

دراسة نظرية للتنبؤ بإمكانية اصطناع بعض المحسسات العضوية للخلايا الشمسية الصباغية والتحقق من استقرارها بواسطة نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

حسين البراقي د. سامح حمو د. خنساء حسين

الملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة بنيوية وطيفية بواسطة نظرية تابعة الكثافة (DFT/B3LYP) لبعض المحسسات العضوية من النمط (مانح- جسر إلكتروني- مستقبل) والتي تحوي ثلاثي فينيل أمين كجزء مانح للإلكترونات لمعرفة البنية الإلكترونية الأكثر استقراراً، والاستفادة من مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحديد المجموعات الوظيفية، ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية لتحديد طول الموجة الأعظمي λ_{max} ، وذلك للاستفادة من هذه الدراسة النظرية لاحقاً بمقارنتها مع النتائج التجريبية.

الكلمات المفتاحية: ثلاثي فينيل أمين، محسس عضوي خالي من المعادن، الخلايا الشمسية الصباغية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية، نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP.

A theoretical study to predict the possibility of synthesizing some organic sensitizers for dye-sensitized solar cells and verifying their stability by using the density functional theory DFT/B3LYP

H. Alboraki*

Dr. S. Hamo**

Dr. Kh. Hussein***

Abstract

In this study, we conducted a structural and spectral study using the density functional theory (DFT/B3LYP) for some organic sensitizers of the type (D- π -A) that contain triphenylamine as an electron donor. The objective of our work is to find out the most stable electronic structure, and to take advantage of infrared spectroscopy to identify functional groups, and of ultraviolet spectroscopy to determine the maximum wavelength λ_{\max} . We test this theoretical study later by comparing it with the experimental results, which are found to be accommodated by theory.

Key Words: Triphenylamine, metal-free organic sensitizer, dye-sensitized solar cells, Infrared spectroscopy, Ultraviolet spectroscopy, Density Functional Theory DFT/B3LYP.

* Master Student – Faculty of Science – Damascus University.

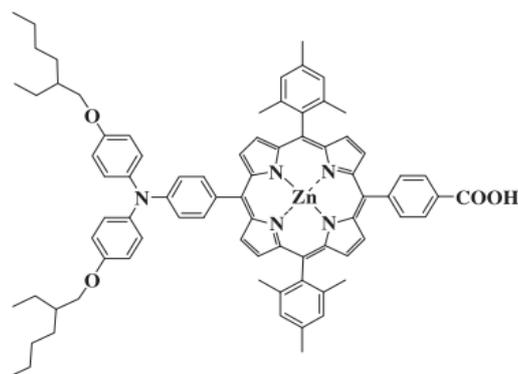
** Professor in the Department of Chemistry – Organic Chemistry – Faculty of Science – Damascus University.

*** Professor in the Department of Chemistry – Theoretical Chemistry – Faculty of Science – Damascus University.

المقدمة:

أدى الاستهلاك المتزايد للوقود الأحفوري، الذي تسبب في الاحتباس الحراري والتلوث البيئي، إلى زيادة التركيز على مصادر الطاقة المتجددة والتنمية المستدامة [1]، حيث أصبح تطوير مصادر الطاقة المتجددة والنظيفة حاجة ملحة [2]. لذلك تعد الشمس مصدراً واعداً للطاقة المستدامة [3]. لأنها تمثل مصدر الطاقة الوحيد الذي لا ينضب، حيث وارد الطاقة السنوي للإشعاع الشمسي إلى الأرض (5% فوق بنفسي، 43% مرئي، 52% تحت الأحمر) يتجاوز استهلاك الطاقة السنوي في العالم بعدة آلاف من المرات. من أكثر الأدوات الواعدة اليوم للاستفادة من الطاقة الشمسية تحويلها المباشر إلى طاقة كهربائية في الخلايا الكهروضوئية [4]. علاوة على ذلك، تتطلب الخلايا الكهروضوئية القليل من الصيانة بسبب عدم وجود مكونات متحركة، وهذا يجعلها جذابة للتركيب الخارجي على المدى الطويل. لذلك فإن تطوير خلايا شمسية عالية الفعالية مهم جداً للتطبيق الواسع للطاقة الشمسية [2]. منذ التقرير الأولي من قبل O'Regan وGratzel في عام 1991 في العقود الأخيرة حازت الخلايا الشمسية الصباغية اهتماماً كبيراً كبديل للخلايا الشمسية التقليدية القائمة على السيليكون غير العضوي بسبب تكلفتها المنخفضة وسهولة الإنتاج على نطاق واسع وكونها صديقة للبيئة [5]، ومرنة [6]، إضافة إلى وزنها الخفيف وتوافر المواد الأولية لتصنيعها وأداؤها المحسن في ظل ظروف خارجية حقيقية (أفضل نسبياً من الطرق المنافسة فيما يخص الضوء المنتشر ودرجات الحرارة الأعلى) [7]. تحتوي الخلايا الشمسية الصباغية أربعة أجزاء أساسية: المحسس الصباغي، أكسيد التيتانيوم كنصف ناقل، إلكتروليت، والإلكتروود المضاد، ويعد المحسس حاسماً في تشغيل هذه الخلايا لأنه مسؤول عن التقاط الفوتونات وتوليد إلكترونات مثارة ضوئياً [8]. وللحصول على كفاءة أعلى في حصاد الضوء، يجب أن تتوافق أطراف امتصاص المحسسات الصباغية على النحو الأمثل مع الأطياف

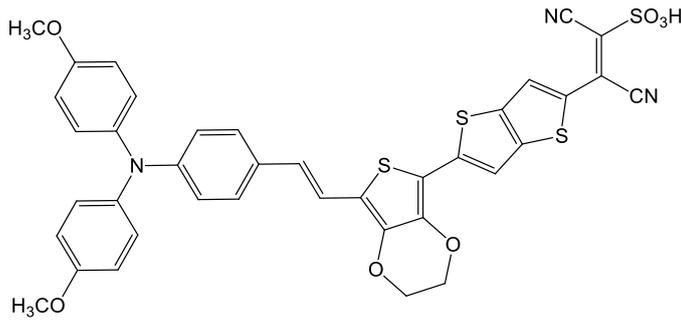
الشمسية وأن يكون لها أيضًا معامل انطفاء extinction coefficient كبير [3]. لكن اعتماد الأصبغة في الخلايا الشمسية الصباغية المطورة على معقدات complexes الروثينيوم متعدد البيريديل مثل C101 و N719، تحد من تطبيقاتها الواسعة بسبب التكلفة والمخاوف البيئية لمعقدات الروثينيوم مع الأخذ في الاعتبار المورد المحدود من الروثينيوم، على الرغم من أنها تبدي فعالية أكثر من 11% [9]. على الرغم من بلوغ أعلى كفاءة مسجلة لأجهزة الخلايا الشمسية الصباغية 14.7% والتي حققتها الخلايا الشمسية ADEKA-1 + LEG4 لا تزال هناك حاجة لبذل جهود كبيرة لتحقيق محسس عالي الكفاءة وخالٍ من المعادن [10]. حيث قام Kang وزملاؤه باصطناع المحسس HKK-Por 5 والذي حقق كفاءة وصلت إلى 3.36% نظراً للتأثير الضخم للمانح بسبب احتوائه على مجموعتي ألكوكسي [1].



