

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ЯЧЕЙКИ ГРЕТЦЕЛЯ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

А.М. Кулакова¹, А.Ю.Ермилов¹, И.В. Поляков¹, А.В. Немухин^{1,2}

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет*

²*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

anemukhin@yahoo.com

Поступила 03.08.2014

Современные методы квантовой химии применены для моделирования компонентов ячейки Гретцеля – одного из перспективных вариантов солнечных батарей. В данной системе один из электродов представляет собой sensibilized органическим красителем диоксид титана. В настоящей работе структуры и электронные возбуждения молекулы полиенового красителя, 2-циано-5(4-диметиламинофенил)пента-2,4-диеновой кислоты, рассчитаны с учетом влияния водного растворителя в рамках различных моделей среды, а также при учете влияния поверхности диоксида титана. Для расчетов оптических спектров модельных молекулярных систем использованы методы функционала электронной плотности и расширенная версия квазивырожденной многоконфигурационной теории возмущений.

УДК 517.15

1. Введение

Одно из актуальных направлений современных исследований представляют работы по созданию недорогих и эффективных солнечных элементов новых поколений. Возможным вариантом таких конструкций являются системы типа ячейки Гретцеля [1], один из электродов которой представляет собой sensibilized органическим красителем диоксид титана. В целях повышения эффективности преобразования энергии и

снижения стоимости компонентов рассматриваются все новые модификации исходной композиции ячейки, в том числе, и новые варианты органических красителей. Полиеновые красители – важный класс соединений, который интенсивно изучается в последнее время в связи с разработкой способа сенсibilизации полупроводников с широкой запрещенной зоной [2]. Применение красителей с различной величиной энергии низшего электронного перехода позволяет модифицировать солнечную батарею, увеличивать квантовый выход, и, в конечном счете, ее КПД [3]. В настоящей работе основное внимание уделено моделированию свойств молекулы 2-циано-5(4-диметиламинофенил) пента-2,4-диеновой кислоты (ПК), структура которой приведена на рис. 1.

Основной характеристикой красителей данного типа является наличие протяженной π -электронной системы с донорными и акцепторными концевыми группами, что и определяет их применение в качестве сенсibilизаторов. Благодаря этим терминальным группам первый электронный переход характеризуется существенным перераспределением электронной плотности – переносом электрона с одного конца молекулы на другой и его последующей передачей в зону проводимости полупроводника. Так как в ячейках Гретцеля присутствует жидкий электролит, то при моделировании органического красителя важно учитывать влияние на структуру и электронные переходы как подложки диоксида титана, так и молекул растворителя. Одной из целей настоящей работы является оценка сольватохромного сдвига энергии перехода S_0-S_1 в молекуле ПК, которая выполнена с учетом моделей растворителя разного уровня, включая как модели непрерывной среды, так и дискретные.

2. Квантово-химическое моделирование сольватохромного сдвига энергии перехода

Все квантовохимические расчеты проводились с помощью программных пакетов Firefly [5] и GAMESS-US [6]. Во всех моделях, если не оговорено отдельно, мы ограничились базисом 6-31 G**.

Методы расчета энергии перехода. Геометрическая конфигурация изолированной молекулы красителя была оптимизирована в рамках теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом PBE0 [7], хорошо зарекомендовавшим себя в подобных задачах. Энергии электронных переходов оценивались в рамках многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений второго порядка ХМCQDPT2 [8] и по теории функционала плотности TDDFT [9] с обменно-корреляционными функционалами разных классов. Были использованы чистые GGA-функционалы, гибридные функционалы с фиксированным весом локального и хартри-фоковского обменных потенциалов, двойной гибридный функционал B2PLYP [10] и функционалы с исправленной асимптотикой обменного взаимодействия (Long-Range Corrected) [11,12]. Во всех случаях рассчитывалась энергия вертикального электронного перехода S_0-S_1 .

