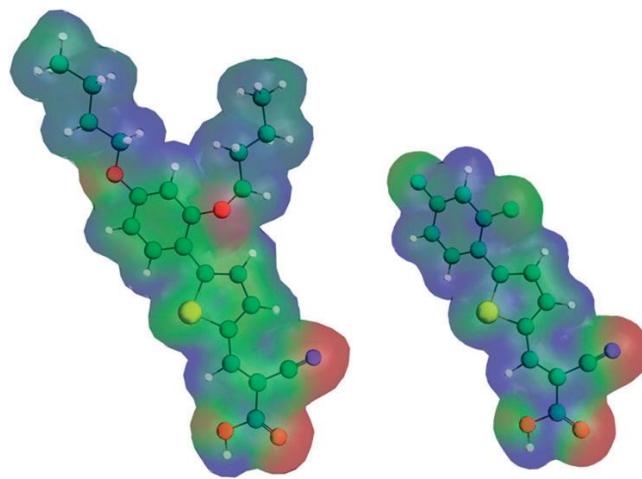
شکل ۲۳-۵ جذب مولکول‌های Y1 و Y2 بر سطح خوش‌تیتانیا

همانگونه که در شکل دیده می‌شود، مولکول‌های Y1 و Y2 به شکل عمودی روی سطح نشسته‌اند، که این هندسه خاص جذبی نقش مهمی را در برهم‌کشی I_2 با سطح بازی می‌کند. برخی پارامترهای هندسی مربوط به فصل مشترک سطح با این مولکولها در جدول ۴-۵ گزارش شده است. بررسی این پارامترها نشان می‌دهد که وجود حلال (در چارچوب مدل PCM) تاثیر چندانی بر طول پیوندهای بین سطح و مولکول‌ها ندارد.

جدول ۷-۵ پارامترهای هندسی فصل مشترک هم-جذب‌ها و خوش‌تیتانیا

| | | Ti_1O_1 | Ti_2O_2 | C_1O_1 | C_1O_2 | C_1C_2 | O_3H |
|----|-----|-----------|-----------|----------|----------|----------|--------|
| Y1 | vac | 2.07 | 2.09 | 1.28 | 1.28 | 1.48 | 0.98 |
| | AN | 2.08 | 2.07 | 1.27 | 1.28 | 1.48 | 0.97 |
| Y2 | vac | 2.08 | 2.09 | 1.28 | 1.27 | 1.48 | 0.98 |
| | AN | 2.11 | 2.09 | 1.28 | 1.27 | 1.48 | 0.98 |

در گام بعدی، از طریق نگاشت پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی^۱ (MEP) بر روی سطوح همچگالی، به جستجوی مستعدترین جایگاه‌های جذب بر روی مولکول‌های Y1 و Y2 می‌پردازیم. در مورد بنا به تحلیل ارائه شده در کارهای پولیتزر [۷۶، ۷۷]، گروه CN (محدوده‌ی قرمز رنگ) مستعدترین جایگاه برای تشكیل پیوند هالوژنی از طریق برهمنکنش‌های حفره‌ی سیگما (σ -hole) می‌باشد. همچنین اکسیژن، فلوئور، و سولفور به عنوان جایگاه‌های ضعیفتر جذب شناخته می‌شوند.



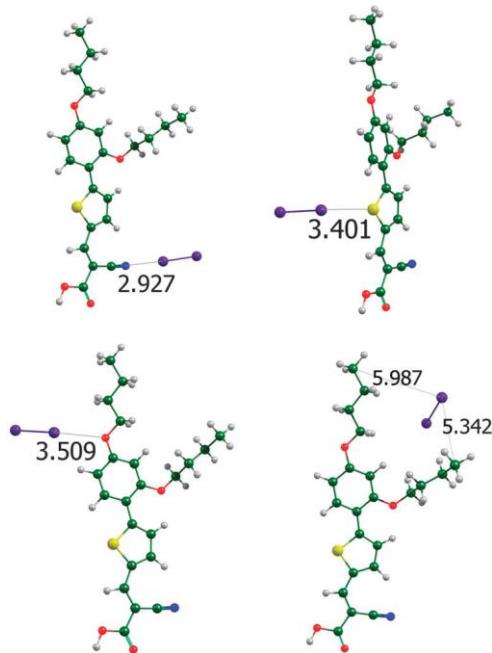
شکل ۲۴-۵ تصویر پتانسیل الکتروستاتیکی مولکولی^۲ (MEP) بر روی سطوح همچگالی

جهت تعیین دقیق هندسه و انرژی پیوندی بین این جایگاه‌ها و مولکول ید، محاسبات DFT در تقریب 6-311G**/B3LYP و با استفاده از بسته‌ی نرمافزاری NWchem انجام شده است. شایان ذکر است که در کارهای قبلی دیگران نشان داده شده که این روش از دقت بالایی برخوردار است [۸۰].

ساختار بهینه سازی شده انواع کمپلکس‌های Y_1-I_2 و Y_2-I_2 ، به ازای جایگاه‌های متفاوت جاذب هالوژن در شکل‌های شکل ۲۵-۵ و شکل ۲۶-۵ نشان داده شده است.

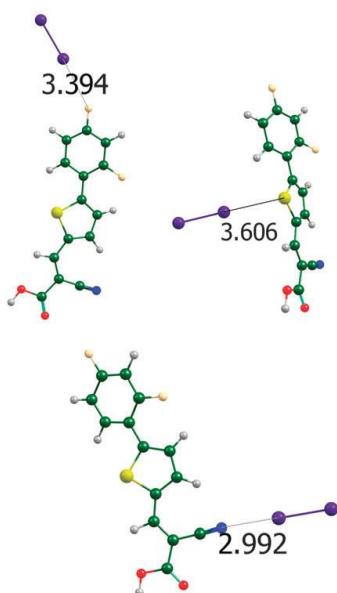
^۱ Molecular Electrostatic Potential

^۲ Molecular Electrostatic Potential



شکل ۲۵-۵ ساختارهای بهینه شده Y1-I₂ ، فواصل در واحد آنگستروم

هندرسه‌ی این ساختارها به روشنی بیانگر ماهیت جهت‌دار بودن^۱ پیوندهای هالوژنی است.



شکل ۲۶-۵ ساختارهای بهینه شده Y2-I₂ ، فواصل در واحد آنگستروم

¹ Directional character

همچنین انرژی پیوندی و طول پیوندهای متناظر با هر ساختار در جدول ۵-۵ گردآوری شده است.

جدول ۸-۵ فواصل تعادلی (\AA) و انرژی‌های پیوندی Kcal/mol مقادیر داخل پرانتز بدون وارد کردن تصحیح BSSE به دست آمده است.

| | Site | $d (\text{\AA})$ | $-E_{\text{int}} (\text{kcal mol}^{-1})$ |
|----|----------------|------------------|--|
| Y1 | $I_2\text{-N}$ | 2.93 (2.89) | 4.38 (5.41) |
| | $I_2\text{-S}$ | 3.40 (3.27) | 0.86 (1.10) |
| | $I_2\text{-O}$ | 3.51 (3.37) | 0.26 (0.98) |
| Y2 | $I_2\text{-N}$ | 2.99 (2.96) | 3.79 (4.56) |
| | $I_2\text{-S}$ | 3.61 (3.46) | 0.28 (1.01) |
| | $I_2\text{-F}$ | 3.39 (3.22) | 0.55 (1.36) |

در این محاسبات مربوطه تاثیرخطای ناشی از برهم‌نهی توابع پایه نیز در نظر گرفته شده است. این نتایج نشان می‌دهد، انجام محاسبات بدون درنظر تصحیح BSSE منجر به کوتاهتر شدن طول پیوندها می‌گردد. همچنین تاثیر این تصحیح بر هندسه ساختارهای متناظر با برهم‌کنش‌های ضعیف شدیدتر است، که این نتیجه در توافق با یافته‌های نظری دیگران است [۸۱]. علاوه بر این، نتایج فوق نشان می‌دهد جایگاه CN ارجح‌ترین جایگاه برای ایجاد پیوند با I_2 است که این نتیجه در توافق با پیش‌بینی تحلیل MEP می‌باشد.

حال با در نظر گرفتن جهتگیری جذب عمودی این مولکول‌ها بر روی سطح می‌توان گفت مولکول‌های I_2 برای دسترسی به جایگاه‌های پایدار CN باید از قسمت بالایی هم-جذب‌ها عبور کنند. از طرفی نیروی دافعه‌ی بین گروه بوتیل اکسیل Y1 و I_2 ، احتمال عبور ملکول‌های ید را پایین آورده و مانع دسترسی آسان آنها به جایگاه نزدیک به سطح می‌شود. در حالیکه، عدم وجود چنین گروهی در مورد مولکول Y2 دسترسی مولکول‌های ید به جایگاه CN را محتمل می‌نماید. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، وقتی مولکول-های Y1 به همراه رنگدانه‌ی N749 روی سطح جذب می‌شوند، غلظت ید را در نزدیک سطح کاهش می‌دهند. این در حالیست که در حضور Y2 وجود گروه CN این غلظت را عملاً افزایش می‌دهد. در نتیجه با اینکه جذب توامان Y1 از طریق کاستن نرخ بازترکیب الکترون‌های نیمرساناً با ذرات پذیرنده‌ی

الکتروولیت، بازدهی را افزایش می‌دهد، جذب توامان Y_2 طی فرایندی معکوس باعث کاهش بازدهی سلول می‌گردد.

نظر به بحث‌های انجام شده در خصوص جریان مدار کوتاه و پتانسیل مدار باز می‌توان گفت که حضور Y_1 در سلول هر دو عامل بالا را افزایش داده و از این طریق بازدهی سلول را افزایش می‌دهد که این نتیجه گیری کاملا در توافق با مشاهدات تجربی است. نتایج بالا نشان می‌دهد، استراتژی فوق قادر به پیش‌بینی خواص ساختارهای آلی جدید در راستای ارتقای بازدهی نهایی سلول است [۸۲].

۴.۵ رنگدانه‌های هترولپتیک روتنیوم

از روابط مربوط به بازدهی سلول بدیهی است که جریان مدار کوتاه یک سلول وابسته به قابلیت مهار نورخورشید توسط حساسگرهای آن سلول می‌باشد. ضریب نور خورشید تابعی از ضریب خاموشی و پوشش سطحی رنگدانه است و افزایش این دو عامل می‌تواند به ارتقای بازدهی سلول بیانجامد. با در نظر گرفتن این موضوع، گستره‌ی وسیعی از حساسگرها شامل کمپلکس‌های فلزی^۱، تالوسيانین‌ها^۲، پورپیرین^۳-های روی و رنگدانه‌های آلی بی‌فلز سنتز شده و در سلولهای خورشیدی رنگ حساس به کارگرفته شده‌اند. از میان این رنگدانه‌ها، کمپلکس‌های روتنیوم خواص جالبی همچون گستره‌ی وسیع جذب، جهت‌گیری مناسب ترازهای انرژی حالت پایه برانگیخته و پایداری مناسب از خود نشان داده‌اند.