الشكل (1) المحسس HKK-Por 5

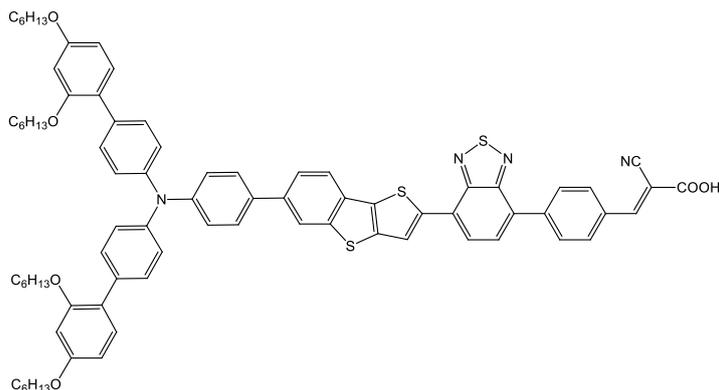
كما أن الأصبغة العضوية الحساسة للضوء الخالية من المعادن النبيلة جذبت اهتماماً كبيراً، نظراً للعديد من المزايا، مثل التكلفة المنخفضة، والبنية المتنوعة، والقدرة القوية على حصاد الضوء، والاصطناع المريح، والحد الأدنى من الضرر الذي يلحق بالبيئة [2]. حيث أجريت دراسة لتحديد مستويات الطاقة للمدارات الجزيئية، وأطياف

الامتصاص، وكفاءة حصاد الضوء لأصبغة من النوع (D- π -A) المصممة باستعمال مجموعات مانحة للإلكترونات وجسور π ومجموعات مستقبلة للإلكترونات مختلفة، وأشارت النتائج إلى أهمية وجود مجموعة group الميثوكسي في بنية ثلاثي فينيل أمين كمانح، وكذلك وجود مجموعتي نتريل في المستقبل كما في الصباغ BUCT2 كونها تحسن امتصاص الضوء المرئي ومعامل الانطفاء المولي وتسرع نقل الشحنة داخل الصباغ من المانح إلى المستقبل [2].



الشكل (2) الصباغ BUCT2

كما قام باحثون في كوريا بتصميم واصطناع ثلاثة محسسات من النوع (D- π -A) أساسها ثينوب [1][b-3,2] بنزو الثيوفن والتي تتميز ببنية مستوية بسبب الجساءة بين وحدتي الثيوفن والفينيل، حيث أظهر المحسس SGT-130 أفضل القيم من حيث امتصاص طول موجة طويل نسبياً وفجوة طاقة منخفضة نسبياً ومردود وصل إلى 10.47% [6].



الشكل (3) المحسس SGT-130

نلاحظ مدى أهمية الدراسات النظرية في مختلف الأبحاث الحديثة ولوجها شتى المجالات، لذا تم الاعتماد على الدراسة النظرية في هذا البحث لما توفره من الوقت والتكلفة والجهد إضافة لقدرتها على تفسير المعطيات التجريبية والتنبؤ بها لتشكيل بحث علمي متكامل.

فضلاً عن ذلك سمحت الخوارزميات النظرية البحث عن النهايات الحدية للطاقة بحصر مواقع الحالات الانتقالية على مسار التفاعل، وهذا الأمر يستحيل الحصول عليه تجريبياً.

مما جعل الكيميائي العضوي يتنبأ بالاستقرار النسبي للمتصاوغات isomeres، ويتمكن من حساب خصائص وسائط التفاعل، وتفسير طيف IR و NMR وفهم آليات التفاعل نظرياً.

الهدف من البحث:

إعداد مجموعة جديدة من المحسسات العضوية الخالية من المعادن والتي أساسها ثلاثي فينيل أمين كمانح للإلكترونات والتيوفن والفوران كجسر ناقل للإلكترونات مع تغيير الجزء المستقبل للإلكترونات، والتي سيتم استعمالها في الخلايا الشمسية الصباغية، وإجراء الاختبارات التحليلية والبنوية لها والتحقق من خواصها الطيفية بطرائق تجريبية ونظرية.

- خُصص هذا البحث لإجراء دراسة نظرية لأربعة مركبات عضوية تحوي حلقات أروماتية غير متجانسة تدخل في بنيتها ذرتا الكبريت والأكسجين، بهدف تحديد البنية الفراغية للمركبات الأكثر استقراراً، والتحقق من هويتها بواسطة مطيافيتي تحت الأحمر (IR) وفوق البنفسجي (UV-Vis).

البرامج النظرية المستخدمة:

• برنامج Gaussian 09 الذي يعمل على نظام الشبكات Linux لإجراء الحسابات النظرية.

• برنامج Molden لإراءة الكثافات الجزيئية.

• برنامج Gabedit يقدم واجهة بيانية لبرمجيات أخرى من أجل تحديد بنية الجزيئات.

الحسابات النظرية - الكمومية:

أُجريت جميع الحسابات الواردة في هذا البحث اعتماداً على طريقة نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP [11]، [12] (وهي طريقة هجينة hybrid تابعة functional تنطوي على مزج mixing لتابع ترابط correlation بثلاث معلمات parameter مع ترابط التبادل exchange correlation لهارتري-فوك Hartree-Fock). باستعمال برنامج Gaussian 09 [13]. حيث تم حساب حدود الطاقة الدنيا، وتحديد البنية الفراغية وطبيعة الروابط بين ذرات الكربون وذرات الكبريت والنتروجين والأكسجين لهذه

المركبات، ووصف النتروجين والكبريت والهيدروجين والكاربون بالقاعدة من النوع [6-3116G]. وتم استخدام برنامج Gabedit لنمذجة المركبات المدروسة [14].

