



Politechnika Wroclawska

Dziedzina: nauki ścisłe i przyrodnicze

Dyscyplina: nauki chemiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

**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**

mgr inż. Zygmunt Stoczewski

Praca powstała pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Szczepana Roszaka

Słowa kluczowe: *ogniwa słoneczne uczulane
barwnikiem, DSSC, fotouczulacze naturalne,
antocyjaniny i antocyjanidyny, barwniki
tetrahydrochinolinowe, metody TD-DFT,
modelowanie procesów absorpcji
i fluorescencji*

Wrocław 2024

Autor składa gorące podziękowania nauczycielom i mistrzom oraz wszystkim okazującym pomoc i wsparcie, a w szczególności:

- kochanym rodzicom Agnieszce i Norbertowi
- prof. dr hab. inż. Szczepanowi Roszakowi
- dr hab. inż. Robertowi Górze
- prof. dr hab. inż. Pawłowi Pohłowi
- dr inż. Annie Leśniewicz
- prof. dr hab. inż. Wojciechowi Bartkowiakowi
- doc. dr Krzysztofowi Rohlederowi
- dr inż. Elżbiecie Zienkiewicz
- dr hab. inż. Dominice Wawrzyńczyk
- prof. dr hab. Rafałowi Latajce
- pani Ewie Kawińskiej
- pani Jolancie Schabikowskiej
- pani Lucynie Czachor

Szczególne podziękowania należą się Wrocławskiemu Centrum Sieciowo-Superkomputerowemu za udostępnienie czasu obliczeniowego na superkomputerach *Bem* i *Bem 2*.

... the more accurate the calculations became, the more the concepts tended to vanish into thin air.

Robert S. Mulliken

Struktury matematyczne, z których zbudowane są modele fizyczne, bardzo często „dopasowują się” do ukrytej dla nas struktury świata. Fakt ten możemy poznać po tym, że z tego rodzaju struktur matematycznych jesteśmy w stanie wydedukować wnioski, które potem można sprawdzić doświadczalnie. Jeżeli eksperyment je potwierdzi, to mamy prawo wnosić, że matematyczna struktura modelu jest jakoś podobna do struktury badanego aspektu świata.

ks. prof. Michał Heller

mojej najdroższej rodzinie

Spis treści

1. Wstęp	13
1.1. Energia słoneczna	13
1.2. Efekt fotowoltaiczny	14
1.3. Rodzaje ogniw słonecznych	15
1.4. Ogniwia uczulane barwnikiem	21
1.4.1. Ogólny opis działania DSSC i jego budowa	22
1.4.2. Komponenty składające się na DSSC	23
1.4.3. Procesy zachodzące w DSSC	29
1.5. Antocyjaniny i antocyjanidyny jako fotouczulacze w DSSC	33
1.6. Metody DFT i TD-DFT	45
1.6.1. Formalizm DFT	46
1.6.2. Formalizm TD-DFT	49
1.6.3. Formalizm LR TD-DFT	51
1.6.4. Równoważność gęstości i funkcji falowej w metodach przybliżonych	54
1.6.5. Uwagi, problemy i przykłady	54
1.7. Uwzględnianie efektów rozpuszczalnikowych	61
1.7.1. Modele PCM	61
1.7.2. Efekty rozpuszczalnikowe przy modelowaniu absorpcji oraz fluorescencji	63
2. Cel pracy	65
3. Metodyka pracy	66
4. Właściwości strukturalne, spektroskopowe oraz termodynamiczne kationów antocyjanidyn i ich kompleksów z kryształami TiO ₂	67