Квантово-химическое моделирование эффектов сольватации и построение сольватной оболочки. Нами рассмотрено два подхода к моделированию сольватной оболочки – модель поляризационного континуума и дискретная модель. Модель поляризационного континуума (PCM [13]), рассматривающая растворитель как непрерывную среду диэлектрика, в плане вычислительных затрат – это простой и дешевый метод, однако, далеко не во всех случаях он дает удовлетворительный по точности результат. Более адекватное описание эффектов растворителя возможно в дискретной модели (Рис.2), явно учитывающей структуру водородных связей, возможность переноса протона на растворитель и другие эффекты. При расчете энергии вертикального перехода ПК мы ограничились включением только семи ближайших молекул воды в квантовую часть, тогда как оставшуюся часть сольватной оболочки (175 молекул воды) описывали эффектив-

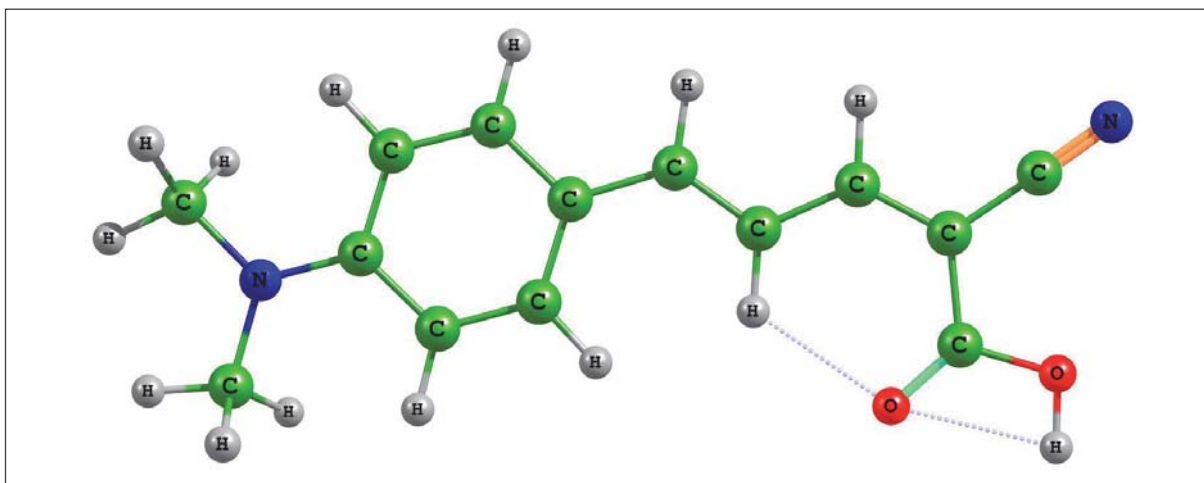


Рис. 1. Структура молекулы 2-циано-5(4-диметиламинофенил)пента-2,4-диеновой кислоты