نظرية تابعة الكثافة (DFT):

• أساسيات النظرية:

جذبت نظرية تابعة الكثافة اهتمام الباحثين ودخلت حيزاً واسعاً من التطبيق في العديد من المجالات العملية، كونها توفر طريقة جيدة لحساب طاقات الارتباط من كثافات الإلكترون من خلال الحسابات العددية على عدد من الذرات والأيونات الموجبة والجزيئات، حيث تستعيز عن مسألة جسيمات متعددة كمومية Quantum many body physics نبحث فيها عن تابع موجي بمتحولات عديدة بمسألة نبحث فيها عن تابع الكثافة الإلكترونية electron density ويكون التابع الموجي تابعاً لها، لنحصل على طاقة البنية الإلكترونية لهذه المنظومات إضافة لوصفها خصائص الذرات والجزيئات والأجسام الصلبة والجزيئات الحيوية الضخمة [12].

وشكلت هذه النظرية محط اهتمام العديد من الباحثين وخاصة في مجال الكيمياء النظرية، لأنها ساعدت في كتابة طاقة جملة متعددة الإلكترونات وحساب الترابط الإلكتروني الخاص بها [12].

• أهم طرق نظرية تابعة الكثافة:

1. طريقة Kohn - Hohenberg:

قام الباحثان بوضع الأسس الأولى لنظرية تابعة الكثافة الإلكترونية في عام 1964 بسبب محدودية نظرية الحالة الأرضية الإلكترونية، كما برهننا على إمكانية حساب خصائص جملة بواسطة تابعة الكثافة الإلكترونية للجزيء والذي هو تابع فقط لثلاثة متحولات. يلعب تابعي الكثافة الإلكترونية الدور الذي يلعبه التابع الموجي ولكن يصبح زمن الحساب أقل بكثير [15].

2. طريقة Kohn – Sham :

في عام 1965، طوّر الباحثان Kohn و Sham طريقة (Kohn - Hohenberg) وذلك في إمكانية الحصول على آلية لحساب الطاقة (E_0)، والحصول على الكثافة الإلكترونية للجزيء [16].

3. طريقة التابع المويجي B3LYP :

(Becke 3 Parameters Lee-Yang-Parr) وهي الطريقة الأكثر شيوعاً خصوصاً بين عامي 2007-2011 وهي الطريقة المستعملة في هذا البحث، لأن غالبية الأبحاث المنشورة أكدت دقة هذه الطريقة من خلال مقارنتها مع النتائج التجريبية [17]، حيث تعد من أكثر نظريات تابعة الكثافة استعمالاً خصوصاً في مجال المركبات العضوية [17].
اقترح Becke صيغة تحتوي على ثلاث معلمات شبه تجريبية semi empirical parameters مختلفة لتحديد مدى خلط التبادل الدقيق mixing of exact exchange [18]:

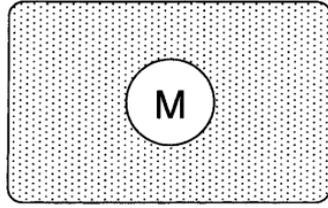
$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{PW91}$$

حيث يحدد المعامل شبه التجريبي a_0 مدى استبدال التبادل الإلكتروني للغاز مع التبادل الدقيق، ويحدد a_X و a_C الاشتمال الأمثل لتصحيح التدرج of gradient-correction للتبادل (B88) والارتباط correlation (PW91) على التوالي. ويتم الحصول على أكثر القيم توافقاً مع القيم المستهدفة عندما تأخذ المعلمات القيم الآتية: $a_c=0.81$, $a_x=0.72$, $a_0=0.20$ [18].

• نماذج الانحلال:

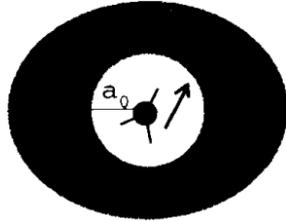
المذيب سائل يستخدم لإذابة المركبات لذلك له أهمية عملية هائلة [19]، خصوصاً في التفاعلات الكيميائية، حيث تتعدد أدواره من إذابة المواد المتفاعلة أو دوره كمادة متفاعلة بحد ذاته أو كحفاز. لذلك تم عمل العديد من المراجع لربط تأثير المذيب بخواصه الفيزيائية،

تضمنت معظمها دالة لثابت العزل للمذيب، كما تم أيضاً استعمال معامل الانكسار في محاولة لربط الانزياحات الطيفية [20]. فكان أحد أهم جوانب الكيمياء الحسابية هو تقييم تأثير المذيب، حيث دُرِس تأثير المذيب من خلال نوعين: الأول يصف جزيئات المذيب الفردية والثاني يعالج المذيب كوسط مستمر. حيث تعتبر نماذج الاستمرارية Continuum models المذيب كوسط استقطاب منتظم مع ثابت عزل كهربائي محدد ومع وضع المادة المذابة في حفرة ذات شكل مناسب في الوسط، كما في الشكل (4) [21]:



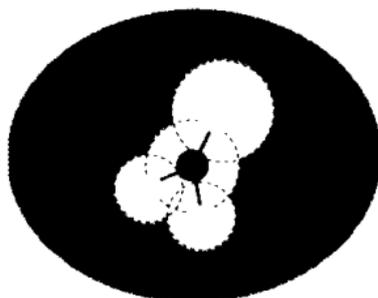
الشكل (4) نموذج الاستمرارية

أبسط النماذج في طرائق مجال التفاعل المتسق ذاتياً Self-Consistent Reaction Field (SCRF)، والتي تنتمي للنوع الثاني (الوسط المستمر)، هو نموذج Onsager والذي يشغل فيه المذاب تجويفاً كروياً ثابتاً نصف قطره a_0 داخل مجال المذيب كما في الشكل (5) [22]:



الشكل (5) نموذج Onsager

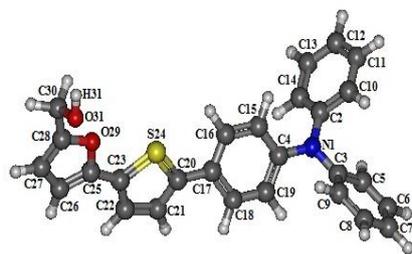
لكن محدودية هذا النموذج والتي تتمثل بملاحظة النظم التي تمتلك عزم قطباني لحظي مساوٍ للصفر لن تُظهر أي تأثير للمذيب وبالتالي فإن الحسابات التي يتم إجراؤها على هذه المذيبات ستعطي نفس نتيجة الطور الغازي، فكان نموذج الاستقطاب المستمر (PCM) ل Tomasi الذي يعرف التجويف على أنه اتحاد لسلسلة من المجالات الذرية المتشابهة. يتم تمثيل تأثير استقطاب سلسلة المذيب عددياً أي يتم حسابه بالتكامل العددي بدلاً من التقريب للصيغة التحليلية المستخدمة في نموذج Onsager كما في الشكل (6) [22]:



الشكل (6) نموذج Tomasi

النتائج:

1- المركب الأول (I):



الشكل (7) البنية الفراغية الأكثر استقراراً للمركب I باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

1-1- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP:

1-1-1- الأبعاد والزوايا:

نبيين في الجدول (1) النتائج النظرية بحسب طريقة تابعة الكثافة DFT/B3LYP

للأبعاد الأساسية الفضلى للمركب I في الحالة الأكثر استقراراً:

الجدول (1) الأبعاد الأساسية الفضلى للمركب I الأكثر استقراراً بحسب DFT/B3LYP.

