

Zygmunt Stoczewski  
Politechnika Wrocławska  
Wydział Chemiczny  
Katedra Chemii Fizycznej i Kwantowej

## **Modelowanie właściwości barwników i procesów elektronowych w kompleksach fotouczulacz-półprzewodnik na przykładzie wybranych antocyjanidyn i pochodnych tetrahydrochinoliny pod kątem ich wykorzystania w ogniwach typu DSSC**

Pozyskiwanie energii z odnawialnych źródeł jest ważnym zagadnieniem, z jakimi współcześnie zmagają się środowiska naukowe i techniczne. Jednym z proponowanych rozwiązań niniejszego problemu jest konwersja energii słonecznej na prąd elektryczny za pomocą ogniw fotowoltaicznych uczulanych barwnikiem (ang. *dye-sensitized solar cells*, DSSC) stanowiących alternatywę dla technologii opartych na krzemie. Celem wykonanej pracy jest ocena przydatności związków pochodzenia naturalnego, pelargonidyny, cyjanidyny, delfinidyny oraz tricetynidyny, jako komponentów ogniw DSSC. Modelowanie metodami teoretycznymi dotyczyło właściwości strukturalnych, termodynamicznych, spektroskopowych, a w szczególności procesu przeniesienia elektronu z barwnika do półprzewodnika, zachodzącego na skutek absorpcji światła oraz określenie czynników wpływających na jego przebieg. Korzystając z otrzymanych rezultatów podjęto próbę symulacji charakterystyki prądowo-napięciowej proponowanych ogniw. Obliczenia kwantowo-chemiczne wykonano w ramach formalizmów teorii funkcjonałów gęstości oraz zależnej od czasu teorii funkcjonału gęstości. Jako reprezentantów rozważanych barwników wybrano ich kationy flawyliowe. Modelowanie procesów absorpcji i fluorescencji wykazało, iż najlepszą antocyjanidyną dla zastosowań w ogniwach DSSC jest cyjanidyna. Parametry potencjalnego ogniwa uzyskane za pomocą symulacji charakterystyki prądowo-napięciowej były zauważalnie większe niż wartości prezentowane w literaturze. Badania przeniesienia ładunku między fotouczulaczem a półprzewodnikiem wykonano, reprezentując układ za pomocą kompleksów kationów z klastrami  $(\text{TiO}_2)_{18} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  oraz  $(\text{TiO}_2)_{20} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ . Analiza uzyskanych widm absorpcyjnych oraz reprezentacji graficznych orbitali molekularnych poszczególnych układów wykazała niezdatność związków flawyliowych jako fotouczulaczy w ogniwach DSSC, co jest niezgodne z obserwacjami eksperymentalnymi. Zatem, w celu sprawdzenia wiarygodności przyjętego modelu teoretycznego wykonano modelowanie dla szeregu barwników tetrahydrochinolinowych, stanowiących grupę znanych fotouczulaczy. Na podstawie uzyskanych rezultatów stwierdzono iż model teoretyczny odtwarza poprawną tendencję zmian właściwości spektroskopowych barwników wraz ze zwiększaniem się długości ich mostków separacyjnych. Jednakże zauważono, iż niezależnie od reprezentacji kryształu  $\text{TiO}_2$  oraz rodzaju fotouczulacza, na skutek formowania się ich kompleksu, energie orbitalne orbitali frontalnych barwnika zawsze plasują się w przerwie energetycznej klastra. Świadczy to, iż model sformułowany w oparciu o względne położenie orbitali HOMO i LUMO kompleksów jest nieadekwatny dla badanego procesu. Należy zatem zachowywać szczególną ostrożność przy analizie wartości energii orbitalnych.