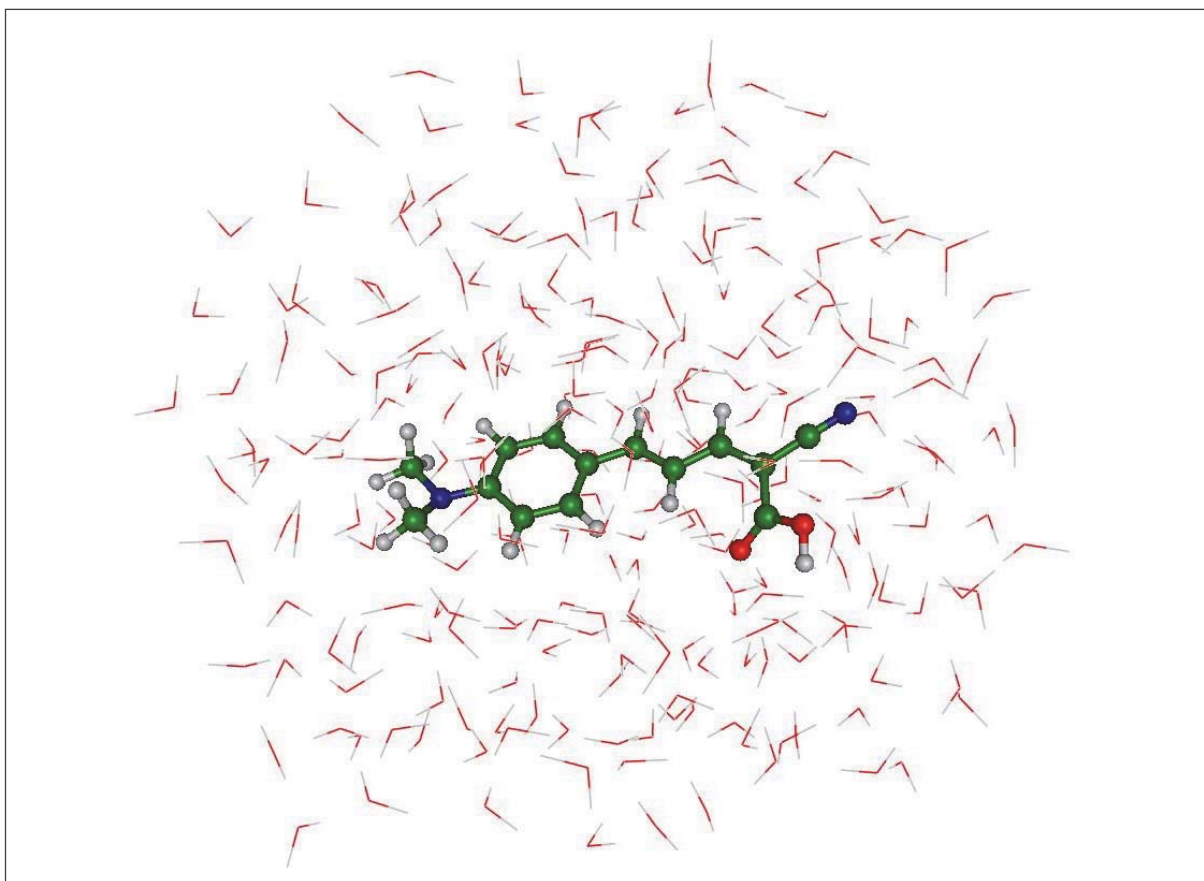


Рис. 2. Молекула красителя в окружении сольватной оболочки

ными фрагментами (EFP [14,15]). Для приготовления стартовой геометрической конфигурации для квантовохимических расчетов использовалась следующая процедура. С помощью программы VMD [16] были сгенерированы координаты молекул воды сольватной оболочки ПК диаметром порядка 20 Å, затем координаты ПК фиксировались, а конфигурация сольватной оболочки уравнивалась в рамках классической молекулярной динамики с использованием программы NAMD [17] и силового поля CHARMM [18] на траектории протяженностью 1нс при температуре 300К.

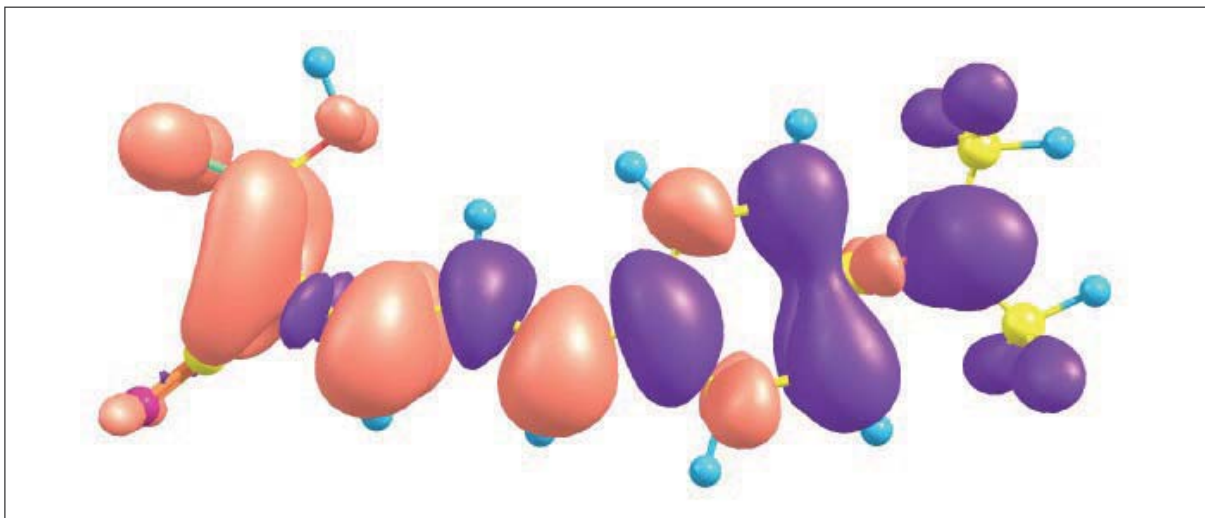


Рис. 3. Разностная электронная плотность для вертикального перехода S_0 - S_1 в молекуле ПК. Синим обозначено уменьшение электронной плотности, а красным – увеличение