کمپلکس هومولپتیک روتنیوم که N3 نامیده می‌شود شناخته شده‌ترین عضو این خانواده بوده و در توسعه-ی سلول‌های خورشیدی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. سلول‌هایی که این خانواده از رنگدانه‌ها در آنها به کار گرفته شده بازدهی بیش از ۱۱٪ را تا ۲۰۱۲ ثبت کرده‌اند. علیرغم بازدهی نسبتاً خوب این رنگدانه‌ها، رشد بازدهی آنها بسیار کند بوده است. یکی از مهمترین چالش‌ها بر سر راه استفاده از رنگدانه‌های پلی پیریدیل روتنیوم ضریب خاموشی نسبتاً پایین آنها در ناحیه سرخ و فروسرخ طیف بوده است. از این‌رو

^۱ Metal complex

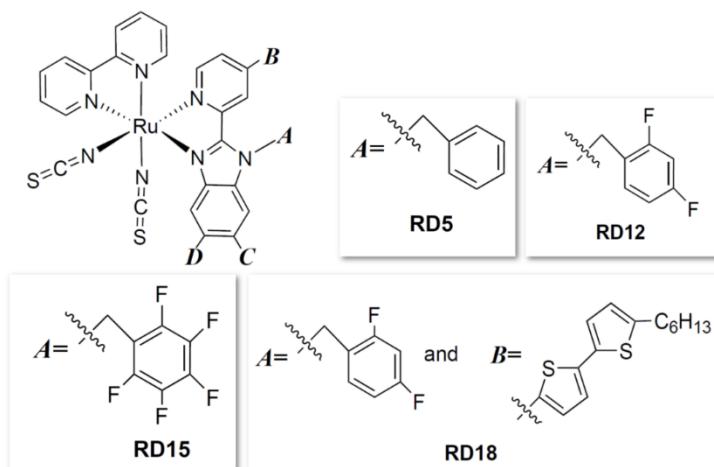
^۲ Phthalocyanine

^۳ Porphyrin

محققین زیادی بر روی افزایش ضریب خاموشی آنها از طریق مهندسی ساختار مولکولی‌شان متمرکز شده و در این رابطه عامل‌دار کردن یکی از دو لیگاند پایپریدین N3 به عنوان یک طرح عملی جهت ایجاد شیفت‌های مطلوب با توکرومیک (شیفت به سمت طول موج‌های بلندتر) و هایپرکرومیک (افزایش ضریب خاموشی در هر طول موج) مورد ملاحظه قرار گرفته است. این راه‌کار منجر به سنتز رنگدانه‌هایی بر پایهٔ تیوفین همچون CYC-B، C101 و BTC شده که شیفت محسوسی به سمت طول موج‌های قرمز و افزایش ضریب خاموشی در این طول موج‌ها از خود نشان می‌دهند.

از سوی دیگر، یک پیشنهاد متفاوت برای مهندسی این کمپلکس‌ها که کمتر مورد توجه قرار گرفته، جایگزین کردن یکی از لیگاند‌های با پیریدین با سایر لیگاند‌ها است. یکی از نمونه‌های موفق این رهیافت کارهای اخیر دیائو و دیگران بوده که طی آن سه سری از رنگدانه‌های هترولپتیک روتینیوم، شامل لیگاند بنزیمیدازول طراحی و سنتز شده‌اند. ساختار مولکولی این خانواده از کمپلکس‌ها موسوم به رنگدانه‌های RD در شکل ۲۷-۵ نشان داده شده است.

در این بخش با استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) و توسعهٔ وابسته به زمان آن (TDDFT) ساختار الکترونی، خواص اپتیکی و هندسه‌ی جذب این رنگدانه‌ها مورد مطالعه قرار گرفته و اثر در نظر گرفتن حلال بر طیف جذبی این رنگدانه‌ها محاسبه و با N3 مقایسه شده و شیفت آبی در محیط حلال برای این ساختارها گزارش شده است. با توجه به اینکه در ک چگونگی ترا برد بار اهمیت بسزایی در طراحی این رنگدانه دارد، تفاضل بردار دوقطبی حالت‌های پایه و برانگیخته به عنوان معیار خوبی برای برآورده جهت و بزرگی انتقال بار معرفی شده است. همچنین تحلیل بارلودن و مولیکن در مورد گروه SCN به عنوان گروه اصلی دهنده بار و لیگاند‌های لنگری و کمکی در حالت پایه و برانگیخته این رنگدانه انجام شده است. این بررسی نشان می‌دهد افزودن اتم‌های کشنده فلورئور سهم مولفه انتقال سریع الکترون به سطح را نسبت به مولفه‌ی کند کاهش داده و از این طریق بر جریان مدار کوتاه سلول تاثیر می‌گذارد. در ادامه جذب این رنگدانه‌ها بر روی سطح توسط مدل تیغه متناوب نامتناهی و مدل خوش‌ای بررسی شده و تاثیر پروتون-زادایی در گروه کربوکسیلیک رنگ، بر لبه نوار رسانش و به تبع آن بر پتانسیل مدار باز مورد بحث قرار گرفته است. در پایان برهم کنش غیرکووالان بین ید و حلقه‌های تیوفن به عنوان عامل تاثیر گذار بر زمان بازترکیب نشان داده شده و نتایج محاسبات، یافته‌های تجربی در خصوص زمان بازترکیب و تغییرات پتانسیل مدار باز را توضیح می‌دهد.



شکل ۲۷-۵. ساختار مولکولی رنگدانه های RD

۱.۴.۵ هندسه تعادلی رنگدانه های RD

بهینه سازی کامل ساختار هندسی رنگدانه های RD در فاز گازی و محلول بدون اعمال قیود تقارنی با استفاده از توابع پایه 6-31+G(d) انجام شده است و به طور منتخب تعدادی از پارامترهای هندسی در جدول ۹-۵ گزارش شده است. همچنین، در ساختار تعادلی، رنگدانه N3 با RD5 مقایسه شده است.

جدول ۹-۵ پارامترهای هندسی رنگدانه های RD در خلا و در محیط حلال

| Parameters | N3 | | RD5 | | RD12 | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| | Gas | DMF | Gas | DMF | Gas | DMF |
| d _{Ru-N1} | 2.08 | 2.09 | 2.11 | 2.12 | 2.11 | 2.12 |
| d _{Ru-N2} | 2.09 | 2.08 | 2.11 | 2.10 | 2.11 | 2.10 |
| d _{Ru-N3} | 2.08 | 2.09 | 2.06 | 2.08 | 2.06 | 2.08 |
| d _{Ru-N4} | 2.08 | 2.08 | 2.06 | 2.07 | 2.06 | 2.07 |
| d _{Ru-N5} | 2.06 | 2.08 | 2.05 | 2.08 | 2.05 | 2.08 |
| d _{Ru-N6} | 2.06 | 2.08 | 2.09 | 2.09 | 2.07 | 2.08 |
| θ _{N1-Ru-N2} | 78.5 | 78.5 | 77.1 | 77.0 | 77.0 | 76.9 |
| θ _{N2-Ru-N3} | 99.6 | 98.4 | 102 | 101 | 102 | 101 |
| θ _{N3-Ru-N4} | 78.5 | 78.5 | 78.9 | 78.7 | 78.9 | 78.7 |
| θ _{N2-Ru-N4} | 94.3 | 92.4 | 95.1 | 92.3 | 94.3 | 92.1 |
| θ _{N5-Ru-N6} | 92.5 | 90.1 | 92.8 | 90.0 | 92.5 | 90.3 |
| θ _{Ru-N5-S} | 171 | 179 | 176 | 179 | 179 | 179 |
| θ _{Ru-N6-S} | 170 | 179 | 152 | 177 | 159 | 176 |

بررسی این پارامترها نشان می‌دهد که در نظر گرفتن محلول، طول پیوندهای Ru-N را به میزان کمی افزایش می‌دهد. همچنین، اعمال حلال در تمامی موارد، زاویه‌ی بین لیگاندها را به مقدار ایده‌آل آنها در ساختار هشت وجهی (زاویه قائم) نزدیک تر می‌نماید. به نظر می‌رسد این امر به دلیل کاهش برهمنش های ضعیف درون-مولکولی^۱ بین لیگاندها رخ می‌دهد. دو پارامتر انتهایی جدول، مربوط به خمس لیگاندهای تیوسیانایت می‌باشد که نشان می‌دهد این خمس در لیگاند SCN مجاور گروه بنزیمیدازول رنگدانه‌های RD به شکل محسوسی افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به برهمنش بین اتم گوگرد با اوربیتال‌های π گروه بنزیمیدازول نسبت داد. تضعیف این برهمنش در محیط دی‌الکتریک (مدل پیوستار قطبیده برای حلال) بیانگر ماهیت الکترواستاتیک این برهمنش است.

۲.۴.۵ ساختار الکترونی و آثار حلال

چگونگی توزیع فضایی اوربیتال‌های مولکولی بر روی گروه‌های مختلف این مولکول‌ها، اهمیت شایانی در تعیین خواص الکترونی و تزریق موثر بار از مولکول برانگیخته به نیمرسانا دارد. بدین منظور، سطوح هم‌چگالی مربوط به اوربیتال‌های مولکولی رنگدانه‌های RD محاسبه و در شکل ۲۸-۵ نمایش داده شده‌اند. مشابه با آنچه در مورد رنگدانه‌های N3 دیده می‌شود، بررسی این اوربیتال‌ها نشان می‌دهد که بالاترین اوربیتال‌های پرشده^۲ بر روی فلز مرکزی و گروه‌های SCN متمرکز می‌باشند؛ در حالیکه پایین ترین اوربیتال‌های پرشده^۳ رنگدانه‌های RD بر روی لیگاند لنگری^۴ و BI-py dcbpy و عمدتاً بر روی لیگاند BI-pyr تمرکز شده‌اند. برخلاف N3 که این اوربیتال‌ها توزیع متقارنی را نشان می‌دهند. در مورد رنگدانه‌های RD این تقارن بهم خورده و LUMO عمدتاً بر روی لیگاند dcbpy و LUMO+1 عمدتاً بر روی لیگاند BI-pyr جایگزیده شده است. این الگوی کلی پس از اضافه کردن حلقه‌های تیوفین در RD18 تغییر کرده و همان گونه که در