4.1. Właściwości kationów flawyliowych	68
4.1.1. Struktury kationów w elektronowych stanach podstawowym i wzbudzonym	68
4.1.2. Orbitale frontalne	72
4.1.3. Charakterystyka stabilności kationów	75
4.1.4. Widma absorpcyjne	76
4.1.5. Modelowanie fluorescencji	82
4.1.6. Termodynamika procesów iniekcji i regeneracji	84
4.1.7. Modelowanie charakterystyki prądowo-napięciowej potencjalnych ogniw	86
4.2. Kompleksy kation-półprzewodnik – fizysozpcja barwnika w fazie gazowej	90
4.2.1. Kompleksy kation-anataz	91
4.2.2. Kompleksy kation-rutyl	105
4.3. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w fazie gazowej	115
4.3.1. Kompleksy kation-anataz	116
4.3.2. Kompleksy kation-rutyl	125
4.4. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemiorpcja barwnika w środowisku wodnym	135
4.4.1. Kompleksy kation-anataz	135
4.4.2. Kompleksy kation-rutyl	142
4.5. Wpływ różnych rozpuszczalników na właściwości kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązanem chemicznym	152
4.5.1. Właściwości energetyczne orbitali frontalnych	153
4.5.2. Widma absorpcyjne	154
4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązanem chemicznym	157
4.6.1. Kompleks cyjanidyna-anataz – adsorpcja barwnika na płaszczyźnie (1 0 1) kryształu	157

4.6.2. Wpływ oddziaływania między kationami cyjanidyny na właściwości kompleksu	161
4.6.3. Uwzględnienie grupy cukrowej – kompleks chryzantemina-anataz	165
4.6.4. Kompleksy zasady chinoidowej z klastrem anatazu	170
4.6.5. Wpływ chelatowania na właściwości kompleksu	179
4.7. Wpływ funkcyjności korelacyjno-wymiennego na rezultaty obliczeń	
kwantowo-chemicznych	184
4.7.1. Właściwości energetyczne orbitali frontalnych	184
4.7.2. Widma absorpcyjne	185
5. Właściwości strukturalne oraz spektroskopowe wybranych barwników	
tetrahydrochinolinowych	193
5.1. Właściwości strukturalne	195
5.2. Gęstość stanów elektronowych	197
5.3. Orbitale frontalne i momenty dipolowe	198
5.4. Właściwości spektroskopowe	203
6. Podsumowanie	210
6.1. Wykonana praca badawcza	210
6.2. Dalsze perspektywy	213
Bibliografia	215
Suplement	230

Rozdział 1

Wstęp

1.1. O energii słonecznej

Pozyskiwanie energii z odnawialnych źródeł jest jednym z głównych zagadnień, z jakimi współcześnie zmagają się środowiska naukowe i techniczne. W 2022 roku światowa konsumpcja energii wyniosła około 179 TWh [1], podczas gdy w roku 2060 może ona przekroczyć nawet $2,46 \cdot 10^5$ TWh [2]. Jednym z potencjalnych rozwiązań niniejszego problemu jest wykorzystanie energii słonecznej. Szacuje się, iż moc promieniowania, jaka dochodzi do Ziemi, wynosi $1,7 \cdot 10^5$ TW [3]. Rocznie, do naszej planety dociera energia rzędu 10^9 TWh [4]. Umiejętne jej zebranie oraz zmagazynowanie z powodzeniem mogłoby zaspokoić światowe potrzeby. Widmo promieniowania słonecznego przybliża się zwykle za pomocą rozkładu ciała doskonale czarnego w temperaturze 5760 K [5]. Należy zaznaczyć, iż pewne zakresy długości fali są pochłaniane przez gazy występujące w atmosferze. Promieniowanie UV jest absorbowane przez cząsteczki ozonu, podczas gdy woda uszczupla zakres podczerwieni, pochłaniając fale o długościach 900, 1100 oraz 1400 nm. Z kolei dwutlenek węgla odpowiada za luki w widmie przy 1800 i 2600 nm. Należy również podkreślić, iż część promieniowania odbija się już od górnej warstwy atmosfery, nie docierając do powierzchni naszej planety [6]. Pozostała ilość przedostaje się, bezpośrednio uderzając w Ziemię, bądź w formie światła rozproszonego. Natężenie padającego promieniowania nie jest wartością stałą. Zmienia się ono zależnie od odległości pomiędzy Ziemią i Słońcem. W lipcu, kiedy odcinek ten jest najdłuższy, wartość natężenia wynosi $1,330 \text{ kW/m}^2$, podczas gdy w styczniu osiąga nawet $1,420 \text{ kW/m}^2$ (odległość jest wówczas najkrótsza) [7]. Zwykle tę wielkość uśrednia się, przyjmując natężenie równe $1,367 \pm 0,007 \text{ W/m}^2$ [8]. Jest to tzw. stała słoneczna I_0 . Natężenie, poza odległością Ziemi od Słońca, zależy również od całego szeregu lokalnych uwarunkowań, m.in. grubości atmosfery, położenia geograficznego, ukształtowania terenu, kąta padania, warunków meteorologicznych itd. W celu standaryzacji wprowadzono wielkość wiążącą widmo słoneczne z jego drogą optyczną przez atmosferę – współczynnik optycznej masy powietrza AM (ang. *air mass*) [5], który możemy wyrazić następująco:

$$AM = \frac{L}{D} = \frac{1}{\cos \alpha} \quad (1.1)$$

gdzie L odpowiada długości drogi promieniowania uderzającego bezpośrednio w powierzchnię Ziemi; D to grubość atmosfery; natomiast α odnosi się do kąta padania. Zazwyczaj, w ramach pracy badawczej stosuje się widmo o współczynniku $AM1,5$ ($\alpha = 48,2^\circ$ względem zenitu) [6]. Średnia moc promieniowania wynosi wówczas 1 kW/m^2 .

1.2. Efekt fotowoltaiczny

Jedną z możliwości wykorzystania energii słonecznej jest jej konwersja na prąd elektryczny. Umożliwia to zjawisko fotowoltaiczne, zaobserwowane po raz pierwszy w 1839 roku przez Alexandre-Edmonda Becquerela [6, 9]. W wyniku oświetlenia granicy dwóch faz, na przykład złącza półprzewodników, styku metal-półprzewodnik bądź metal-elektrolit, dochodzi do powstania różnicy potencjałów. Kiedy do takiego układu przyłączymy zewnętrzny obwód, zaobserwujemy przepływ prądu elektrycznego. Zjawisko fotowoltaiczne jest ściśle powiązane z efektem fotoelektrycznym, odkrytym przez Heinricha Hertza w 1887 roku [10], polegającym na wybijaniu elektronów z powierzchni metalu w wyniku jego oświetlenia. Podstawy teoretyczne fenomenu zaprezentował w 1905 roku Albert Einstein [11]. Problemem obydwu zjawisk jest stawiany przez nie wymóg minimalnej częstotliwości promieniowania, koniecznej do zaobserwowania tych efektów. Stanowi to zaprzeczenie teorii opartych na fizyce klasycznej, według których każda długość fali powinna być wystarczająca przy odpowiednim czasie naświetlenia. Okazuje się, że zmiany energii układu nie następują w sposób ciągły, a mają charakter dyskretny. Einstein wysunął hipotezę (podjętą wcześniej przez Newtona), iż fala elektromagnetyczna może zachowywać się niczym strumień cząstek, nazwanych później fotonami. Elektron ulega wzbudzeniu w wyniku zderzenia z fotonem o energii równej co najmniej przerwie między poszczególnymi poziomami układu lub, w przypadku wybicia z materiału, potencjałowi jonizacyjnemu.