Также в рамках дискретной модели растворителя, описываемого эффективными фрагментами, была рассмотрена система «краситель – диоксид титана – вода». Расчет геометрической конфигурации системы производился в рамках метода PBE0/6-31G*.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

Низший электронный переход в молекуле ПК практически полностью описывается возбуждением $\pi \rightarrow \pi^*$, т.е. переходом между высшей занятой (HOMO) и низшей свободной (LUMO) молекулярными орбиталями. В целом, электронный переход хорошо характеризуется картиной разностной электронной плотности, представленной на рис. 3.

Хорошо видно, что рассматриваемый переход сопровождается переносом плотности с донорного конца молекулы (с амино группой) на акцепторный конец (карбок-сильно-нитриловый). Расчетные энергии перехода, полученные различными методами, приведены в таблице 1.

Из таблицы хорошо видно, что величины энергий переходов хорошо согласуются в пределах функционалов одного класса. Самые низкие значения ($\sim 2,8$ эВ) дают чистые GGA функционалы, в которых присутствует лишь локальная форма и отсутствует вклад хартри-фоковского обменного потенциала. В гибридных функционалах с фиксированной долей обменных потенциалов оценка энергии возбуждения варьируется около 3 эВ. Исключением является функционал BHHLYP (доли обменных потенциалов присутствуют поровну), с использованием которого энергия перехода завышена до ~ 3.4 эВ. Самую интересную группу составляют функционалы со скорректированной асимптотикой (LC). Для них доли локального и хартри-фоковского обменных потенциалов варьируются в зависимости от расстояния, что обеспечивает правильную асимптотику эффективного потенциала. Во всех рассмотренных вариантах LC-функционалов имеет место практически одинаковое значение энергии перехода около 3.4 эВ, что довольно близко к оценке неэмпирического подхода XMXQDPT2 и композитного двойного гибридного функционала B2PLYP.

Расчет сольватохромного сдвига в рамках непрерывной модели среды дает результат в виде заметного красного сдвига ($-0,17$ эВ, TD-PBE0) полосы поглощения. При этом изменения геометрической структуры хромофора практически не происходит, вклад от структурных изменений не превосходит 10% от приведенной величины сдвига.

Таблица 1. Энергии перехода S_0-S_1 (эВ), оцененные по методу TDDFT и в рамках многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2

Чистые GGA функционалы				
PBE	PW91	BLYP	BOP	BVWN
2,99	2,77	2,77	2,77	2,77
Гибридные функционалы				
B3LYP	PBE0	X3LYP	B3PW91	BHHLYP
3,04	3,10	3,06	3,04	3,36
Функционалы с исправленной асимптотикой (Long-range corrected)				
LC-BLYP	LC-BOP	LC-BVWN	CAM-B3LYP	
3,38	3,38	3,38	3,29	
Двойной гибридный функционал B2PLYP				
3,39				
XMCQDPT2				
3,21				

При дискретном описании сольватной оболочки происходит заметное искажение геометрической структуры красителя (рис. 4). Можно заметить значительный поворот карбоксильной группы относительно плоскости молекулы (двугранный угол $\sim 27^\circ$); алкиламмониевая группа также становится существенно неплоской.

По этой причине вопрос о знаке сольватохромного сдвига не является столь однозначным и не определяется, в частности, прогнозами в рамках континуальной модели. Эффективное сокращение размеров π -системы ПК, происходящее за счет деформации структуры, позволяет ожидать синего сдвига полосы поглощения. Дополнительно, в водном растворе для хромофора возможна изомеризация с переносом протона от карбоксильной группы к алкиламмониевой и образованием цвиттерионной формы. Для того чтобы выяснить преобладающую форму ПК, в нашей модели часть молекул воды (эффективных фрагментов) была переведена в квантовую подсистему таким образом, чтобы образовалась непрерывная цепочка, по которой можно передавать протон от карбоксильной группы к аминогруппе или наоборот. В рамках такой модели производилась оптимизация геометрических параметров структур нейтральной формы и цвиттериона ПК с помощью методов PBE0/6-31G* и PBE0/cc-pVTZ. В первом случае оказалось, что нейтральная форма лежит примерно на 1 ккал/моль ниже по энергии, чем цвиттерион, во втором случае – на 6 ккал/моль. Также стоит отметить, что в случае цвиттериона при S_0-S_1 переходе не наблюдается перераспределение электронной плотности с аминного конца молекулы на карбоксильно-нитриловый, при этом энергия перехода значительно возрастает (более чем на 0.5 эВ).