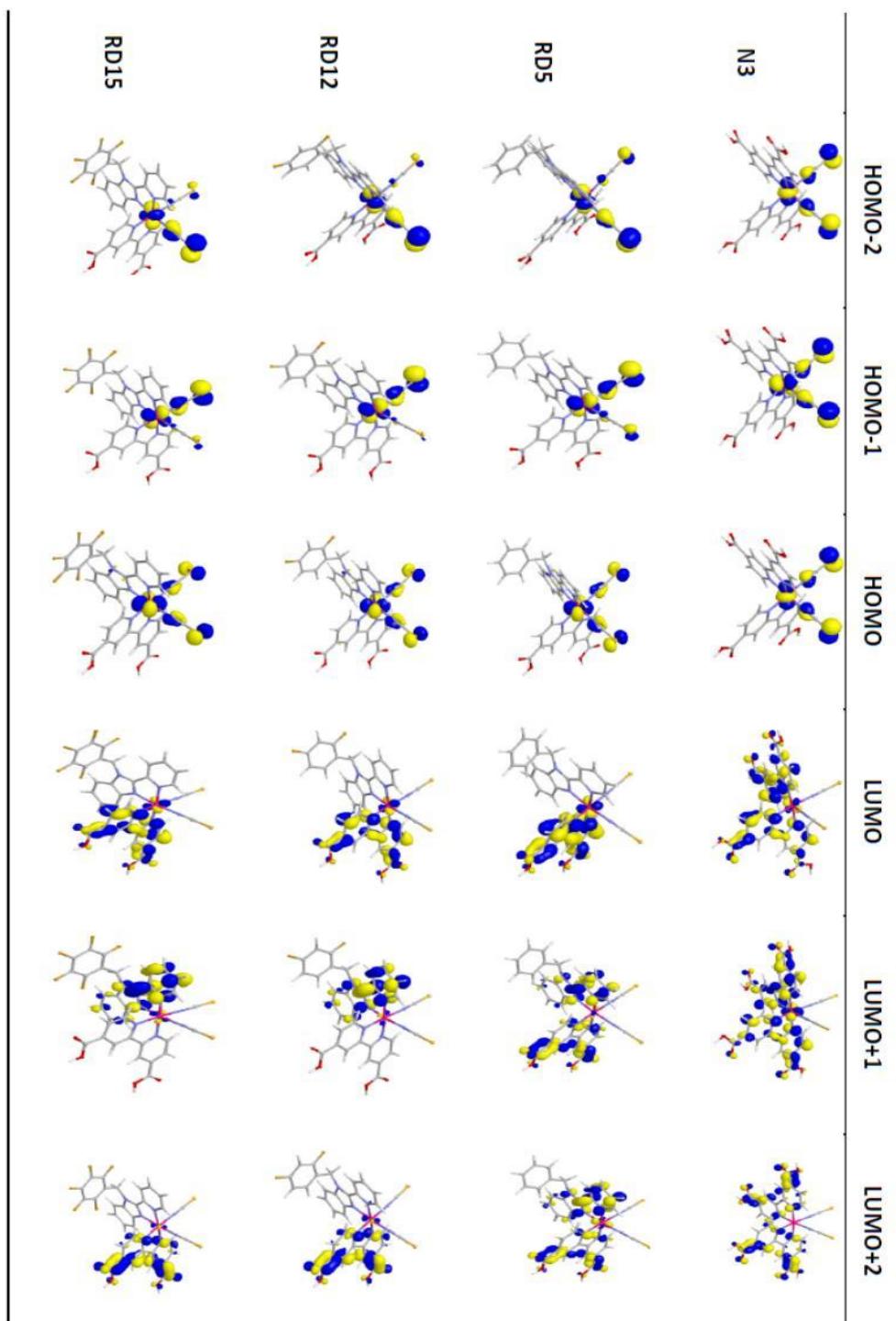
^۱ Intramolecular

^۲ HOMOs

^۳ LUMOs

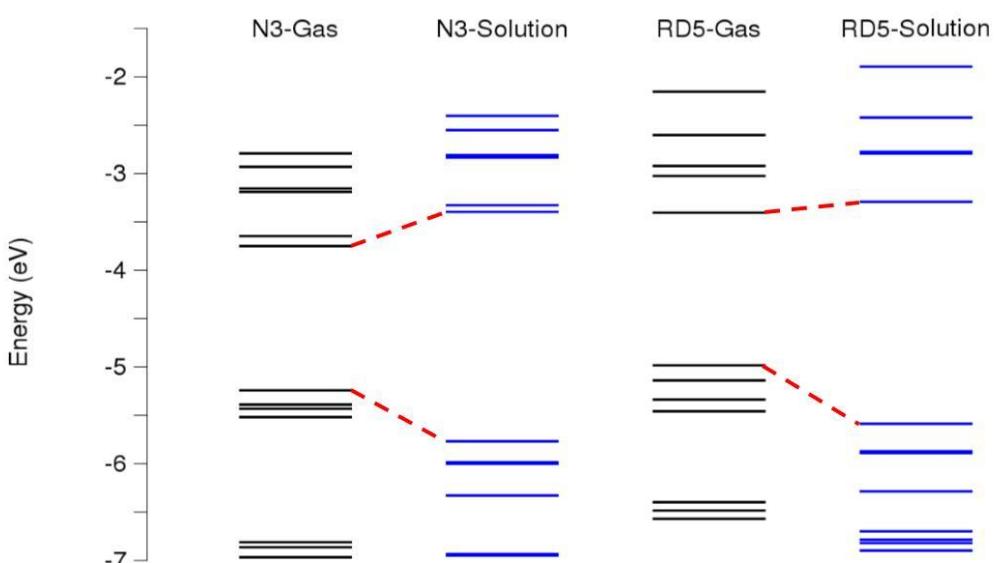
^۴ Anchoring

شکل مشاهده می شود حلقه های تیوفین سهم محسوسی از اوربیتال های LUMO+1 را به خود تخصیص می دهند.



شکل ۲۸-۵. اوربیتال های مولکولی رنگدانه های RD

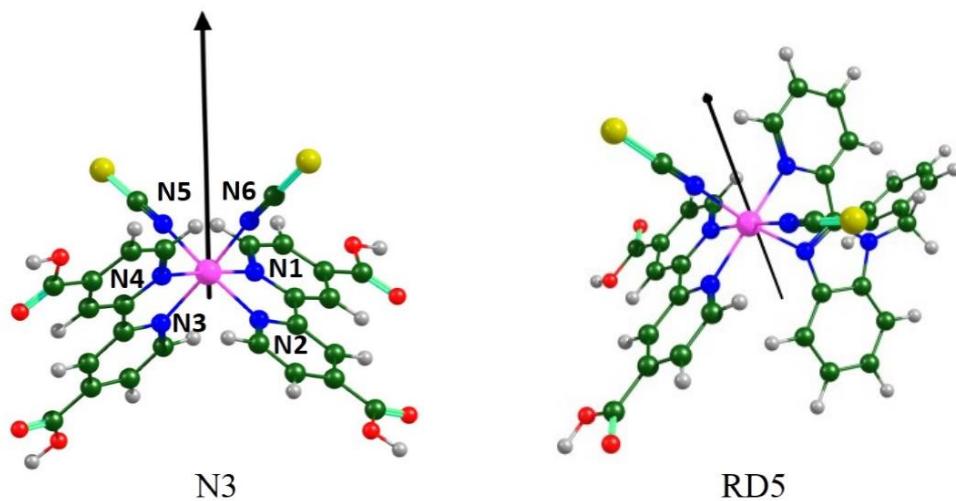
در شکل ۲۹-۵، دیاگرام انرژی ترازهای نزدیک به HOMO (ترازهای پیشرو^۱) در فازهای گازی و در حضور حلال، DMF، نشان داده شده‌اند. اعمال کردن حلال منجر به پایدارتر شدن ترازهای HOMO و ناپایداری ترازهای LUMO می‌شود که اثر کلی آن افزایش گاف انرژی HOMO-LUMO می‌باشد. بررسی دقیق تر شیفت ترازها در محیط حلال نشان می‌دهد که مقدار شیفت تراز HOMO رنگدانه RD5 در مقایسه با N3 بیشتر است. که با توجه به توزیع مشابه HOMO در این دو رنگدانه، این اختلاف را می‌توان به دوقطبی LUMO RD5 و در نتیجه میدان واکنش قوی‌تر در مورد این رنگدانه نسبت داد. از سوی دیگر تراز LUMO در رنگدانه RD5 ناپایداری کمتری نسبت به N3 نشان می‌دهد. اگر به تفاوت توزیع LUMO در این دو رنگدانه توجه کنیم، می‌توان دید که بردار دوقطبی مناسب به اوربیتال LUMO در مورد N3 در جهت مخالف بردار دو قطبی مولکول قرار گرفته که ناپایداری موثری را بوجود می‌آورد در حالی که دوقطبی مناسب به اوربیتال LUMO در RD5 تقریباً عمود بر بردار دوقطبی مولکول می‌باشد و از این رو برهمن کنش کوچکی با میدان واکنش حلال دارد. نتایج حاصله نشان می‌دهد که پاسخ رنگدانه‌ها به میدان واکنش حلال متأثر از نحوه توزیع فضایی اوربیتال‌های HOMO و LUMO بوده و این نکته می‌تواند در مهندسی ساختار مولکولی رنگ‌ها مورد توجه قرار گیرد.



شکل ۲۹-۵. دیاگرام انرژی اوربیتال‌های مولکولی RD5 و N3 قبل و بعد از اعمال حلال

^۱ Frontier Orbitals

تحلیل بارهای جزیی روی اتم می‌تواند در بررسی تغییرات حاصل از جایگزینی لیگاندها و تعیین ماهیت الکترون دهنده‌گی یا گیرندگی گروه‌های جایگزین نقش مهمی ایفا کند. در مورد رنگدانه‌های RD ما آنها را به سه گروه $\text{Ru}(\text{SCN})_2$ ، dcbpy و لیگاند کمکی تقسیم نموده و بارهای جزیی را بر روی هر لیگاند محاسبه نموده ایم. نتیجه‌ی این محاسبات نشان می‌دهد که تقارن لیگاندها در مورد رنگدانه N3، باعث توزیع متقارن بار مثبت بر روی دو لیگاند dcbpy و توزیع بار منفی بر روی دو لیگاند تیوسیانایت می‌شود. در نتیجه‌ی این توزیع، دوقطبی رنگدانه N3 نیمساز دو گروه SCN است (شکل ۳۰-۵). از سوی دیگر برای رنگدانه RD5 در حالت پایه، مقدار بار مثبت بر روی لیگاند شامل بنزیمیدازول بیش از مقدار متناظر در مورد لیگاند با پیریدین است که این توزیع نامتقارن را می‌توان به ماهیت الکترون دهنده‌گی گروه بنزیمیدازول نسبت داد. در نتیجه، دوقطبی این ساختار نسبت به نیمساز این لیگاندها منحرف شده و به سمت لیگاند BI کج می‌شود (شکل ۳۰-۵). مطابق انتظار وارد کردن آثار حلال در مورد این ساختار نیز بردار دوقطبی را افزایش می‌دهد.



شکل ۳۰-۵ ساختار مولکولی و بردار دوقطبی مربوط به رنگدانه‌های RD5 و N3. جهت بردار از سر مثبت به سمت سر منفی دو قطبی در نظر گرفته شده است.

مقایسه توزیع بار در حالت پایه و برانگیخته برای رنگدانه‌های RD5 و N3، در هر دو فاز گازی و محلول نشان می‌دهد که پس از برانگیختگی، بار از روی گروه دهنده $\text{Ru}(\text{SCN})_2$ به لیگاندهای لنگری و کمکی منتقل می‌شود و این امر باعث کاهش قطبیت مولکول در حالت برانگیخته می‌شود و بدین ترتیب، کوچکتر

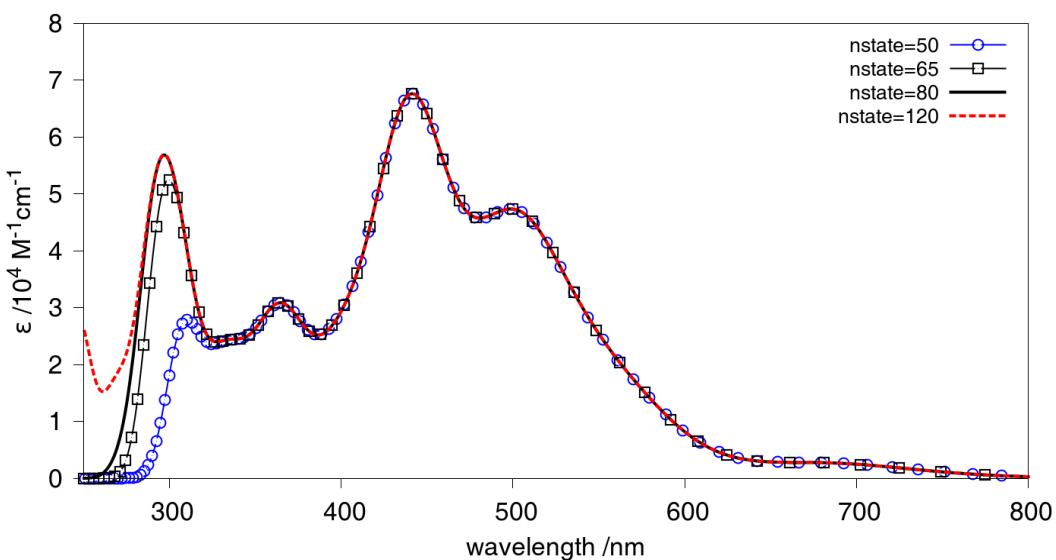
بودن دوقطبی در حالت برانگیخته را توضیح می‌دهد. با توجه به کوچکتر بودن دو قطبی در حالت برانگیخته نسبت به حالت پایه انتظار داریم حلال با شیفت آبی در طیف جذبی این رنگدانه‌ها همراه باشد.

جدول ۱۰-۵ بار جذبی توزیع شده بر روی لیگاندهای مختلف رنگدانه‌های RD و N3

| | fragment | Löwdin charge (e) | | | μ (Debye) |
|------|----------------------|----------------------|-------|-----------|---------------|
| | | Ru(SCN) ₂ | dcbpy | ancillary | |
| N3 | GS | -1.50 | 0.752 | 0.749 | 22.421 |
| | ES (S ₅) | -0.947 | 0.472 | 0.475 | 11.587 |
| | Δq | | | | |
| RD5 | GS | -1.546 | 0.709 | 0.837 | 27.22 |
| | ES (S ₅) | -1.039 | 0.273 | 0.766 | 20.39 |
| | Δq | | | | |
| RD12 | GS | -1.528 | 0.706 | 0.822 | 26.50 |
| | ES (S ₅) | -1.018 | 0.293 | 0.725 | 18.78 |
| | Δq | | | | |
| RD15 | GS | -1.530 | 0.698 | 0.832 | 25.89 |
| | ES (S ₅) | -1.017 | 0.355 | 0.660 | 17.81 |
| | Δq | | | | |
| RD18 | GS | -1.495 | 0.692 | 0.802 | 30.19 |
| | ES (S ₃) | -1.004 | 0.673 | 0.331 | 18.49 |
| | Δq | | | | |

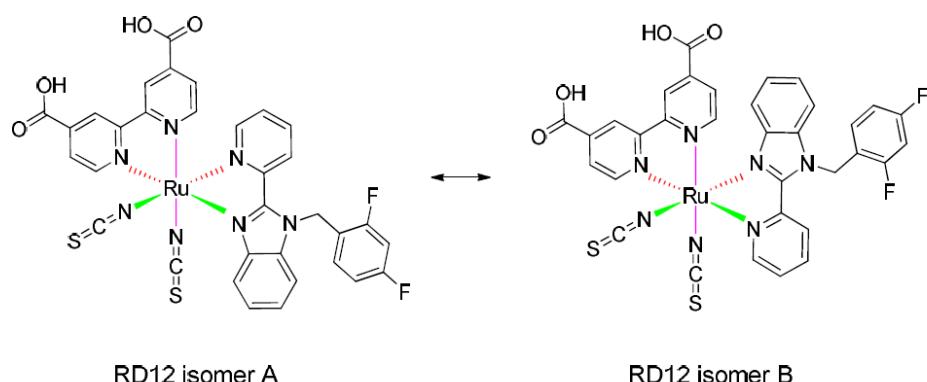
۳.۴.۵ طیف جذبی و تحلیل بار در حالت برانگیخته

محاسبات مربوط به انرژی‌های برانگیختگی و شدت نوسانگر هرگذار در چارچوب TDDFT، با در نظر گرفتن ۶۰ برانگیختگی اول انجام شده است. شکل ۳۱-۵ در مورد رنگدانه RD18 نشان می‌دهد که در نظر گرفتن تعداد بیشتری از برانگیختگی‌ها (بیش از ۶۰ برانگیختگی)، تاثیر محسوسی بر طیف جذبی در ناحیه طول موج‌های بزرگتر از ۳۰۰ نانومتر ندارد. به دست آوردن پیک‌های دقیق در ناحیه فرابینفس مستلزم در نظر گرفتن تعداد بیشتری از برانگیختگی‌هاست که زمان و توان محاسباتی بیشتری را می‌طلبد. با توجه به اینکه در اکثر رنگدانه‌ها طیف IPCE در این ناحیه به اشباع رسیده، تغییرات در این ناحیه چندان مورد توجه نمی‌باشد و بیشتر به دنبال بررسی طیف جذبی در ناحیه سرخ و فروسرخ می‌باشیم.