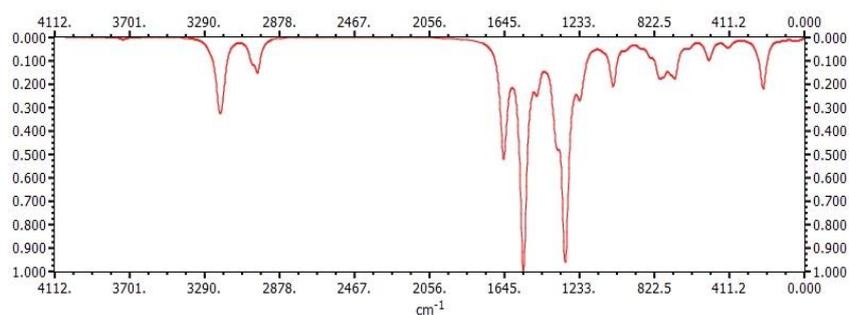
^a الأبعاد بالأنغستروم (Å) ^b الزوايا بالدرجات (°)

119.7	C2-N1-C3	الزوايا	1.422	N1-C2	الأبعاد
120.1	C2-N1-C4		1.422	N1-C3	
120.1	C3-N1-C4		1.417	N1-C4	
92.1	C20-S24-C23		1.464	C17-C20	
107.7	C25-O29-C28		1.756	S24-C20	
140.6	C2-N1-C4-C19	الزوايا السطحية	1.750	S24-C23	
-25.1	C18-C17-C20-S24		1.440	C23-C25	
179.1	C22-C23-C25-O29		1.368	O29-C25	
104.9	C27-C28-C30-O31		1.370	O29-C28	
			1.485	C28-C30	
		1.429	C30-O31		
		0.970	O31-H		

1-1-2- حساب طيف تحت الأحمر IR:

حُسب طيف IR للمركب I باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP كما في الشكل

(8) وسُجّلت عصابات الامتصاص النظرية وتم مقارنتها مع المرجعيات في الجدول (2).



الشكل (8) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب I باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

الجدول (2) تفسير طيف تحت الأحمر وفقاً لمطابقة عصابات الامتصاص في الطيف النظري مع المرجعيات

المرجع	التفسير المرجعي	الدراسة النظرية	الرابطة
--------	-----------------	-----------------	---------

	العدد الموجي المرجعي (cm ⁻¹)		الشدة (KM/mol)	العدد الموجي (cm ⁻¹)	
[23]	3000-3150	امتطاط الرابطة	9.8	3183-3278	C-H (aromatic)
[23]	2850-3000	امتطاط الرابطة	73.6 and 43.1	3001 and 3034	C-H (aliphatic)
[23]	1475 and 1600	امتطاط الروابط العطرية	46.2	1542-1667	C=C (aromatic)
[24]	1250-1360	امتطاط الرابطة	147.8 and 241.6	1308 and 1316	C _{aro} -N
[24]	600-700	امتطاط الرابطة	11.3	741	C _{aro} -S
[24]	900-1250	امتطاط الرابطة في الحلقة العطرية	13.4 and 10.1	984 and 897	C _{aro} -O
[24]	1000-1300	امتطاط الرابطة	57.9	1048	C-O
[24]	3600	امتطاط الرابطة	5.7	3738	O-H

1-2- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP:

قمنا بنمذجة المذيب (ميثانول + ثنائي كلورو الميثان بنسبة 1:1) وحساب طول الموجة الأعظمي λ_{max} فحصلنا على النتائج الآتية:

للأبعاد الأساسية الفضلى للمركب II في الحالة الأكثر استقراراً:

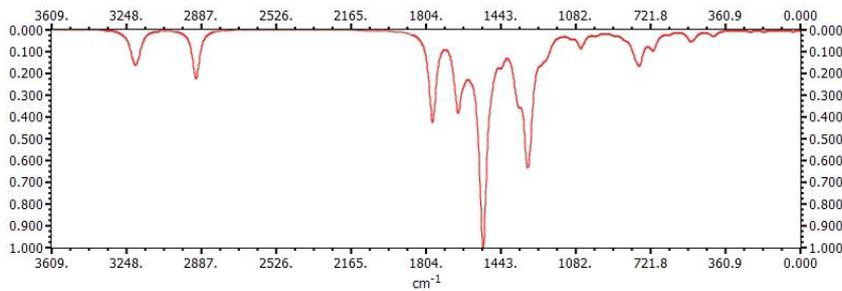
الجدول (3) الأبعاد الأساسية الفضلى للمركب II الأكثر استقراراً بحسب DFT/B3LYP.

^a الأبعاد بالأنغستروم (Å) ^b الزوايا بالدرجات (°)

		الزوايا	الأبعاد	
الزوايا	الزوايا		الأبعاد	الأبعاد
119.2	C2-N1-C3	1.425	N1-C2	
120.4	C2-N1-C4	1.425	N1-C3	
120.4	C3-N1-C4	1.413	N1-C4	
92.0	C20-S24-C23	1.463	C17-C20	
107.6	C25-O29-C28	1.753	S24-C20	
125.6	C28-C30-O31	1.750	S24-C23	
144.9	C2-N1-C4-C19	1.437	C23-C25	
-22.4	C18-C17-C20-S24	1.359	O29-C25	
-178.8	C22-C23-C25-O29	1.372	O29-C28	
0.03	O29-C28-C30-O31	1.450	C28-C30	
		1.220	C30-O31	

2-1-2- حساب طيف تحت الأحمر IR:

حُسب طيف IR للمركب II باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP كما في الشكل (11) وسُجلت عصابات الامتصاص النظرية وتم مقارنتها مع المرجعيات في الجدول (4).