В таблице 2 приведены значения сольватохромного сдвига, полученные при расчетах с использованием дискретной модели растворителя.

Можно заметить, что оценки величины сольватохромного сдвига хорошо группируются относительно функционалов различных классов, как и абсолютные величины энергии переходов в таблице 1. Наиболее существенно, что чистые GGA-функционалы прогнозируют красный сдвиг, тогда как во всех других вариантах предсказывается синий сдвиг. Видно, что наибольшее значение синего сдвига прогнозирует неэмпирический метод XMCQDPT2, тогда как функционалы с исправленной асимптотикой и

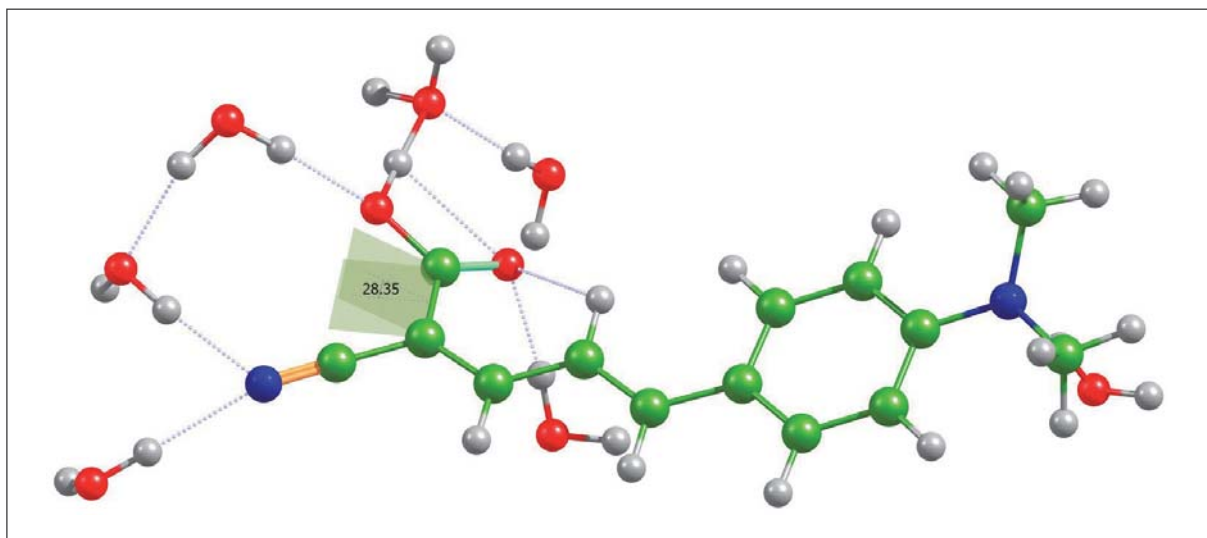


Рис. 4. Искажение геометрической структуры красителя при дискретном описании сольватной оболочки. Показаны только 7 молекул воды, включенные в квантовую часть расчета.

Таблица 2. Сдвиги (эВ), оцененные по методу TDDFT и в рамках многоконфигурационной теории возмущений XMCQDPT2

Чистые GGA функционалы				
PBE	PW91	BLYP	BOP	BVWN
-0,45	-0,21	-0,14	-0,11	-0,03
Гибридные функционалы				
B3LYP	PBE0	X3LYP	B3PW91	BHHLYP
+0,06	+0,07	+0,06	+0,05	+0,13
Функционалы с исправленной асимптотикой (Long-range corrected)				
LC-BLYP	LC-BOP	LC-BVWN	CAM-B3LYP	
+0,15	+0,15	+0,15	+0,13	
Двойной гибридный функционал(double-hybrid) B2PLYP				
+0,13				
XMCQDPT2				
+0,24				

B2PLYP предсказывают значение сдвига в районе 0.13-0.15 эВ. Важно отметить, что по абсолютному значению энергии перехода результат XMCQDPT2 (3.45 эВ) получается близким к B2PLYP (3.52 эВ) и LC (3.42-3.53эВ). Гибридные функционалы, хоть и явно недооценивают величину сдвига, однако, дают качественно верный результат. Исключение составляет лишь функционал BHHLYP, который выделяется из своего ряда и дает результат, близкий к вариантам B2PLYP и LC.