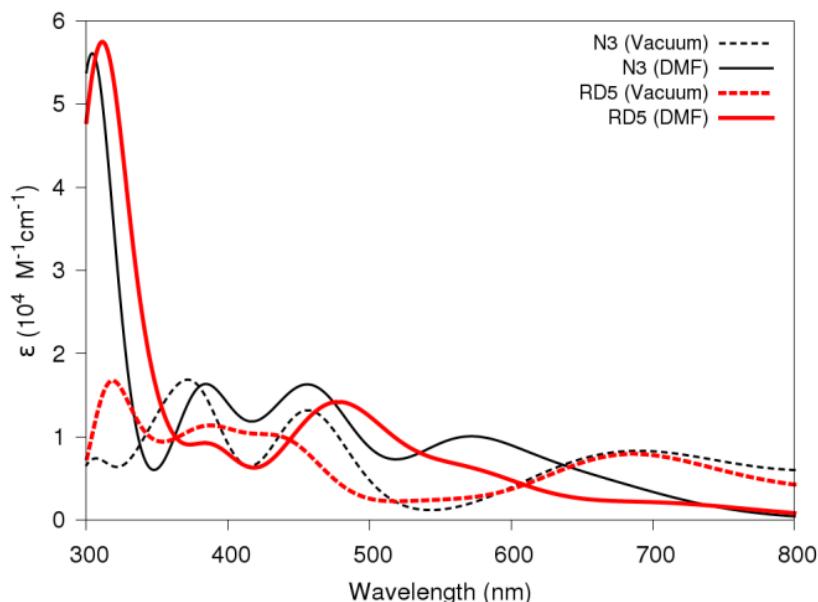
شکل ۳۱-۵. طیف جذبی مربوط به RD18 بر حسب تعداد حالت های برانگیخته مختلف

در نتیجه ای عدم تقارن لیگاندهای کمکی در مورد رنگدانه های RD، این کمپلکس ها به شکل محلوطی از دو ایزومر فضایی A و B در محلول وجود دارند (شکل ۳۲-۵). اندازه گیری های تجربی بیانگر نسبت مساوی این ایزومرهاست. بنابراین در مورد این رنگدانه های محاسبات مربوط به هر دو ایزومر A و B انجام گرفته است. نتایج محاسبات نشان می دهد که به استثنای رنگدانه RD18، اختلاف محسوسی بین طیف جذبی ایزومرها وجود ندارد. نتایج مربوط به طیف جذبی این رنگدانه ها به ترتیب زیر ارائه می شود.



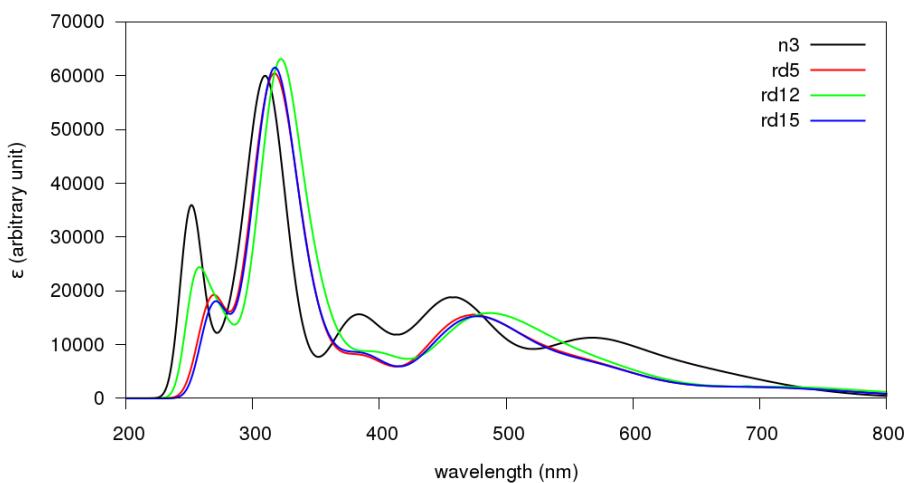
شکل ۳۲-۵ ایزومرهای فضایی A و B در مورد رنگدانه RD12

ابتدا، جهت مطالعه‌ی آثار سولواتوکرومیک، محاسبات مربوط به طیف جذبی رنگدانه‌های RD5 و N3 در فاز گازی و محلول انجام شده و نتایج آن در شکل ۳۳-۵ آمده است. با توجه به شکل، مشاهده می‌کنیم که وارد کردن آثار حلال، منجر به شیفت آبی طیف جذبی در مورد هر دو رنگدانه می‌شود.



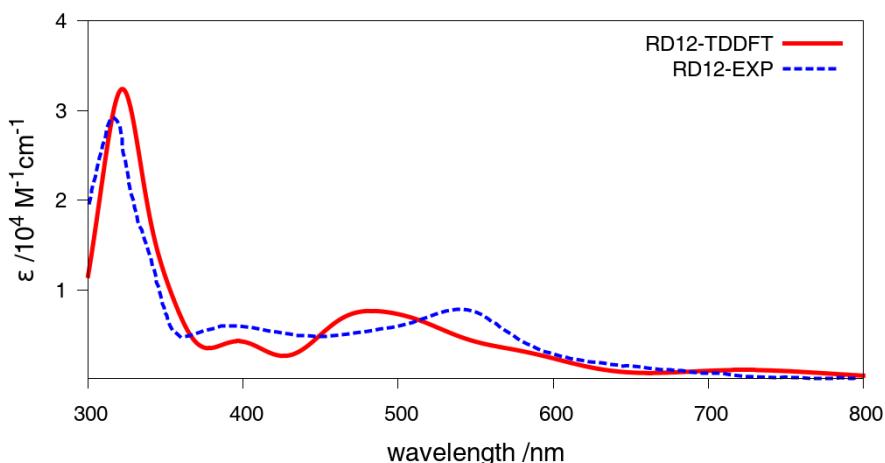
شکل ۳۳-۵ طیف جذبی رنگدانه‌های N3 و RD5 در خلا و حلال

همچنین، طیف جذبی مربوط به رنگدانه‌های RD5، RD12، RD15 و RD18 (در حضور حلال) در شکل ۳۴-۵ مقایسه شده است. این مقایسه نشان می‌دهد که تغییر تعداد اتم‌های فلوئور (از RD5 تا RD18) تاثیر چندانی بر طیف جذبی ندارد. در حالی است که مقایسه طیف مربوط به رنگدانه‌ی RD18 با سه رنگدانه‌ی مذکور نشان می‌دهد که وارد کردن گروه‌های باز تیوفین در رنگدانه RD18 شکل طیف جذبی کاملاً تغییر داده و شیفت قرمز و هایپوکرومیک کاملاً محسوسی را ایجاد می‌کند.



شکل ۳۴-۵ مقایسه طیف جذبی RD15، RD12، RD5، n3

برای حصول اطمینان از اعتبار نتایج محاسبات فوق، طیف جذبی تجربی با نتایج محاسبات مقایسه شده است. با انجام این مقایسه مشاهده می‌شود که نتایج تجربی و محاسباتی همخوانی مناسبی در گستره وسیعی از طول موج‌ها نشان می‌دهد. به عنوان نمونه، در شکل ۳۵-۵ این مقایسه در مورد رنگدانه RD12 نشان داده شده است.



شکل ۳۵-۵. مقایسه طیف محاسبه شده به کمک TDDFT با نتایج تجربی در مورد رنگدانه RD12

در پایان خاطرنشان می‌شود، در رهیافت TDDFT می‌توان هر حالت برانگیخته را به شکل ترکیبی از گذارهای تک ذره ای بیان کرد، سهم هر یک ازین گذارهای تک ذره‌ای در حالت‌های بر انگیخته باشد نوسانگر بزرگتر از ۱۰٪ در جداول ۷-۵ گزارش شده است. بررسی شکل کلی طیف جذبی به همراه مقادیر

f نشان می‌دهد در مورد رنگدانه‌های RD5، RD12 و RD15 پنجمین حالت برانگیخته (S_5) سهم عمدۀ در پیک نخست طیف جذبی را داراست در حالی که برای رنگدانه RD18 که شامل گروه‌های بای تیوفین است حالت برانگیخته سوم و پنجم سهم عمدۀ این گذارها را تشکیل می‌هند.

جدول ۵-۷. از چپ به راست، ستون اول طول موج (نانومتر)، ستون دوم شدت نوسانگر و ستون سوم سهم گذارهای تک ذره‌ای

| λ (nm) | f | Assignment | (N3) |
|----------------|---------------|---|------|
| 662.9 | 0.0405 | HOMO→LUMO (94%) | |
| 647.3 | 0.0157 | HOMO→L+1 (87%) | |
| 568.9 | 0.1211 | H-2→LUMO (55%), H-1→L+1 (40%) | |
| 544.1 | 0.0238 | H-2→L+1 (62%), H-1→LUMO (18%) | |
| 479.2 | 0.0688 | HOMO→L+2 (95%) | |
| 472.4 | 0.0156 | H-3→LUMO (57%), HOMO→L+3 (38%) | |
| 462.4 | 0.0741 | H-3→LUMO (42%), HOMO→L+3 (45%) | |
| 457.4 | 0.0354 | H-3→L+1 (97%) | |
| 445 | 0.0451 | H-1→L+3 (91%) | |
| 436.7 | 0.0474 | H-2→L+2 (50%), HOMO→L+4 (46%) | |
| 414.2 | 0.0106 | HOMO→L+5 (96%) | |
| 396.1 | 0.0455 | H-4→LUMO (89%) | |
| 388.3 | 0.0375 | H-5→L+1 (90%) | |
| 377.5 | 0.1009 | H-6→LUMO (68%), H-3→L+3 (26%) | |
| 375.7 | 0.0122 | H-3→L+2 (94%) | |
| 373.1 | 0.0102 | H-6→LUMO (24%), H-3→L+3 (73%) | |
| 357.2 | 0.0191 | H-6→L+1 (73%) | |
| 326.1 | 0.0705 | H-5→L+3 (28%), H-4→L+2 (55%) | |
| 323 | 0.0292 | H-7→LUMO (20%), H-6→L+3 (10%), H-5→L+2 (56%) | |
| 316.8 | 0.0629 | H-7→LUMO (59%), H-5→L+2 (12%), H-4→L+3 (11%) | |
| 316.2 | 0.2167 | H-8→LUMO (39%), H-6→L+2 (31%) | |
| 310.6 | 0.1854 | H-7→L+1 (22%), H-6→L+2 (49%), H-4→L+4 (17%) | |
| 307 | 0.0753 | H-8→L+1 (21%), H-6→L+3 (34%), HOMO→L+8 (18%) | |
| 305 | 0.0338 | H-8→L+1 (12%), H-6→L+3 (17%), H-1→L+9 (11%), HOMO→L+8 (32%) | |
| 302.1 | 0.2216 | H-7→L+1 (10%), H-4→L+4 (69%) | |
| 301.6 | 0.014 | H-5→L+4 (79%) | |