الشكل (11) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب II باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

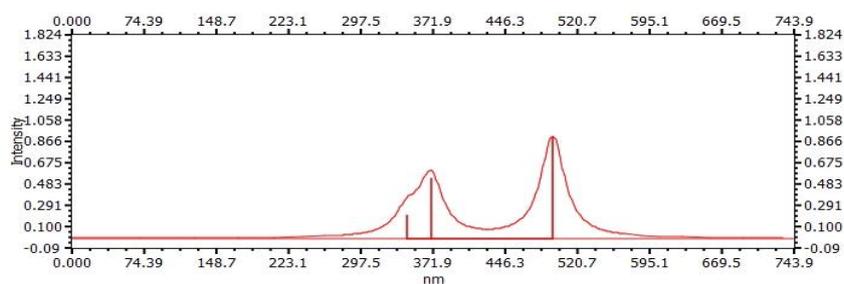
الجدول (4) تفسير طيف تحت الأحمر وفقاً لمطابقة عصابات امتصاص في الطيف النظري مع المرجعيات

المرجع	العدد الموجي المرجعي (cm ⁻¹)	التفسير المرجعي	الدراسة النظرية		الرابطة
			الشدة (KM/mol)	العدد الموجي (cm ⁻¹)	
[23]	3000-3150	امتطاط الرابطة	15.0	3184-3281	C-H (aromatic)

[23]	1475 and 1600	امتطاط الروابط العطرية	45.1	1315-1387	C=C (aromatic)
-	-	-	853.8	1531	C=C (Furan)
[24]	1250-1360	امتطاط الرابطة	145.6	1305	C _{aro} -N
[24]	600-700	امتطاط الرابطة	0.9	644	C _{aro} -S
[24]	900-1250	امتطاط الرابطة في الحلقة العطرية	16.4	989	C _{aro} -O
[23]	2800-2980	امتطاط الرابطة	240.7	2915	C-H (aldehyde)
[24]	1680-1720	امتطاط الرابطة	434.7	1775	C=O

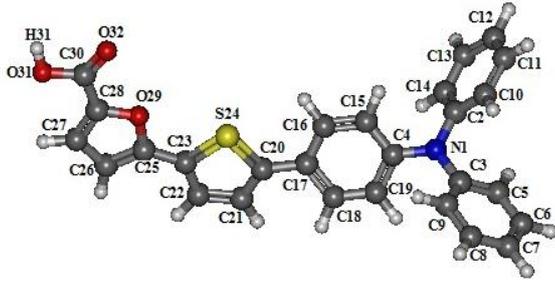
2-2- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP:

قمنا بنمذجة المذيب (ميثانول + ثنائي كلورو الميثان بنسبة 1:1) وحساب طول الموجة الأعظمي λ_{max} فحصلنا على النتائج الآتية:



الشكل (12) طيف الأشعة فوق البنفسجية

3- المركب الثالث (III):



الشكل (13) البنية الفراغية الأكثر استقراراً للمركب III باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

3-1-1- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP:

3-1-1- الأبعاد والزوايا:

نبين في الجدول (5) النتائج النظرية بحسب طريقة تابعة الكثافة DFT/B3LYP للأبعاد الأساسية الفضلى للمركب III في الحالة الأكثر استقراراً:

الجدول (5) الأبعاد الأساسية الفضلى للمركب III الأكثر استقراراً بحسب DFT/B3LYP.

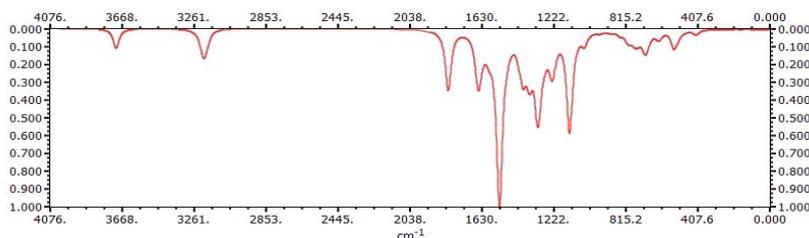
^a الأبعاد بالأنغستروم (Å) ^b الزوايا بالدرجات (°)

119.3	C2-N1-C3	الزوايا	1.424	N1-C2	الأبعاد
120.3	C2-N1-C4		1.424	N1-C3	
120.3	C3-N1-C4		1.414	N1-C4	
91.9	C20-S24-C23	1.463	C17-C20		
107.4	C25-O29-C28	1.753	S24-C20		
144.1	C2-N1-C4-C19	1.749	S24-C23		
-22.3	C18-C17-C20-S24	1.438	C23-C25		
-178.5	C22-C23-C25-O29	1.360	O29-C25		
-179.9	C27-C28-C30-O32	1.369	O29-C28		
		1.458	C28-C30		
		1.363	C30-O31		
		1.214	C30-O32		
		0.975	O31-H		

3-1-2- حساب طيف تحت الأحمر IR:

حُسب طيف IR للمركب III باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP كما في الشكل (14) وسُجلت عصابات الامتصاص النظرية وتم مقارنتها مع المرجعيات في الجدول (6) .

الشكل (14) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب III باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP



الجدول (6) تفسير طيف تحت الأحمر وفقاً لمطابقة عصابات الامتصاص في الطيف النظري مع المرجعيات

المرجع	العدد الموجي المرجعي (cm ⁻¹)	التفسير المرجعي	الدراسة النظرية		الرابطة
			الشدة (KM/mol)	العدد الموجي (cm ⁻¹)	
[23]	3000-3150	امتطاط الرابطة	21.0	3184-3290	C-H (aromatic)
[23]	1475 and 1600	امتطاط الروابط العطرية	88.9	1606-1667	C=C (aromatic)
-	-	-	861.2	1532	C=C (Furan)
[24]	1250-1360	امتطاط الرابطة	148.1 and 293.5	1305 and 1320	Caro-N
[24]	600-700	امتطاط الرابطة	6.1 and 13.4	740 and 682	Caro-S
[24]	900-1250	امتطاط الرابطة في الحلقة العطرية	4.7 and 9.2	974 and 897	Caro-O
[23]	1700-1760	امتطاط الرابطة	358.3	1824	C=O
[25]	1395-1440	امتطاط الرابطة	205.3	1400	C-O
[25]	3500-3550	امتطاط الرابطة	118.4	3705	O-H

3-2- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP:

قمنا بنمذجة المذيب (ميثانول + ثنائي كلورو الميثان بنسبة 1:1) وحساب طول الموجة الأعظمي λ_{max} فحصلنا على النتائج الآتية:

للأبعاد الأساسية الفضلى للمركب IV في الحالة الأكثر استقراراً:

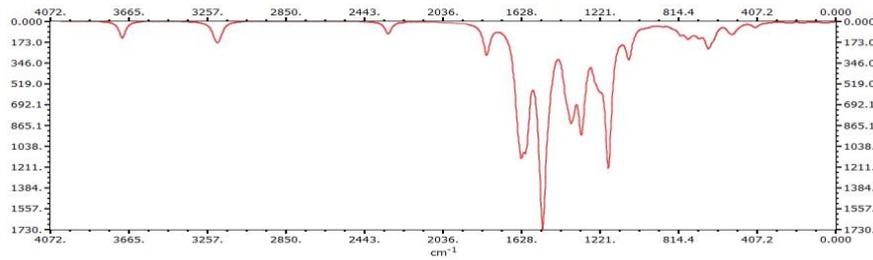
الجدول (7) الأبعاد الأساسية الفضلى للمركب IV الأكثر استقراراً بحسب DFT/B3LYP.