На рис. 5 представлена рассчитанная структура для системы «краситель – диоксид титана – вода». Кластер $Ti_{12}O_{24}$ построен по мотиву анатаза, молекула красителя координируется на поверхности за счет атомов кислорода карбоксильной группы на двух соседних титановых центрах, такое положение при построении модельной системы было выбрано по результатам предварительных расчетов.

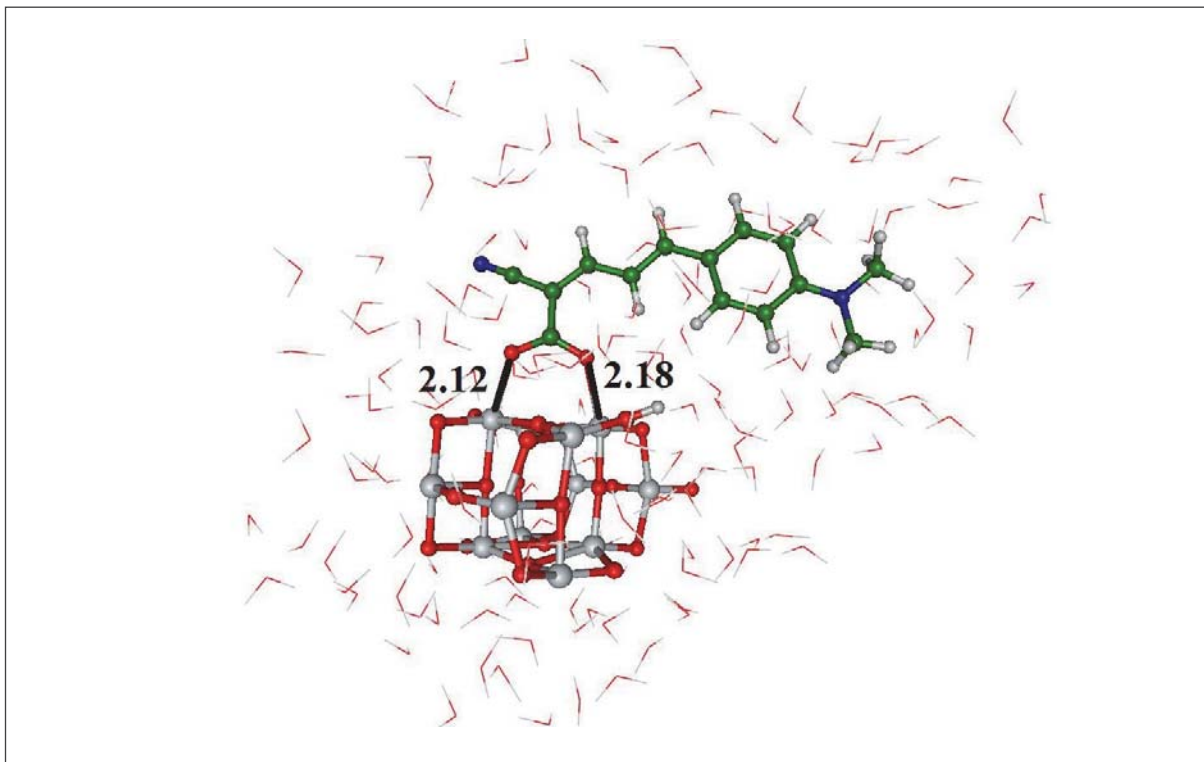


Рис. 5. Структура системы «краситель – диоксид титана – вода». Расстояния приведены в ангстремах

Энергия вертикального S_0-S_1 перехода в данном случае составляет 2.74 эВ по оценке методом TD-PBE0/6-31G*, что значительно (на 0.35 эВ) меньше, чем для изолированного красителя в газовой фазе.