| Rd5 | | |
|--------------|---------------|--|
| 708.7 | 0.0267 | HOMO→LUMO (91%) |
| 571.2 | 0.0663 | H-2→LUMO (64%), H-1→LUMO (18%), HOMO→L+2 (10%) |
| 542.4 | 0.0121 | HOMO→L+1 (74%), HOMO→L+2 (20%) |
| 499.9 | 0.1099 | HOMO→L+1 (23%), HOMO→L+2 (58%) |
| 465.2 | 0.077 | H-2→L+1 (14%), H-2→L+2 (24%), H-1→L+1 (43%) |
| 456.2 | 0.0177 | H-3→LUMO (74%), H-1→L+2 (13%) |
| 450.5 | 0.0249 | H-2→L+1 (40%), H-2→L+2 (39%) |
| 448 | 0.0369 | HOMO→L+3 (89%) |
| 389.9 | 0.0639 | H-6→LUMO (71%), H-4→LUMO (10%) |
| 374.3 | 0.0199 | H-3→L+1 (24%), H-3→L+2 (71%) |
| 348.6 | 0.0238 | H-9→LUMO (11%), H-8→LUMO (40%), H-2→L+4 (17%) |
| 346.2 | 0.0118 | H-8→LUMO (17%), H-1→L+4 (33%) |
| 341.8 | 0.0675 | H-5→L+1 (28%), H-5→L+2 (19%), H-4→L+1 (11%), H-4→L+2 (12%) |
| 337.1 | 0.0443 | H-6→L+1 (22%), H-4→L+1 (45%), H-3→L+3 (10%) |
| 336.1 | 0.0193 | H-6→L+1 (43%), H-6→L+2 (11%), H-4→L+1 (18%) |
| 334.2 | 0.0393 | H-6→L+2 (14%), H-4→L+2 (59%) |
| 327.8 | 0.0246 | H-8→LUMO (10%), H-6→L+1 (15%), H-6→L+2 (42%) |
| 321.9 | 0.3688 | H-7→L+1 (60%), H-7→L+2 (17%) |
| 316.8 | 0.0285 | H-7→L+1 (16%), H-7→L+2 (62%) |
| 313.6 | 0.2034 | H-11→LUMO (58%), H-6→L+3 (10%) |
| 312.6 | 0.0339 | HOMO→L+9 (21%), HOMO→L+10 (10%), HOMO→L+11 (12%) |
| 306.2 | 0.0136 | H-8→L+1 (27%), H-4→L+3 (62%) |
| 306 | 0.0557 | H-8→L+1 (40%), H-8→L+2 (14%), H-6→L+3 (10%), H-4→L+3 (26%) |
| 302.6 | 0.1577 | H-11→LUMO (11%), H-6→L+3 (59%) |

ازین رو جهت بررسی انتقال بار در اثر تابش در ناحیه پیک نخست طیف این گذارهای خاص یاد شده را مورد مطالعه قرارمی‌دهیم. که این مطالعه موضوع بخش بعد می‌باشد.

۴.۴.۵ انتقال بار در برانگیختگی‌ها

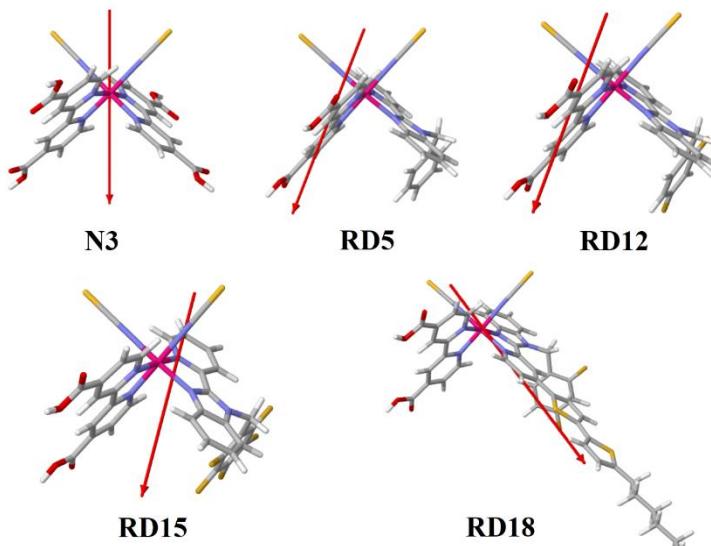
جهت بررسی چگونگی انتقال بار در اثر برانگیختگی، می‌توان از مقایسه بارهای جزیی لودین و مولیکن متناظر با هر لیگاند، در حالت برانگیخته و پایه استفاده کرد. علاوه براین مقایسه، بردار دوقطبی این رنگدانه‌ها در حالت پایه و برانگیخته می‌تواند نمایش مناسبی برای بردار جابجایی بار در اثر برانگیختگی باشد. برای یک سیستم متشکل از بارهای نقطه‌ای مثبت و توزیعی از بارهای منفی رابطه‌ی بین مرکز بارهای مثبت و منفی و دو قطبی سیستم به شکل زیر بیان می‌شود

$$\vec{r}^+ = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{r}_i q_i}{\sum_{i=1}^N q_i} = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{r}_i q_i}{Q_t} \quad , \quad \vec{r}^- = \frac{1}{Q_t} \int \vec{r} dq \quad , \quad \vec{P} = (\vec{r}^+ - \vec{r}^-) Q_t \quad (۱۲-۵)$$

با توجه به اینکه در برانگیختگی عمودی جای یونها ثابت است و تنها ابر الکترونی جابجا می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که تفاضل بردار دوقطبی حالت پایه و برانگیخته دقیقاً موازی با بردار تفاضل مراکز بار سیستم در حالت‌های پایه و برانگیخته است. از روابط بالا بسادگی نتیجه می‌شود

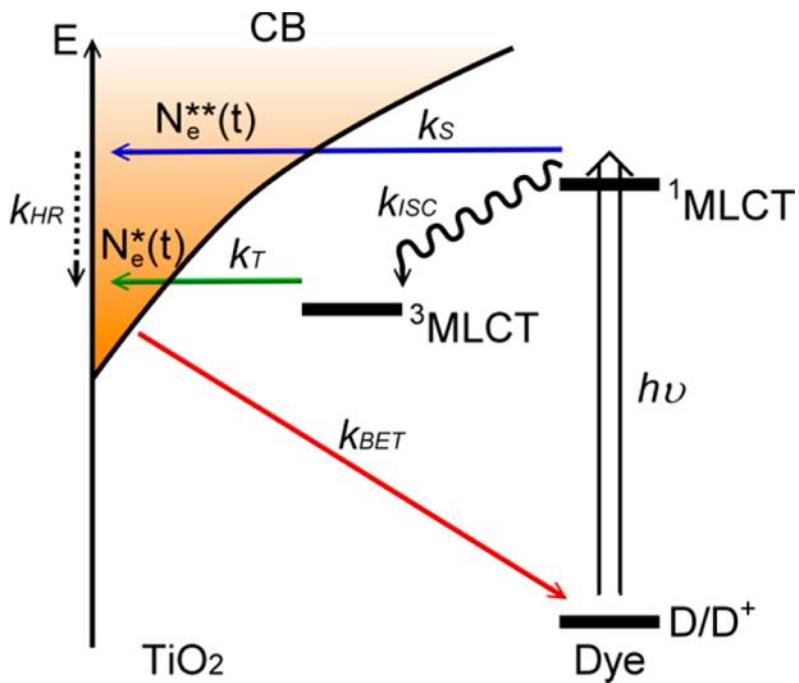
$$\vec{\mu}_{ES} - \vec{\mu}_{GS} = (\vec{r}_{ES}^- - \vec{r}_{GS}^-) Q_t \quad (۱۳-۵)$$

اگر فرض کنیم، در حین برانگیختگی، مقدار بار جابجا شده معادل یک الکترون است، با توجه به رابطه بالا می‌توان گفت بردار تفاضل دو قطبی‌های حالت پایه و برانگیخته، متناظر با بردار جابجایی آن یک الکترون است. این تعبیر می‌تواند در تعیین ماهیت این برانگیختگی به ما کمک کند. با توجه به آنچه گفته شد، برای تمامی رنگدانه‌های فوق این بردار تفاضل دوقطبی در حالت پایه و برانگیخته محاسبه و در شکل ۳۶-۵ نمایش داده شده است. بررسی دقیق این شکل‌ها نشان می‌دهد که در مورد رنگدانه N3 بردار جابجایی بار کاملاً در راستای نیمساز دو لیگاند با پیریدین بوده و بار به تساوی بر روی این دو لیگاند توزیع می‌شود. این در حالی است که برای رنگدانه‌های RD5، RD12، RD15 و RD18 جهت بردار انتقال بیانگر سهم بالاتر لیگاند لنگری از بار جابجا شده است. در الگویی کاملاً متفاوت، وجود حلقه‌های تیوفین بر روی لیگاندهای کمکی رنگدانه‌ی RD18، جهت بردار انتقال بار را به سمت لیگاند غیر لنگری می‌چرخاند.



شکل ۵-۳۶. بردار تفاضل دوقطبی حالت پایه و برانگیخته که بیانگر جهت انتقال بار می‌باشد.

خاطر نشان می‌شود انتقال الکترون از رنگدانه به سطح می‌تواند طی دو فرایند سریع و کند رخ دهد(شکل ۳۷-۵). در فرایند سریع الکtronون های برانگیخته شده مستقیما از حالت برانگیخته یگانه با انرژی نسبتا بالا به درون نانوذره تزریق می‌شوند، که با توجه به انرژی بالای این الکترونها نسبت به سطح فرمی نیمرسانا آنها را الکترون های داغ می‌نامند. اما در فرایند کند الکترونها از حالت یگانه پر انرژی به حالت سه گانه با انرژی کمتر واهلش می‌یابند و سپس به درون سطح تزریق می‌شوند[۸۳]. سهم مولفه‌ی تزریق سریع بار در حین فرایند برانگیختگی رنگدانه، متناسب با سهم بار انتقال یافته به لیگاند متصل به سطح می‌باشد. اگر سهم بزرگی از بار جابجا شده در فرایند برانگیختگی، به سمت گروه‌های غیر متصل به سطح حرکت کند، انتظار داریم مولفه‌ی کندتر سهم غالب را داشته باشد. جهت بررسی امکان وقوع هر یک ازین فرایندها مقادیر بارهای جزیی برای لیگاندهای متصل و غیرمتصل RD حالت پایه و برانگیخته محاسبه و در جدول ۱۰-۵ گزارش شده است.



شکل ۳۷-۵ فرایندهای سریع و کند انتقال بار

بررسی این نتایج نشان می‌دهد که، در توافق با آنچه از بحث بر روی تفاضل دوقطبی‌ها گفته شد، در رنگدانه N3 بار حاصل از برانگیختگی رنگدانه به شکل مساوی بر روی لیگاندهای dcbpy توزیع می‌شود، هر چند در مورد رنگدانه‌های RD5 و RD12 و RD15 جریان بار عمدتاً به سمت لیگاند لنگری dcbpy باشد و سهم کمی از بار به سمت لیگاند غیرمتصل به سطح حرکت کند. با توجه به توزیع موثر الکترون‌های برانگیخته شده بر روی لیگاند لنگری رنگدانه‌های RD می‌توان نتیجه گرفت که سهم فرایند انتقال سریع الکترون به سطح در مورد این رنگدانه‌ها بزرگتر از مقدار متناظر برای رنگدانه N3 است که نتایج تجربی ممید این نکته است [۸۳]. این نکته به همراه پوشش سطحی بیشتر این رنگدانه‌ها می‌تواند جریان مدار بسته بیشتر در مورد این رنگدانه‌ها را توضیح دهد. علاوه بر این بررسی دقیق‌تر نتایج مندرج در جدول ۱۰-۵ نشان می‌دهد مولفه‌ی مربوط به سهم لیگاند شامل بنزیمیدازول در این رنگدانه‌ها با افزایش اتم های فلور از ۱۴٪ در مورد رنگدانه RD5 (رنگدانه فاقد اتم فلور) به حدود ۳۳٪ در مورد رنگدانه RD15 (رنگدانه با بیشترین فلور بر روی لیگاند کمکی) افزایش می‌یابد که این پدیده را می‌توان با خاصیت الکترون کشندگی اتم‌های فلور توضیح داد. انتظار می‌رود کاهش سهم لیگاند متصل به سطح مقدار بار برانگیخته شده، مولفه انتقال سریع به سطح را کاهش دهد که این مساله نیز به شکل تجربی نشان داده شده است.