^a الأبعاد بالأنغستروم (Å) ^b الزوايا بالدرجات (°)

119.1	C2-N1-C3	الزوايا	1.425	N1-C2	الأبعاد
120.5	C2-N1-C4		1.425	N1-C3	
120.4	C3-N1-C4		1.411	N1-C4	
92.0	C20-S24-C23		1.461	C17-C20	
108.0	C25-O29-C28		1.754	S24-C20	
117.7	C30-C31-C32		1.751	S24-C23	
122.5	C30-C31-C33		1.432	C23-C25	
124.8	C31-C32-O34		1.356	O29-C25	
145.0	C2-N1-C4-C19	الزوايا السطحية	1.385	O29-C28	
-20.0	C18-C17-C20-S24		1.414	C28-C30	
178.8	C22-C23-C25-O29		1.372	C30-C31	
0.04	C28-C30-C31-C33		1.166	C33-N36	
			1.216	C32-O34	
			1.354	C32-O35	
			0.975	O35-H	

4-1-2- حساب طيف تحت الأحمر IR:

حُسب طيف IR للمركب IV باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP كما في الشكل (17) وسُجلت عصابات الامتصاص النظرية وتم مقارنتها مع المرجعيات في الجدول (8).



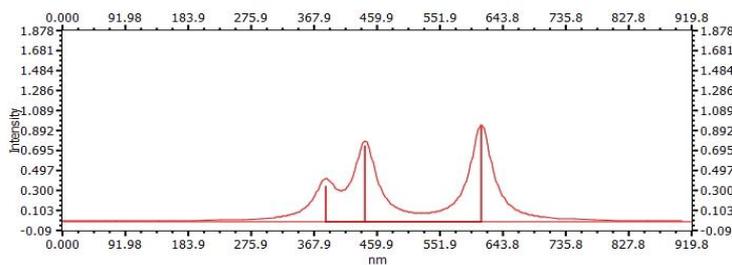
الشكل (17) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب IV باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP

الجدول (8) تفسير طيف تحت الأحمر وفقاً لمطابقة عصابات الامتصاص في الطيف النظري مع المرجعيات

المرجع	العدد الموجي المرجعي (cm ⁻¹)	التفسير المرجعي	الدراسة النظرية		الرابطة
			الشدة (KM/mol)	العدد الموجي (cm ⁻¹)	
[23]	3000-3150	امتطاط الرابطة	39.2	3220-3185	C-H (aromatic)
[23]	1475 and 1600	امتطاط الروابط العطرية	30.3	1637-1667	C=C (aromatic)
-	-	-	1443.3	1521	C=C (Furan)
[24]	1250-1360	امتطاط الرابطة	143.4	1304	C _{ar} -N
[24]	600-700	امتطاط الرابطة	13.0	644	C _{ar} -S
[24]	900-1250	امتطاط الرابطة في الحلقة العطرية	10.4	991	C _{ar} -O
[23]	1700-1760	امتطاط الرابطة	248.7	1812	C=O
[25]	1395-1440	امتطاط الرابطة	284.2	1403	C-O
[25]	3500-3550	امتطاط الرابطة	139.2	3702	O-H
[23]	2240-2260	امتطاط الرابطة	101.5	2323	C≡N

4-2- النتائج النظرية حسب نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP:

قمنا بنمذجة المذيب (ميثانول + ثنائي كلورو الميثان بنسبة 1:1) وحساب طول الموجة الأعظمي λ_{max} فحصلنا على النتائج الآتية:



الشكل (18) طيف الأشعة فوق البنفسجية

المناقشة:

بيّنت النتائج النظرية في الحالة الأكثر استقراراً للمركبات المدروسة أطوال الروابط بين الذرات، ففي المركب الأول - الشكل (7) والجدول (1) - كانت أطوال الروابط (N1-C2, N1-C3, N1-C4) من مرتبة طول الرابطة (C_{ar}-N) والتي تساوي (1.426 Å) [26]، كما أن طول الرابطة (S24-C23) أقل من طول الرابطة (S24-C20) كون كون كهرسلبية ذرة الكربون C23 أكبر من كهرسلبية C20 لأنها مرتبطة بالفوران Furan، كما أن طول الروابط من مرتبة طول الرابطة (C_{ar}-S) والتي تساوي (1.751 Å) [26]، في حين يتقارب طولاً الرابطين (O29-C25, O29-C28) حيث كانا (1.370 Å, 1.368 Å) على الترتيب وهما قيمتان أقل من المرجعيات والتي تساوي (1.384 Å) ويعزى هذا التناقص في طول الرابطة إلى وجودها في حلقة في حين وردت في المرجعيات في سلسلة مفتوحة [26]، وكان طول الرابطة (C28-C30) مساوياً (1.485 Å) لأن تهجين ذرة الكربون (C28) من النوع SP² وتهجين ذرة الكربون (C30) من النوع SP³، كما تتوافق قيمة طول الرابطة (C30-O31) مع المرجعيات والتي تساوي (1.426 Å) [26]. أما بالنسبة للزوايا (C2-N1-C3, C2-N1-C4, C3-N1-C4) ذات القيم (120.1°, 120.1°, 119.7°) على الترتيب، فهي أكبر من قيمة الزاوية المرجعية لذرة النتروجين ذات التهجين SP³ وذلك بسبب تدافع حلقات البنزن ذات

الحجم الفراغي الكبير، في حين نلاحظ صغر الزاوية (C20-S24-C23) والتي تكاد تكون قائمة على الرغم من ارتباط الكبريت برابطتين مضاعفتين ويعزى ذلك إلى وجود ذرة الكبريت في حلقة حيث تخضع ذرة الكبريت لإجهاد يجبرها على تشكيل زاوية صغيرة نسبياً. تدل قيمة الزاوية السطحية (C2-N1-C4-C19) في بنية ثلاثي فينيل أمين والتي تساوي (140.6°) على عدم وقوع حلقات البنزن في نفس المستوي وذات الأمر بالنسبة لحلقة البنزن المرتبطة بحلقة التيوفن فهما لا تقعان في المستوي ذاته اعتماداً على قيمة الزاوية السطحية (C18-C17-C20-S24) والتي تساوي (-25.1°) علماً أن القيمة السالبة تدل على جهة الدوران، أما قيمة الزاوية السطحية (C22-C23-C25-O29) والتي تساوي (179.1°) فهي تدل على وجود حلقتي التيوفن والفوران في نفس المستوي، في حين تدل قيمة الزاوية السطحية (C27-C28-C30-O31) والتي تساوي (104.9°) على عدم وقوع أكسجين الغول في نفس مستوى حلقة الفوران.

