

УДК 517.15

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОМПОНЕНТОВ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕМ

И.В. Поляков, А.А. Московский, М.Г. Хренова, А.В. Немухин

*(кафедра физической химии; e-mail: polyakoviv@gmail.com)*

Неэмпирические подходы квантовой химии, включающие метод фрагментных молекулярных орбиталей (ФМО), многоконfigurационную квазивырожденную теорию возмущений (ХМСQDPT2) и зависящую от времени теорию функционала плотности (TD DFT), применены для расчетов оптических спектров полиенового красителя на поверхности диоксида титана.

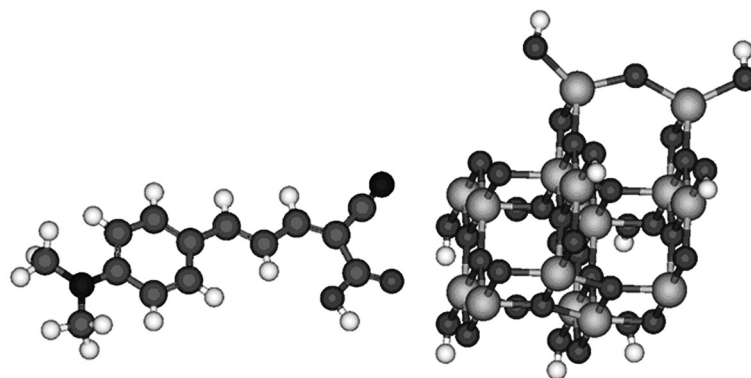
**Ключевые слова:** оптические спектры, полиеновые красители, диоксид титана.

Проектирование солнечных батарей новых поколений представляет одну из наиболее актуальных задач современного естествознания. Среди перспективных вариантов подобных конструкций рассматриваются системы типа ячейки Гретцеля [1], один из электродов которой состоит из насыщенного красителем диоксида титана. В целях повышения эффективности данного преобразователя света предлагаются все новые модификации исходной композиции, включая новые химические соединения в качестве красителя. Методы молекулярного моделирования могут оказаться полезными для проведения экспериментов, в частности, с их помощью можно получить спектральные характеристики потенциальных компонентов ячейки. Трудности моделирования связаны с тем, что описание достаточно больших модельных молекулярных систем, состоящих из обширных фрагментов твердого диоксида титана, протяженной органической молекулы красителя, молекул растворителя, а также вещества второго электрода (например, [2]), должно быть проведено методами, основанными на

квантовой теории, причем пока не ясны пути упрощения задачи за счет использования методов молекулярной механики, как при моделировании биомолекулярных систем. Преодолеть эти трудности можно за счет развития новых алгоритмов неэмпирической квантовой химии, ориентированных на использование суперкомпьютеров.

Цель данного сообщения – показать, что компьютерные расчеты, реализующие современные неэмпирические подходы квантовой химии, позволяют достаточно надежно рассчитывать столь важные характеристики компонентов ячеек Гретцеля как оптические спектры красителей на поверхности оксида титана.

Новые варианты полиеновых красителей для применения в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных батареях были предложены в работах [3, 4]. Мы рассматриваем один из таких полиеновых красителей – молекулу 2-циано-5-(4-диметиламинофенил) пента-2,4-диеновой кислоты на поверхности кластера оксида титана. На рисунке представлена модельная система, состоящая из 95 атомов.



Молекула полиенового красителя на поверхности кластера оксида титана

Равновесные геометрические параметры молекулы красителя в вакууме были оптимизированы методом теории функционала плотности PBE0/6-31G\*; кластер TiO<sub>2</sub> конечного размера был построен по мотивам анатаза, оборванные связи по кислороду насыщались атомами водорода; расстояния функциональных групп –COOH и –CN молекулы красителя по отношению к поверхности кластера оценены пробными расчетами с меньшим числом частиц в кластере.

Основную трудность представляет расчет энергии возбуждения с основного синглетного состояния S<sub>0</sub> в следующее синглетное состояние S<sub>1</sub> для молекулы красителя в поле оксида титана. По оценкам в работе [4] энергия возбуждения составляет 2,3 эВ, что соответствует длине волны света 538 нм. Другая экспериментальная величина относится к максимуму полосы в спектре поглощения красителя в растворе из смеси спирта и ацетонитрила при 454 нм (2,7 эВ).

Квантово-химический расчет энергии возбуждения S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> молекулы 2-циано-5-(4-диметиламинофенил) пента-2,4-диеновой кислоты даже для условий вакуума представляет достаточно сложную задачу. Наиболее надежные результаты для органических хромофоров (например, [5]) получаются при расчетах на основе многоконфигурационных методов самосогласованного поля (CASSCF(M/N), где M – количество электронов, а N – количество орбиталей в активном пространстве) при дополнительном учете динамической корреляции в рамках вариантов квазивырожденной теории возмущений (MCQDPT2) [6, 7]. В данном случае мы применяли метод XMCQDPT2/CASSCF(M/N)/cc-pVDZ//PBE0/cc-pVDZ для молекулы красителя вне твердотельного кластера оксида титана. В варианте M = 14, N = 12 для энергии вертикального перехода из основного состояния S<sub>0</sub> в возбужденное состояние S<sub>1</sub> было получено значение энергии возбуждения, равное 3,0 эВ (или 413 нм), причем при уменьшении размера активного пространства (M = 4, N = 3) были получены достаточно близкие результаты (3,04 эВ или 408 нм). Электронный переход носит четко выраженный характер HOMO–LUMO, поэтому размер активного пространства метода CASSCF не оказывает значительного влияния на точность расчета энергии возбуждения. Данные расчеты были выполнены с помощью программы Firefly (URL <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>), частично основанной на исходном коде программного пакета GAMESS(US) [8].