اما الگوی انتقال در مورد رنگدانه‌های RD18 که لیگاند کمکی آنها با گروه‌های با تیوفین عامل دار شده است کاملاً متفاوت از رنگدانه‌های قبلی است. در مورد رنگدانه‌های RD18 طی برانگیختگی‌های متناظر با پیک نخست طیف جذبی، جریان بار از $\text{Ru}(\text{SCN})_2$ به سمت لیگاند شامل بنزیمیدازول است و گروه لنگری dcbpy سهم کوچکی از این انتقال بار را به خود تخصیص می‌دهد. علی‌رغم عدم انتقال موثر بار از طریق گروه‌های لنگری متصل به سطح، نتایج تجربی بیانگر مقادیر چشمگیر IPCE به ازای طول موج‌های باند مریبی است. در نتیجه می‌توان گفت، در مورد رنگدانه RD18 با نوعی تزریق بار بدون واسطه گروه‌های لنگری مواجهیم. امکان وجود چنین مکانیسمی برای انتقال بار و شواهد تجربی آن تحت عنوان تزریق از راه دور^۱ در کارهای Bignozzi و Meyer مورد بررسی قرار گرفته است [۸۶-۸۴].

۱.۴.۵ جذب بر روی سطح و برهمکنش بین رنگدانه‌های جذب شده

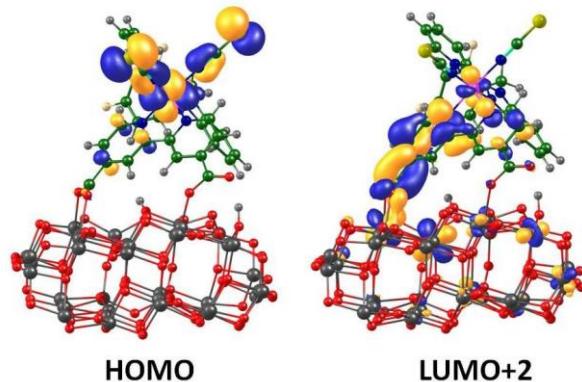
جذب کمپلکس‌های روتینیوم بر روی سطح عمدتاً از طریق گروه‌های کربوکسیلات لیگاندهای با پیریدین انجام می‌شود. به عنوان مثال، در مورد N3 با چهار گروه کربوکسیلات ممکن است سه گروه کربوکسیلات بطور همزمان در فرآیند جذب نقش بازی کنند و به عبارت دیگر هر دو لیگاند با پیریدین دارای گروه اتصال دهنده به سطح باشند. در مورد رنگدانه‌های هترولپتیک، دو گروه کربوکسیلیک اسید تنها بر روی یکی از لیگاندها قرار دارد و به سادگی می‌توان لیگاندها را به لیگاندهای لنگری^۲ و کمکی^۳ تقسیم بندی نمود. جذب سطحی مولکول RD12 در دو رهیافت مدل تیغه‌ای و خوش‌ای بررسی شده است. در هر کدام از این موارد، بهینه سازی ساختار با استفاده از رهیافت کار-پارینللو انجام شده است. امتیاز روش خوش‌ای در آن است که امکان وارد کردن حلال و بکارگیری تابعی‌های هیبریدی در اکثر روش‌های شیمی کوانتومی مهیا شده است. همچنانکه در مورد رنگدانه‌های منزوی دیدیم، در نظر گرفتن حلال و توابع هیبریدی برای به دست آوردن مقادیر منطبق بر مقادیر واقعی الزامی می‌باشد. بنابراین، برای هر سه حالت جذب، محاسبات مربوط به ساختار الکترونی در چارچوب B3LYP/3-21G* انجام شده است.

^۱ Remote injection

^۲ anchoring

^۳ ancillary

برخی از اوربیتال‌های مرزی^۱ برای مدهای جذب 1H (جذب یک پروتون بر سطح) و مد جذبی 2H (جذب دو پروتون بر سطح) به ترتیب در شکل‌های ۳۸-۵ و ۳۹-۵ نمایش داده شده است. بررسی این شکل‌ها نشان می‌دهد که HOMO در هر دو مد بر روی گروه SCN متمرکز است، هر چند تراز LUMO در این دو مد توزیع مشابهی ندارد.

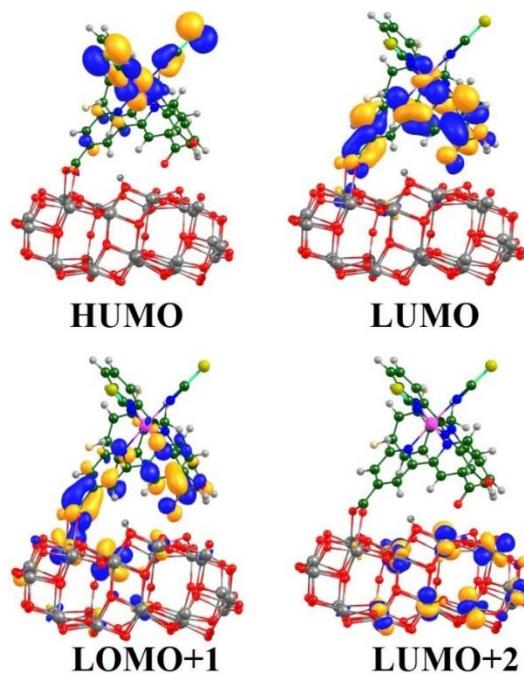


شکل ۳۸-۵ سطوح همچگالی اوربیتال‌های مرزی مد 1H

با اینحال در بررسی پایین‌ترین اوربیتال‌های اشغال نشده (LUMO+2, LUMO+1, LUMO, و) پیوستگی^۲ و گسترش پایین‌ترین اوربیتال‌های پر نشده بر گروه بای تیوفین و تیتانیا به خوبی دیده می‌شود. این پیوستگی لازمه انتقال موثر الکترون به سطح می‌باشد.

¹ Frontier Orbitals

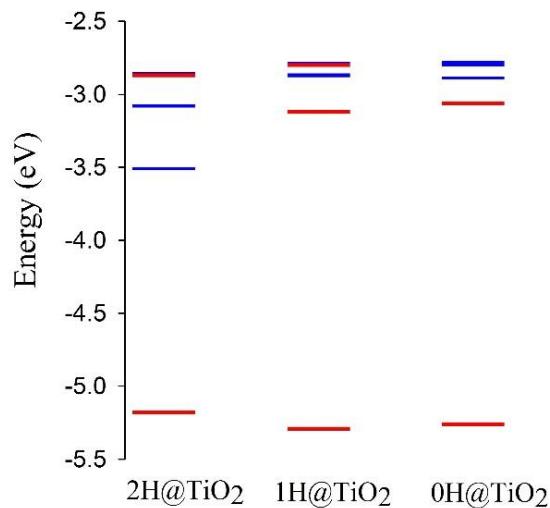
² Conjugation



شکل ۳۹-۵ سطوح همچگالی اوربیتال‌های مرزی مد_{2H}

دیاگرام ترازهای انرژی نشان دهنده تاثیر جذب پروتون بر موقعیت لبه نوار رسانش می‌باشد. جذب پروتون بر سطح از سویی لبه نوار رسانش را پایین آورده و از سوی دیگر باعث افزایش انرژی تراز LUMO می‌شود که اثر کلی آن افزایش نیروی محرکه‌ی الکترون^۱ به درون TiO₂ و در نتیجه افزایش J_{SC} می‌باشد. این اثر مطلوب، با توجه به کم شدن فاصله لبه نوار رسانش با تراز ردوكس، همراه با اثر نامطلوب کاهش V_{OC} می‌باشد [۸۷].

^۱ Driving force



شکل ۴۰-۵ موقعیت ترازهای HOMO رنگ به لبه‌ی نوار رسانش خوشی تیتانیا

حال توجه به این نکته ضروری است که در رنگدانه‌های RD، هیدروژن‌ها بر روی گروه لنگری قرار دارند در حالیکه برای رنگدانه N719 لزوماً هیدروژن‌ها روی گروه لنگری نمی‌باشند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که امکان جذب پروتون بر روی سطح برای این رنگدانه‌ها بالاتر است. با توجه به تحلیل بالا، جذب بیشتر پروتون بر سطح جریان مدار کوتاه سلول‌های حاوی این رنگدانه‌ها را افزایش و پتانسیل مدار باز انها را کاهش می‌دهد. این پیش‌بینی نظری با نتایج تجربی گزارش شده در گروه دیائو در توافق است [۸۸].

پیوست الف : اثرات حلال و مدل پیوستار قطبیده^۱

وقتی مولکول حل شونده^۲ درون یک حلال قرار می‌گیرد، برهمکنش‌های بین اجزای این مولکول با مولکول‌های حلال منجر به بازآرایی^۳ مولکول‌های حلال می‌شود. همچنین گشتاور دوقطبی مولکول حل-شونده (M) می‌تواند یک گشتاور دوقطبی در مولکول‌های اطراف خود القا نموده و دوقطبی مولکول‌های حلال را تغییر دهد. نتیجه کلی این جهت‌گیری‌ها و اثرات القایی این است که حلال یک قطبش توده‌ای در حوزه هر مولکول حل شونده به دست می‌آورد. حلال قطبیده یک میدان الکتریکی که میدان واکنش نامیده می‌شود بر هر مولکول حل شونده اعمال می‌کند. در اثر اعمال این میدان دوقطبی مولکول‌های حل شونده نسبت به مقدار متناظر در فاز گازی افزایش پیدا می‌کند و این افزایش مجدداً بر مولکول‌های حلال تاثیر می‌گذارد. به دلیل دو قطبی اضافی القایی به وسیله میدان واکنش حلal، یک مولکول قطبی در یک حلال قطبی، دو قطبی بزرگتری نسبت به فاز گازی دارد. علاوه بر این همانگونه که جهت‌گیری‌های مولکول‌های حلال مجاور افت و خیز می‌کنند ممکن دو قطبی یک مولکول حل شونده با زمان افت و خیز می‌کند.

روش دقیق برای بررسی اثرات حلال روی خواص مولکولی انجام محاسبات مکانیک کوانتمومی روی سیستمی شامل یک مولکول حل شونده است که با چندین مولکول حل احاطه شده است. این محاسبات برای برای جهت‌گیری‌های مختلف مولکول‌های حل تکرار می‌شوند و روی این جهت‌گیری‌ها یک میانگین مناسب گرفته می‌شود تا خواص میانگین در یک فشار و دمای معین به دست آیند. محاسباتی که شامل تعدادی از مولکول‌های حل منفرد باشند محاسبات حل صریح^۴ نامیده می‌شوند. چنین محاسباتی بسیار پرهزینه، زمان بر و تا حدی غیرعملی هستند.

^۱ Polarized Continuum Model (PCM)

² Solute

³ Rearrangement

⁴ Explicit solvent

معمول ترین راه برای محاسبات اثرات حلal استفاده از یک مدل پیوستار قطبیده است. در این مدل از ساختار مولکولی حلal صرف نظر شده است و حلal به صورت یک دیالکتریک پیوسته با گستردگی نامتناهی که حفره‌ای شامل مولکول حل شونده M را احاطه می‌کند، مدل می‌شود. دیالکتریک پیوسته با ثابت دیالکتریکی آن ϵ (که گذردهی نسبی نیز نامیده می‌شود) شناسایی می‌شود که مقدار آن ثابت دیالکتریک تجربی حلal در فشار و دمای ثابت است.

مولکول حل شونده را می‌توان بطور کلاسیکی به صورت مجموعه‌ای از بارها که با یک دیالکتریک برهمنش می‌کند بررسی کرد یا می‌توان آن را به صورت مکانیک کوانتمویی بررسی نمود. در یک بررسی مکانیک کوانتمویی برهمنش بین یک مولکول حل شونده m و پیوستار دیالکتریک اطراف به شکل یک جمله V_{int} به هامیلتونی الکترونی مولکولی $H_M^{(0)}$ افزوده می‌شود، که $H_M^{(0)}$ هامیلتونی مولکول M در خلا است.