وفي المركب الثاني - الشكل (10) والجدول (3) - كان طول الرابطة (C28-C30) والذي يساوي (1.450 \AA) أقل من طول نظيرتها في المركب الأول كون تهجين ذرتي الكربون في هذا المركب من النوع sp^2 ، وذات الأمر فإن طول الرابطة (C30-O31) ذو القيمة (1.220 \AA) أقل من طول نظيرتها في المركب الأول لأنها رابطة مضاعفة في المركب الثاني أما في المركب الأول فكانت رابطة أحادية. إن التهجين من النوع sp^2 لذرة الكربون C30 يتسبب في كون قياس الزاوية (C28-C30-O31) يساوي (125.6°)، كما يؤدي إلى وقوع زمرة الكربونيل في نفس مستوى حلقة الفوران وهذا ما تظهره النتائج النظرية اعتماداً على قيمة الزاوية السطحية (O29-C28-C30-O31) والتي تساوي (0.03°).

أما المركب الثالث - الشكل (13) والجدول (5) - فإن طول الرابطة (C28-C30) والذي يساوي (1.458 Å) يكاد يماثل طول نظيرتها في المركب الثاني كون لهما نفس التهجين، وكذلك الأمر فإن طول الرابطة (C30-O32) ذو القيمة (1.214 Å) قريب جداً من طول الرابطة (C30-O31) في المركب الثاني لأنهما عبارة عن رابطتين مضاعفتين في كلا المركبين، أما طول الرابطة (C30-O31) ذو القيمة (1.363 Å) فهو أصغر من طول الرابطة (C30-O31) في المركب الأول على الرغم من كون كلا الرابطتين أحادية إلا أن تهجين ذرة الكربون C30 في المركب الثالث من النوع SP^2 هو الذي يؤدي إلى تناقص طول الرابطة. في حين تشير قيمة الزاوية السطحية (C27-C28-C30-O32) والتي تساوي (-179.9°) إلى وقوع زمرة الكربوكسيل في نفس مستوى حلقة الفوران.

وأخيراً في المركب الرابع - الشكل (16) والجدول (7) - كان قياس طول الرابطة (C30-C31) يساوي (1.372 Å) وهي قيمة متوسطة بين قياس الرابطة الأحادية والرابطة الثنائية ويشير ذلك إلى إمكانية انتقال الإلكترونات ووجود حالات طينية، أما قياس طول الرابطة (C33-N36) فكان يساوي (1.166 Å) وهي قيمة أقل من المرجعيات بقليل مما يوحي بإمكانية انتقال الإلكترونات وتشكيل حالات طينية. لوحظ أن الزوايا (C30-C31-C32, C30-C31-C33, C31-C32-O34) تملك القيم (117.7° , 122.5° , 124.8°) على الترتيب وهذا يتوافق مع كون تهجين الذرتين (C31, C32) من النوع SP^2 . كما تشير قيم الزوايا السطحية بين الحلقات غير المتجانسة (C22-C23-C25-O29, C28-C30-C31-C33, C28-C30-C31-C32) ذات القيم (178.8° , 0.04° , -180.0°) إلى وقوع حلقة التيوفن وحلقة الفوران وزمرة النترييل في نفس المستوي.

نلاحظ من خلال دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء وجود تطابق كبير بين النتائج النظرية التي حصلنا عليها وقيم الامتصاص في المرجعيات، كما أن قيمة التغير النسبي المُفسَّر كامتطاط وفق برنامج Gabedit قد تبلغ قيمةً صغيرةً من رتبة 1 % .

لوحظ أن ما يميز المركب الأول - الشكل (8) والجدول (2) - هو وجود عصابة الامتصاص O-H عند العدد الموجي 3738 cm^{-1} ، وعصابة الامتصاص C-O عند العدد الموجي 1048 cm^{-1} واللذان تتوافقان مع وجود الزمرة الهيدروكسيلية، كما أن ظهور عصابتي امتصاص عند 3001 cm^{-1} و 3034 cm^{-1} تشيران إلى وجود الرابطة C-H الأليفاتية.

أما المركب الثاني - الشكل (11) والجدول (4) - فتميز بوجود عصابة الكربونيل الأعلى شدةً عند العدد الموجي 1775 cm^{-1} ، إضافة إلى ظهور عصابة امتصاص C-H الألهيدية عند العدد الموجي 2915 cm^{-1} والتي تؤكد أن زمرة الكربونيل ألهيدية.

وتميز المركب الثالث - الشكل (14) والجدول (6) - بوجود ثلاث عصابات امتصاص لزمرة الكربونيل و C-O و O-H عند الأعداد الموجية 1824 cm^{-1} و 1400 cm^{-1} و 3705 cm^{-1} على الترتيب والتي تفسر الزمرة الكربوكسيلية الموجودة في المركب.

أما المركب الرابع - الشكل (17) والجدول (8) - فتميز بوجود ثلاث عصابات امتصاص وهي C=O و C-O و O-H عند الأعداد الموجية 1812 cm^{-1} و 1403 cm^{-1} و 3702 cm^{-1} على الترتيب والتي تشير للزمرة الكربوكسيلية، إضافة إلى ظهور عصابة امتصاص النتريل عند العدد الموجي 2323 cm^{-1} .

إضافةً لذلك تتبين كفاءة الدراسة النظرية في معرفة مواقع امتصاص الروابط المجهولة في المرجعيات وتحديد نوعها، حيث نلاحظ عصابة امتصاص شديدة عند العدد الموجي 1531 cm^{-1} في المركب الثاني، وعند العدد الموجي 1532 cm^{-1} في المركب الثالث، وعند العدد

الموجي 1521 cm^{-1} في المركب الرابع. حيث تبين أن جميع هذه العصابات تعود إلى الانحناء المتناظر للرابطة $\text{C}_{\text{aro}}\text{-O-C}_{\text{aro}}$ في حلقة الفوران. كما أظهرت الأشكال (9) و(12) و(15) و(18) الأطوال الموجية الأعظمية للمركبات المدروسة والتي نبيئها في الجدول (9):

الجدول (9) الأطوال الموجية الأعظمية للمركبات المدروسة

المركب الأول	المركب الثاني	المركب الثالث	المركب الرابع	
423 nm	494 nm	470 nm	611 nm	$\lambda_{\text{max}1}$
339 nm	369 nm	355 nm	441 nm	$\lambda_{\text{max}2}$
-	344 nm	332 nm	383 nm	$\lambda_{\text{max}3}$

أي أن جميع المركبات أنفة الذكر لها امتصاص أعظمي واحد على الأقل في المجال المرئي (400-800) nm، ونستطيع القول بشكل ابتدائي أن جميع هذه المركبات ملونة. كما أن المركب الرابع يعد أفضل هذه المحسسات من الناحية الطاقية كونه يملك أعلى طول موجة والذي يساوي 611 nm أي أقل قيمة للفجوة الطاقية، بالإضافة إلى امتلاكه أكبر جزء مستوٍ مقارنة مع باقي المركبات المدروسة.