Метод XMCQDPT2 крайне затратен в вычислительном плане, поэтому мы также исследовали

метод зависящей от времени теории функционала плотности (TD DFT), рассматривая разные функционалы и базисы. Полученные значения энергии вертикального перехода составили для функционалов BHHLYP, PBE0 и BLYP с базисом 6-31G\* соответственно 3,45 эВ (359 нм); 3,12 эВ (397 нм) и 2,79 эВ (445 нм), а с базисом (aug)-cc-pVTZ – соответственно 3,39 эВ (366 нм); 3,11 эВ (398 нм) и 2,75 эВ (451 нм) (диффузные функции включались только для атомов кислорода и азота). Следует отметить, что полученные результаты не показывают существенной зависимости от размера базиса; при этом значения, полученные при использовании функционала PBE0, лучше всего согласуются с расчетом XMCQDPT2 (разница в положениях полос составляет менее 15 нм), что позволяет рекомендовать метод TD-PBE0/6-31G\* как разумную с вычислительной точки зрения альтернативу более дорогостоящему приближению XMCQDPT2.

На следующем этапе для полной системы, представленной на рисунке, вертикальная энергия возбуждения S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> была рассчитана в рамках метода XMCQDPT2//CASSCF(8/7)/6-31G\* (т.е. с уменьшенным активным пространством). Полученный результат составил 2,64 эВ или 470 нм; при этом влияние подложки оксида титана проявилось в сдвиге полосы поглощения в красную сторону (примерно на 60 нм) относительно газовой фазы.

При дальнейшем расширении системы, в частности при переходе к кластерам оксида титана большего размера, вычислительные затраты становятся непреодолимыми. Однако можно применить следующий прием – разбить модельную систему на фрагменты и в рамках теории фрагментных молекулярных орбиталей (FMO) [9] добиться самосогласованного решения, последовательно оптимизируя волновые функции каждого фрагмента в поле других. В качестве первого приближения для нашей системы были рассмотрены два фрагмента – молекула красителя и кластер оксида титана (рисунок). Вычисления в рамках методики TD DFT(PBE0/6-31G\*) показали, что на этом пути можно добиться разумных результатов, в частности, для энергии возбуждения S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> было получено значение 3,4 эВ. Улучшения следует ожидать при другой фрагментации системы, а именно в один фрагмент должны быть объединены молекула красителя и ближайшая к ней группа атомов кластера оксида титана. Дальнейшие перспективы связаны с последовательным применением техники фрагментации к нанокластеру TiO<sub>2</sub> – предварительные оценки показывают, что при этом удастся вклю-

читать непосредственно в квантовый расчет до 1000 атомов модельной системы, не нарушая точность вычислений энергий возбуждения молекулы красителя. Технически столь дорогостоящие расчеты, описанные выше, можно осуществить лишь на современных

суперкомпьютерных системах. В данном случае был использован вычислительный кластер «RSC Tornado» лаборатории I-SCALARE (URL <http://rscgroup.ru/en/technologies/>) и суперкомпьютер «Ломоносов» МГУ имени М.В. Ломоносова.

При написании данной статьи использованы работы, частично поддержанные программой № 24 Российской академии наук, а также грантом РФФИ (проект № 12-03-31250).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grätzel M. // Nature. 2001. **414**. P. 338
2. Schiffmann F., VandeVondele J., Hutter J. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. **107**. P. 4830.
3. Hara K., Kurashige M., Ito S. et al. // Chem. Commun. 2003. P. 252.
4. Hara K., Sato T., Katoh R. et al. // Advan. Func. Mater. 2005. **15**. P. 246.
5. Bravaya K.B., Grigorenko B.L., Nemukhin A.V. et al. // Acc. Chem. Res. 2012. **45**. P. 265.
6. Nakano H. // J. Chem. Phys. 1993. **99**. P. 7983.
7. Granovsky A. A. // J. Chem. Phys. 2011. **134**. P. 214113.
8. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
9. Fedorov D.G., Kitaura K. Modern methods for theoretical physical chemistry of biopolymers. Amsterdam, 2006. P. 3.

Поступила в редакцию.12.12.12

## QUANTUM CHEMICAL MODELING COMPONENTS OF DYE SENSITISED SOLAR CELLS

I.V. Polyakov, A.A. Moskovsky, M.G. Khrenova, A.V. Nemukhin

(Division of Physical Chemistry)

**Ab initio approaches of quantum chemistry including the fragment molecular orbital (FMO) method as well as multiconfigurational quasidegenerate perturbation theory (XMCQDPT2) as well as time dependent density functional theory (TD DFT) were applied to compute optical spectra of a polyene dye molecule on the surface of titan dioxide.**

**Key words:** optical spectra, polyene dyes, titan dioxide.

**Сведения об авторах:** Поляков Игорь Вадимович – мл. науч. сотр. лаборатории химической кибернетики кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук (polyakoviv@gmail.com); Московский Александр Александрович – ст. науч. сотр. лаборатории химической кибернетики кафедры физической химии химического факультета МГУ; канд. хим. наук (moskov@lcc.chem.msu.ru); Хренова Мария Григорьевна – науч. сотр. лаборатории химической кибернетики кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук (wasabiko13@gmail.com); Немухин Александр Владимирович – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, лаборатория химической кибернетики, докт. хим. наук (anem@lcc.chem.msu.ru).