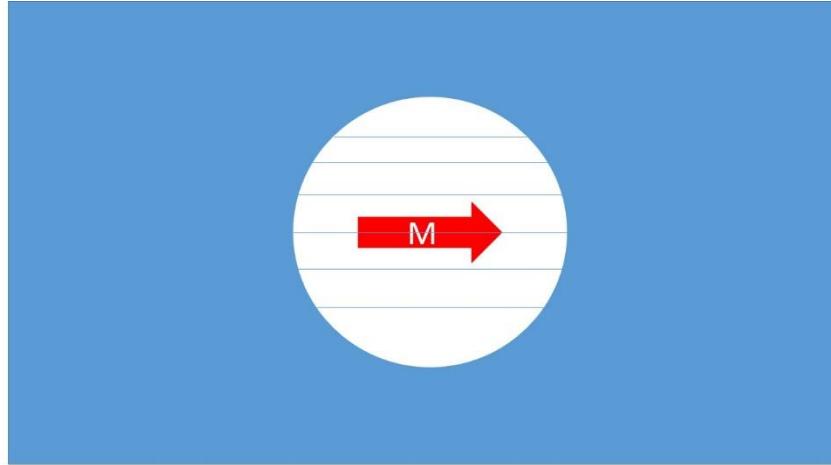
در هر مدل پیوستار، در گذلر از فاز گازی به فاز محلول، تابع موج الکترونی و چگالی احتمال الکترونی مولکول حل شونده M به گونه‌ای تغییر می‌کنند که خود سازگاری بین توزیع بار مولکول و میدان واکنش حلal برقرار شود. میدان واکنش حاصل از چنین رویکردنی، میدان واکنش خود سازگار^۱ (SCRF) نامیده می‌شود نسخه‌های متعددی از مدل‌های (SCRF) وجود دارند که این مدل‌ها در چگونگی انتخاب اندازه و شکل حفره‌ای که مولکول حل شونده M را شامل می‌شود و در چگونگی محاسبه V_{int} با هم تفاوت دارند. در اینجا به تعدادی از پرکاربردترین این مدل‌ها از جمله مدل‌های انساگر، PCM و C-PCM اشاره خواهیم نمود:

مدل انساگر

در روش انساگر، مولکول حل شونده در یک کاوک کروی شکل به شعاع a محدود می‌شود و بر هم‌کنش بین توزیع بار مولکولی و میدان واکنش با تقریب زدن توزیع بار مولکولی به صورت یک دوقطبی الکتریکی با ممان دوقطبی الکتریکی μ که در مرکز کاوک واقع شده، محاسبه می‌شود شکل (الف-۱). در سال ۱۹۳۶ انساگر نشان داد [۸۹] که میدان الکتریکی (میدان واکنش) که درون کاوک کروی و به وسیله قطبش حلal با μ تولید می‌شود برابر است با

^۱ Self-Consistent Reaction Field

$$\mathbf{E}_R = \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{(2\varepsilon_r - 1)a^3} \mu \quad \text{الف-۱}$$



شکل الف-۱ مدل انساگر

انرژی پتانسیل برهمنش الکترواستاتیکی بین μ و میدان واکنش $V_{\text{int}} = -\mu \cdot E_R$ است عملگر مکانیک کوانتومی متناظر بر حسب واحدهای اتمی برابراست با:

$$V_{\text{int}} = -\mu E_R, \quad \mu = -\int \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r} + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} \quad \text{الف-۲}$$

در یک محاسبه‌ی SCRF انساگر کوانتومی، ابتدا چگالی احتمال الکترونی $\rho^{(0)}(r)$ برای مولکول منفرد با استفاده از روش‌های متداول HF,DFT,MP2 محاسبه شده و سپس ممان دو قطبی الکتریکی در خلا به صورت $\mu^{(0)} = -\int \rho^{(0)}(\mathbf{r}) \mathbf{r} d\mathbf{r} + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha}$ یک تخمین از μ می‌شود. سپس با استفاده از $\mu^{(0)}$ یک تخمین اولیه از اولیه از میدان واکنش، $E_R^{(0)}$ ، به دست می‌آید و اه همین ترتیب با استفاده از $E_R^{(0)}$ یک تخمین اولیه از عملگر $V_{\text{int}}^{(0)} = -\mu \cdot E_R^{(0)}$ محاسبه می‌شود که μ باید از (الف-۲) تعیین شود. با قرار دادن این پتانسیل برهمنش جدید $V_{\text{int}}^{(0)}$ در هامیلتونی، معادلات کوانتومی مورد استفاده حل شده و یک چگالی احتمال الکترونی بهبود یافته به شکل $\rho^{(1)}$ حاصل می‌شود. با استفاده از $\rho^{(1)}$ جدید یک مقدار $\mu^{(1)}$ برای ممان دو قطبی مولکول محاسبه می‌شود که با استفاده از آن یک تخمین بهبود یافته برای میدان واکنش و پتانسیل برهمنش $V_{\text{int}}^{(1)} = -\mu \cdot E_R^{(1)}$ محاسبه نمود. سپس از این میدان واکنش بهبود یافته استفاده می‌شود تا یک چگالی الکترونی بهبود یافته به دست آید. این روند تا جایی ادامه می‌یابد تا اینکه تغییر بیشتری در وجود نداشته باشد. ساختار هندسی مولکولی باید در حضور میدان واکنش مجدداً بهینه شود

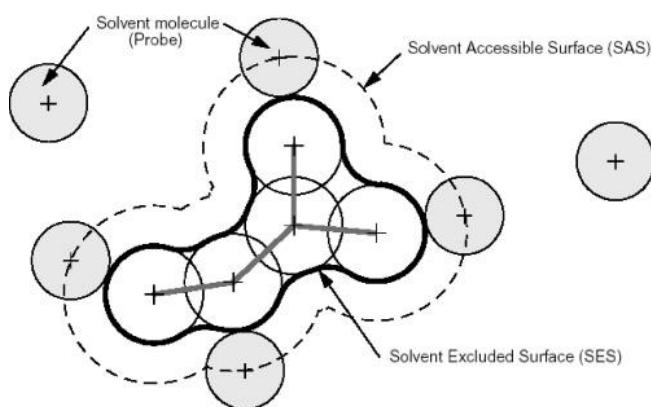
اما این مرحله اغلب حذف می‌شود زیرا تغییرات در ساختار هندسی از فاز گازی به فاز محلول معمولاً کوچک هستند.

دو تقریب مهم و تاثیر گذار در مدل انساگر استفاده از کاواک کروی و جایگزینی توزیع واقعی بار با یک دوقطبی است. انرژی پتانسیل واقعی برهمکنش بین توزیع بار و پیوستار دیالکتریک را می‌توان به صورت یک سری نامتناهی (بسط چند قطبی) نوشت. در این بسط جمله‌ی نخست برای یک مولکول خنثی شامل ممان دوقطبی، جمله دوم شامل ممان چهارقطبی مولکولی و می‌باشد. صرف نظر کردن از مرتبه‌های بالاتر بسط در اغلب موارد امکان پذیر نبوده و خطای جدی در نتایج وارد می‌نماید.

اما تقریب بعدی استفاده از کاواک کروی برای تمامی مولکول‌هاست. بدیهی است، استفاده از کاوکهایی که به شکل واقعی مولکول نزدیک‌تر باشند نتایج بهتری را در پی خواهد داشت که در بخش بعد به آن می‌پردازیم.

مدل پیوستار قطبیده (PCM)

در این مدل کاواک ساده‌ی کروی جای خود را به کاوکی با شکل هندسی پیچیده‌ی تر می‌دهد که این شکل از برهم‌نهی کراتی به مراکز تمامی اتم‌ها و به شعاع $1/2$ شعاع واندروالس آن اتم ساخته شده است. در شکل الف-۲ یک نمونه ساده از این هندسه نمایش داده شده است.



شکل الف-۲ مدل PCM

از آنجا که کاواک شکل پیچیده‌ای را داراست عبارات تحلیلی برای ضرایب بسط چند قطبی را نمی‌توان به دست آورد. و در عمل جهت تعیین انرژی پتانسیل برهمکنش حلل-حل شونده از روش‌های عددی استفاده می‌شود. در میان خانواده روش‌های PCM روش C-PCM با جایگزینی محیط دیالکتریک با رسانا، سرعت

محاسبات را به شکل چشمگیری ارتقا می‌دهد. در این روش بار سطحی بر روی کاواک به سادگی محاسبه و سپس برای بازیابی آثار دی الکتریک با ضریب محدود بار سطحی در تابع زیر ضرب می‌شود.

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + k}$$

با توجه به رابطه‌ی فوق به سادگی می‌توان دریافت که در چارچوب مدل PCM محلولهایی با ثابت دی-الکتریک بیش از ۱۰٪ تحت اثر میدان واکنش یکسانی قرار دارند.

مراجع

- [¹]A.E. Outlook, Early Release Overview. US Energy Information Administration., in, 2014.
- [²]A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 6595-6663.
- [³]M.A. Green, *Third Generation Photovoltaics*, 2007.
- [⁴]Wikipedia.
- [⁵]S.O. Gaëtan Masson , Manoël Rekinger, **GLOBAL MARKET OUTLOOK FOR PHOTOVOLTAICS**, in: T. Rowe (Ed.), 2013.
- [⁶]B.R. Bathey, M.C. Cretella, Solar-grade silicon, *J Mater Sci*, 17 (1982) 3077-3096.
- [⁷]G.F. Brown, J. Wu, Third generation photovoltaics, *Laser & Photonics Reviews*, 3 (2009) 394-405.
- [⁸]G. Conibeer, Third-generation photovoltaics, *Materials Today*, 10 (2007) 42-50.
- [⁹]B. O'regan, M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *nature*, 353 (1991) 737-740.
- [¹⁰]A. Hagfeldt, M. Grätzel, Molecular photovoltaics, *Accounts of chemical research*, 33 (2000) 269-277.
- [¹¹]N. Martsinovich, A. Troisi, Theoretical studies of dye-sensitised solar cells: from electronic structure to elementary processes, *Energy & Environmental Science*, 4 (2011) 4473-4495.
- [¹²]J.M. Azpiroz, F. De Angelis, DFT/TDDFT Study of the Adsorption of N3 and N719 Dyes on ZnO(10¹0) Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry A*, (2014). .
- [¹³]F. De Angelis, Modeling Materials and Processes in Hybrid/Organic Photovoltaics: From Dye-Sensitized to Perovskite Solar Cells, *Accounts of chemical research*, (2014). .
- [¹⁴]M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, (2001). .
- [¹⁵]B.C. O'Regan, J.R. Durrant, Kinetic and energetic paradigms for dye-sensitized solar cells: moving from the ideal to the real, *Accounts of chemical research*, 42 (2009) 1799-1808.

- [¹⁷]T. Liu, A. Troisi, Theoretical evidence of multiple dye regeneration mechanisms in dye-sensitized solar cells, *Chemical Physics Letters*.
- [¹⁸]J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I.n. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, S. Giménez, Electron lifetime in dye-sensitized solar cells: theory and interpretation of measurements, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 117290-117278
- [¹⁹]F. Nunzi, E. Mosconi, L. Storchi, E. Ronca, A. Selloni, M. Grätzel, F. De Angelis, Inherent electronic trap states in TiO₂ nanocrystals: effect of saturation and sintering, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 1221-1229.
- [²⁰]M. Grätzel, Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells, *Accounts of chemical research*, 42 (2009) 1788-1798.
- [²¹]C.Y. Chen, S.J. Wu, C.G. Wu, J.G. Chen, K.C. Ho, A Ruthenium Complex with Superhigh Light-Harvesting Capacity for Dye-Sensitized Solar Cells ,*Angewandte Chemie*, 118 (2006) 5954-5957.
- [²²]F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 10720-10728.
- [²³]F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Influence of the sensitizer adsorption mode on the open-circuit potential of dye-sensitized solar cells, *Nano letters*, 7 (2007) 3189-3195.
- [²⁴]H. Choi, R. Nicolaescu, S. Paek, J. Ko, P.V. Kamat, Supersensitization of CdS Quantum Dots with a Near-Infrared Organic Dye: Toward the Design of Panchromatic Hybrid-Sensitized Solar Cells, *ACS Nano*, 5 (2011) 9238-9245.
- [²⁵]Q. Zhang, T.P. Chou, B. Russo, S.A. Jenekhe, G. Cao, Aggregation of ZnO Nanocrystallites for High Conversion Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells, *Angewandte Chemie*, 120 (2008) 2440-2436 (
- [²⁶]Q. Zhang, G. Cao, Nanostructured photoelectrodes for dye-sensitized solar cells, *Nano Today*, (2011). (

[۲۶]S. Zhang, X. Yang, Y. Numata, L. Han, Highly efficient dye-sensitized solar cells: progress and future challenges, *Energy Environ . Sci.*, 6 (2013) 1443-1464.