الخلاصة:

قمنا في هذا البحث بدراسة بنيوية وطيفية بواسطة نظرية تابعة الكثافة DFT/B3LYP لبعض المحسسات العضوية، حيث كانت نظرية تابعة الكثافة المختارة أداة دقيقة وفعالة لدراسة بنية المركبات المطلوبة والمراد توصيفها طيفياً، إضافةً لكونها طريقة داعمة للأبحاث التجريبية العلمية بتكلفة اقتصادية تكاد أن تذكر وبزمن قصير نسبياً وجهد أقل. تساعد النتائج النظرية حول الأبعاد الأساسية الفضلى في التنبؤ بالشكل الفراغي للمركبات المدروسة، حيث نجد أن المركب الرابع يتميز ببنية مستوية من التيوفن إلى الفوران فالزمرة الكربوكسيلية ومجموعة النتريل، وهذا ما يمكننا من التنبؤ بقدرة هذه المحسسات على الامتزاز وثباتها الكيميائي.

أشارت النتائج النظرية إلى إمكانية معرفة ما يميز كل من هذه المركبات الأنفة الذكر من خلال بصمة الإصبع التي يتركها كل مركب في الحالة الأكثر استقراراً في طيف تحت الأحمر الخاص به، وتبين مدى التطابق الكبير لدى مقارنة قيم الامتصاص النظرية مع قيم الامتصاص العائدة للمرجعيات، إضافة إلى القدرة على التحديد الدقيق لنوع الاهتزاز الذي يحدث.

واستطاعت الدراسة النظرية حساب الأطوال الموجية الأعظمية λ_{max} الخاصة بكل مركب من خلال توصيفها لأطياف فوق البنفسجي، والتنبؤ بألوان المركبات المراد تحضيرها بشكل أولي.

وبناءً على هذه النتائج النظرية نستطيع القول بأن هذه المركبات المدروسة مستقرة وقابلة للاصطناع مخبرياً.

المراجع:

- [1] K. D. Seo, M. J. Lee, H. M. Song, H. S. Kang, and H. K. Kim, "Novel D- π -A system based on zinc porphyrin dyes for dye-sensitized solar cells: Synthesis, electrochemical, and photovoltaic properties," *Dye. Pigment.*, vol. 94, no. 1, pp. 143–149, 2012, doi: 10.1016/j.dyepig.2011.12.006.
- [2] Z. Yang, D. Wang, X. Bai, C. Shao, and D. Cao, "Designing triphenylamine derivative dyes for highly effective dye-sensitized solar cells with near-infrared light harvesting up to 1100 nm," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 89, pp. 48750–48757, 2014, doi: 10.1039/c4ra09444a.
- [3] C. C. Chiu, Y. C. Sheng, W. J. Lin, R. Juwita, C. J. Tan, and H. H. Gavin Tsai, "Effects of internal electron-withdrawing moieties in D-A- π -A organic sensitizers on photophysical properties for DSSCs: A computational study," *ACS Omega*, vol. 3, no. 1, pp. 433–445, 2018, doi: 10.1021/acsomega.7b01589.
- [4] D. Wöhrle and D. Meissner, "Organic solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 129–138, 1991.
- [5] N. Prachumrak *et al.*, "Improvement of D- π -A organic dye-based dye-sensitized solar cell performance by simple triphenylamine donor substitutions on the π -linker of the dye," *Mater. Chem. Front.*, vol. 1, no. 6, pp. 1059–1072, 2017, doi: 10.1039/c6qm00271d.
- [6] Y. K. Eom *et al.*, "Thieno[3,2-b][1]benzothiophene Derivative as a New π -Bridge Unit in D- π -A Structural Organic Sensitizers with over 10.47% Efficiency for Dye-Sensitized Solar Cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 15, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500300.
- [7] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," pp. 6595–6663, 2010.

- [8] X. Xie, Z.-H. Liu, F.-Q. Bai, and H.-X. Zhang, "Performance regulation of thieno [3, 2-b] benzothiophene π -spacer-based D- π -A organic dyes for dye-sensitized solar cell applications: insights from computational study," *Front. Chem.*, vol. 6, p. 676, 2019.
- [9] X. Liu *et al.*, "Novel D-D- π -A organic dyes based on triphenylamine and indole-derivatives for high performance dye-sensitized solar cells," *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 400–406, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.106.
- [10] L. L. Estrella, S. H. Lee, and D. H. Kim, "New semi-rigid triphenylamine donor moiety for D- π -A sensitizer: Theoretical and experimental investigations for DSSCs," *Dye. Pigment.*, vol. 165, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.02.002.
- [11] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.
- [12] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, 1988.
- [13] "M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09

(Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009)”. .

- [14] A. Allouche, “Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares,” *J. Comput. Chem.*, vol. 32, pp. 174–182, 2012, doi: 10.1002/jcc.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [16] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.
- [17] E. G. Lewars, *Computational chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics: Third Edition 2016*. 2016.
- [18] K. Raghavachari, “Perspective on ‘Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,’” *Theor. Chem. Acc.*, vol. 103, no. 3–4, pp. 361–363, 2000, doi: 10.1007/s002149900065.
- [19] M. Loudon and J. Parise, “Introduction to alkyl halides, alcohols, ethers, thios, and sulfide,” in *Organic Chemistry*, 2015, pp. 339–346.
- [20] S. Brownstein, “The effect of solvents upon equilibria, spectra, and reaction rates,” *Can. J. Chem.*, vol. 38, no. 9, pp. 1590–1596, 1960.
- [21] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, Second. John wiley & sons, 2007.
- [22] J. B. Foresman and E. Frisch, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Second. 1996.
- [23] S. Kumar, “Spectroscopy of Organic Compounds,” in *Organic Chemistry*, 2006, pp. 1–36.

- [24] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [25] B. D. Mistry, *A handbook of spectroscopic data*. 2009.
- [26] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, and R. Taylor, "Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 12, pp. 1–19, 1987, doi: 10.1039/P298700000S1.