4. Заключение

Методами TDDFT с различными классами функционалов электронной плотности и с помощью многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений ХМCQDPT2 оценен сольватохромный сдвиг электронного перехода S_0-S_1 в молекуле 2-циано-5(4-диметилфминофенил)пента-2,4-диеновой кислоты в водном растворе и на подложке диоксида титана. В результате заметного искажения геометрической структуры хромофора от плоского строения в водной среде, следует ожидать синего сдвига основной полосы поглощения. Величина энергии вертикального S_0-S_1 перехода составляет 3.42-3.53 эВ. Показано, что модель непрерывной среды в рамках приближения РСМ недооценивает геометрическую деформацию хромофора при растворении и не может предсказать правильный знак величины этого сдвига. В расчетах функционалов плотности разного поколения не следует полагаться на чистые GGA функционалы, так как даже при учете изменения геометрической конфигурации они дают качественно неправильный результат для направления сольватохромного сдвига. Использование традиционных гибридных функционалов, например, популярных вариантов B3LYP и PBE0, дает несколько заниженные величины сдвигов. Также показано, что в случае системы «краситель-диоксид титана-вода» наблюдается значительный сдвиг полосы поглощения в красную область, обусловленный прочным связыванием карбоксильной группы с двумя титановыми центрами.

Работа частично поддержана программой №24 Президиума РАН. Авторы выражают благодарность суперкомпьютерным центрам МГУ им. М.В. Ломоносова и МСЦ РАН за возможность использовать вычислительные ресурсы.

Литература

1. Grätzel M. Photoelectrochemical cells // *Nature*, 2001, **414**, 338-344.
2. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-Sensitized Solar Cells // *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595-6663.
3. Hara K., Kurashige M., Ito S., et al. Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells // *Chem. Commun.*, 2003, **2**, 252-255
4. Hara K., Sato T., Katoh R., et al. Novel Conjugated Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells // *Advan. Func. Mater.*, 2005, **2**, 246-252.
5. Granovsky A.A. Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.ru/gran/firefly/index.html>
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J. Comput. Chem.*, 1993, **14**, 1347-1363.
7. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 6158-6170.
8. Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 214113.
9. Petersilka M., Gossmann U. J., Gross E. K. U. Excitation Energies from Time-Dependent Density-Functional Theory // *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 1212.
10. Grimme S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation // *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 034108.
11. Tawada Y., Tsuneda T., Yanagisawa S., Yanai T., Hirao K. A long-range-corrected time-dependent density functional theory // *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 8425-8433.
12. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP) // *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51-57.
13. Cossi M., Barone V. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions // *J.Chem.Phys.*, 2001, **115**, 4708-4717.
14. Day P.N., Jensen J.H., Gordon M.S. et al. An effective fragment method for modeling solvent effects in quantum mechanical calculations // *J.Chem.Phys.*, 1996, **105**, 1968-1986.
15. Adamovic I., Freitag M.A. and Gordon M.S. Density Functional Theory Based Effective Fragment Potential // *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 6725.
16. Humphrey W., Dalke A. and Schulten K. VMD – Visual Molecular Dynamics // *J. Molec. Graphics*, 1996, **14**, 33-38.
17. Phillips J.C., Braun R. et al. Scalable molecular dynamics with NAMD // *J. Comput. Chem.*, 2005, **26**, 1781-1802.
18. Vanommeslaeghe K., Hatcher E. et al. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields // *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 671-690.

QUANTUM CHEMICAL MODELING OF COMPONENTS OF THE GRÄTZEL CELL

A.M. Kulakova¹, A.Yu. Ermilov¹, I.V. Polyakov¹, A.V. Nemukhin^{1,2}

¹*Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department*

²*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences*

anemukhin@yahoo.com

Received 03.08.2014

Modern quantum chemistry methods are applied to model components of the Grätzel cell, one of the perspective variants of solar cells. In this system, one of the electrodes is a dye-sensitized titanium dioxide. Here, the structures and electronic excitations of the polyene molecule of a dye, 2-cyano-5(4-dimethylaminophenyl)penta-2,4-dien acid, are computed by taking into account the effects of water solvent within different models, and also the effects of titanium dioxide surface. To compute optical spectra of model molecular systems we used the methods of the functional of electronic density as well as the extended version of the quasidegenerate multiconfigurational perturbation theory.