[۲۷]L. Han, A. Islam, H. Chen, C. Malapaka, B. Chiranjeevi, S. Zhang, X. Yang, M. Yanagida, High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 6057-6060.

[۲۸]L.-L. Li ,E.W.-G. Diau, Porphyrin-sensitized solar cells, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 291-304.

[۲۹]K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, Effect of additives on the photovoltaic performance of coumarin-dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells, *Langmuir*, 20 (2004) 4205-4210.

[۳۰]R.M. Dreizler, E. Engel, *Density functional theory*, Springer, 2011.

[۳۱]A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Courier Dover Publications, 2012.

[۳۲]P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 136 (1964) B864.

[۳۳]N.D. Mermin, Thermal properties of the inhomogeneous electron gas, *Physical Review*, 137 (1965) A1441.

[۳۴]M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76 (1979) 6062-6065.

[۳۵]W. Kohn, L.J. Sham, C.U.S.D.L. JOLLA., Self-consistent equations including exchange and correlation effects, APS, 1965.

[۳۶]D.M. Ceperley, B. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Physical review letters*, 45 (1980) 566.

[۳۷]S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics*, 58 (1980) 1200-1211.

[³⁸]J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B*, 45 (1992) 13244-13249.

[³⁹]C.A. Ullrich, Time-dependent density-functional theory: concepts and applications, Oxford University Press, 2011.

[⁴⁰]J.P. Perdew, S. Kurth, Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century, in: A primer in density functional theory, Springer, 2003, pp. 1-55.

[⁴¹]J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids, *Physical Review Letters*, 91 (2003) 146401.

[⁴²]A.D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *The Journal of chemical physics*, 98 (1993) 1372.

[⁴³]A. Dreuw, M. Head-Gordon, Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states: The zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 4007-4016.

[⁴⁴]Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, A long-range-corrected time-dependent density functional theory, *The Journal of chemical physics*, 120 (2004) 8425.

[⁴⁵]T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chemical Physics Letters*, 393 (2004) 51-57.

[⁴⁶]W.-Y. Ching, P. Rulis, Electronic Structure Methods for Complex Materials: The orthogonalized linear combination of atomic orbitals, Oxford University Press, 2012.

[⁴⁷]P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (2009) 395502.

[^ξ]G. Atomic, Molecular Electronic Structure System (GAMESS), in, 2002.

[^ξ]J. Kohanoff, Electronic structure calculations for solids and molecules, Cambridge University Press, 2006.

[^{ο·}]I.N. Levine, Quantum Chemistry, Prentice Hall, 2009.

[^{ο·}]L. González, D. Escudero, L. Serrano-Andrés, Progress and Challenges in the Calculation of Electronic Excited States, ChemPhysChem, 13 (2012) 28-51.

[^{ο·}]L. Piela, Chapter M - Slater-Condon Rules, in: L. Piela (Ed.) Ideas of Quantum Chemistry (Second Edition), Elsevier, Oxford, 2014, pp. e109-e120.

[^{ο·}]A. Dreuw, M. Head-Gordon, Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules, Chemical Reviews, 105 (2005) 4009-4037.

[^{ο·}]P.A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, in: Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press, 1930, pp. 376-385.

[^{ο·}]A.D. McLachlan, M.A. Ball, Time-Dependent Hartree—Fock Theory for Molecules, Reviews of Modern Physics, 3.800-844 (1964) 1

[^{ο·}]E. Runge, E.K. Gross, Density-functional theory for time-dependent systems, Physical review letters, 52 (1984) 997.

[^{ο·}]R. van Leeuwen, Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory, Physical review letters, 82 (1999) 3863.

[^{ο·}]S. Verma, P. Kar, A. Das, D.K. Palit, H.N. Ghosh, The Effect of Heavy Atoms on Photoinduced Electron Injection from Nonthermalized and Thermalized Donor States of MII-Polypyridyl (M=Ru/Os) Complexes to Nanoparticulate TiO₂ Surfaces: An Ultrafast Time-Resolved Absorption Study, Chemistry – A European Journal, 16 (2010) 611-619.

[^{ο·}]M.E. Casida, Time-dependent density functional response theory for molecules, World Scientific: Singapore, 1995.

[¹]M. Casida, M. Huix-Rotllant, Progress in Time-Dependent Density-Functional Theory, Annual review of physical chemistry, 63 (2012) 287-323.

[¹¹]W.-K. Huang, C.-W. Cheng, S.-M. Chang, Y.-P. Lee, E.W.-G. Diau, Synthesis and electron-transfer properties of benzimidazole-functionalized ruthenium complexes for highly efficient dye-sensitized solar cells, Chemical Communications, 46 (2010) 8992-8994.

[¹²]W.-K. Huang, H.-P. Wu, P.-L. Lin, Y.-P. Lee, E.W.-G. Diau, Design and Characterization of Heteroleptic Ruthenium Complexes Containing Benzimidazole Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Fluorine Substituents on Photovoltaic Performance, The Journal of Physical Chemistry Letters, 3 (2012) 1830-1835.

[¹³]W.-K. Huang, H.-P. Wu, P.-L. Lin, E.W.-G. Diau, Design and Characterization of Heteroleptic Ruthenium Complexes Containing Benzimidazole Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Thiophene and Alkyl Substituents on Photovoltaic Performance, The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 2059-2065.

[¹⁴]U. Diebold, N. Ruzycki, G.S. Herman, A. Selloni, One step towards bridging the materials gap: surface studies of TiO₂ anatase, Catalysis today, 85 (2003) 93-100.

[¹⁵]C.J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, Nanocrystalline Titanium Oxide Electrodes for Photovoltaic Applications, Journal of the American Ceramic Society, 80 (1997) 3157-3171.

[¹⁶]F. Labat, P. Baranek, C. Adamo, Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO₂ surfaces: an ab initio investigation, Journal of Chemical Theory and Computation, 4 (2008) 341-352.

[¹⁷]J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Physical review letters, 77 (1996) 3865-3868.

[¹⁸]R.W.G. Wyckoff, Crystal structures, Krieger, 1964.

[¹⁹]A. Beltran, J. Sambrano, M. Calatayud, F. Sensato, J. Andres, Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO₂, Surface science, 490 (2001) 116-124.

[^V]H. Liu, M. Zhao, Y. Lei, C. Pan, W. Xiao, Formaldehyde on TiO₂ anatase (1 0 1): A DFT study, Computational Materials Science, 51 (2012) 389-395.

[^{V'}]J.H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.E. Moser, C. Yi, A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials, Nature Communications, 3 (2012) 631.

[^{V''}]N. Martsinovich, D.R. Jones, A. Troisi, Electronic structure of TiO₂ surfaces and effect of molecular adsorbates using different DFT implementations, The Journal of Physical Chemistry C, (2010).()

[^{V'''}]Z. Zhao, Z. Li, Z. Zou, Surface properties and electronic structure of low-index stoichiometric anatase TiO₂ surfaces, Journal of Physics: Condensed Matter, 22 (2010) 175008.

[^{V'}]R. Car, M. Parrinello, Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory, Physical review letters, 55 (1985) 2471-2474.

[^{V''}]E. Ronca, M. Pastore, L. Belpassi, F. Tarantelli, F. De Angelis, Influence of the dye molecular structure on the TiO₂ conduction band in dye-sensitized solar cells: disentangling charge transfer and electrostatic effects, Energy & Environmental Science, 6 (2013) 183-193.

[^{V'''}]P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction, Physical Chemistry Chemical Physics, 12 (2010) 7748-7757.

[^{V'''}]K. Riley, J. Murray, J. Fanfrlík, J. Řezáč, R. Solá, M. Concha, F. Ramos, P. Politzer, Halogen bond tunability I: the effects of aromatic fluorine substitution on the strengths of halogen-bonding interactions involving chlorine, bromine, and iodine, Journal of Molecular Modeling, 17 (2011) 3309-3318.

[^{V''''}]A.N.M. Green, R.E. Chandler, S.A. Haque, J. Nelson, J.R. Durrant, Transient Absorption Studies and Numerical Modeling of Iodine Photoreduction by Nanocrystalline TiO₂ Films, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2004) 142-150.

[^{V'''''}]X. Li, A. Reynal, P. Barnes, R. Humphry-Baker, S.M. Zakeeruddin, F. De Angelis, B.C. O'Regan, Measured binding coefficients for iodine and ruthenium dyes ;implications for recombination in dye sensitised

solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 14 (2012) 15421-15428.

[⁸]M. Pastore, E. Mosconi, F. De Angelis, Computational Investigation of Dye-Iodine Interactions in Organic Dye-Sensitized Solar Cells, The Journal of Physical Chemistry C, (2012).()

[⁹]M.C. Daza, J. Dobado, J.M. Molina, P. Salvador, M. Duran, J.L. Villaveces, Basis set superposition error-counterpoise corrected potential energy surfaces. Application to hydrogen peroxide... X (X= F, Cl ,Br, Li, Na) complexes, The Journal of chemical physics, 110 (1999) 11806.

[¹⁰]Y.T. Azar, M. Payami, Efficiency enhancement of black dye-sensitized solar cells by newly synthesized D-pi-A coadsorbents: a theoretical study, Physical chemistry chemical physics : PCCP, 16 (2014) 9499-9508.

[¹¹]H.-Y. Hsu, C.-W. Cheng, W.-K. Huang, Y.-P. Lee, E.W.-G. Diau, Femtosecond Infrared Transient Absorption Dynamics of Benzimidazole-Based Ruthenium Complexes on TiO₂ Films for Dye-Sensitized Solar Cells, The Journal of Physical Chemistry C, (2014).()

[¹²]S. Ardo, G.J. Meyer, Photodriven heterogeneous charge transfer with transition-metal compounds anchored to TiO₂ semiconductor surfaces, Chemical Society Reviews, 38 (2009) 115-164.

[¹³]D.F. Watson, G.J. Meyer, Electron injection at dye-sensitized semiconductor electrodes, Annu. Rev. Phys. Chem., 56 (2005) 119-156.

[¹⁴]G. Pozzi, S. Quici, M.C. Raffo, C.A. Bignozzi, S. Caramori, M. Orlandi, Fluorous Molecules for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis and Photoelectrochemistry of Unsymmetrical Zinc Phthalocyanine Sensitizers with Bulky Fluorophilic Donor Groups, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 3777-3788.

[¹⁵]J.-F. Guillemoles, V. Barone, L. Joubert, C. Adamo, A Theoretical Investigation of the Ground and Excited States of Selected Ru and Os Polypyridyl Molecular Dyes, The Journal of Physical Chemistry A, 106 (2002) 11354-11360.

[¹⁶]Y.T. Azar, M. Payami, Efficiency improvement of dye-sensitized solar cells by newly synthesized heteroleptic dyes, Physical Chemistry Chemical Physics, to be publishrd (2014).()

[¹⁹]L. Onsager, Electric moments of molecules in liquids, Journal of the American Chemical Society, 58 (1936) 1486-1493.

Abstract

In this research, the mechanisms behind improving the efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSCs) have been studied employing ab-initio methods. In this study, among the existing solutions, we have focused on the role of organic co-adsorption and the molecular design of new dyes. In this regard, using density functional theory, the surface of titania nanoparticles as one of the main components of these cells, and at the following the interface with the molecules that are adsorbed on it has been considered. In the next section, the electronic structure and optical response of some ruthenium metal complexes and organic acceptor-donor dyes that have been designed and synthesized in recent years are examined in the framework of time-dependent density functional theory.

Theoretical findings on the basic properties of these materials in the ground and excited states are the basis of this research to explain the role of various materials and mechanisms in improving the efficiency of pigmented solar cells and draw a clear perspective for molecular engineering of these structures.



Nuclear Science and Technology Research institute (NSTRI)

Doctoral dissertation

*ab-initio investigation of factors impacting the performance of
nanostructured solar cells*

By

Yavar Taghipour Azar

Supervised by

Mahmoud Payami Shabester

January 2015