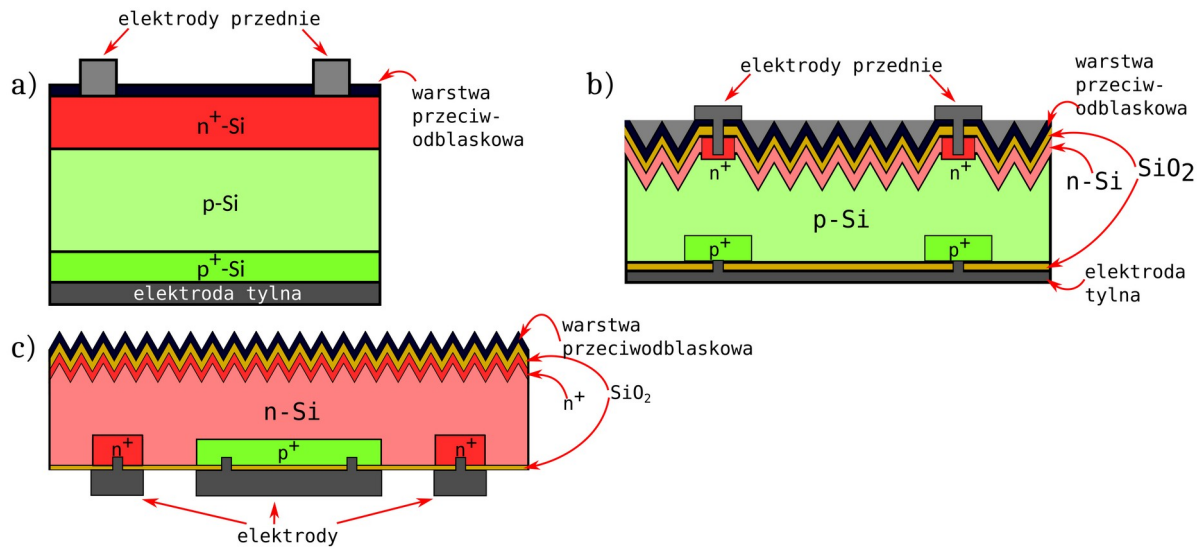
Działanie klasycznych ogniw słonecznych [12] oparte jest na efekcie fotowoltaicznym występującym w złączu p-n, czyli na granicy faz półprzewodnika typu p (bogatego w występujące w paśmie walencyjnym dziury h^+) i n (gdzie nośnikami większościowymi są pojawiające się w paśmie przewodnictwa elektrony e^-). W następstwie złączenia dwóch materiałów dochodzi do migracji nośników większościowych w stronę ich mniejszych koncentracji ($h^+ \rightarrow n$, $e^- \rightarrow p$). Wynikiem tych ruchów jest rekombinacja na granicy faz – formuje się warstwa zaporowa, tzw. obszar ładunku przestrzennego. Stanowi on źródło pola elektrycznego odpowiedzialnego za

separację elektronów i dziur. Kiedy układ pozostaje nieoświetlony, ładunki mniejszościowe swobodnie przechodzą przez warstwę zaporową w wyniku procesu zwanego unoszeniem ($h^+ \rightarrow p$, $e^- \rightarrow n$), natomiast nośniki większościowe poruszają się w przeciwnym kierunku za pomocą dyfuzji ($h^+ \rightarrow n$, $e^- \rightarrow p$). Wewnętrzne pole elektryczne sprzyja unoszeniu, jednakże utrudnia dyfuzję. W stanie równowagi prędkość obu procesów jest sobie równa. Jednakże, w następstwie oświetlenia złącza prędkość unoszenia ulega zwiększeniu (prędkość dyfuzji pozostaje niezmienną), co powoduje nagromadzenie nierównowagowych ładunków po przeciwnych stronach złącza. W efekcie powstaje różnica potencjału. Zamknięcie zewnętrznym obwodem tak przygotowanego układu spowoduje przepływ prądu elektrycznego.

1.3. Rodzaje ogniw słonecznych [6]

Ogniwa słoneczne można podzielić na dwie zasadnicze grupy – grubo- ($d = 200 - 400 \mu\text{m}$) oraz cienkowsarstwowe ($d \approx$ kilkadziesiąt μm) [6]. Do pierwszej kategorii zalicza się przede wszystkim monokrystaliczne ogniwo krzemowe typu $n^+ - p - p^+$ (rys. 1.1.a). Bazę urządzenia stanowi półprzewodnik typu p, podczas gdy emiterym jest materiał n^+ (+ oznacza tutaj silne domieszkowanie krzemu). Na odpowiednio sterowaną powierzchnię n^+ nakłada się warstwę przeciwoodblaskową. Powstałe złącze $p - n^+$ stanowi obszar ładunku przestrzennego, odpowiedzialny za separację dziur i elektronów. Elektroda tylna wyposażona jest w warstwę odbłaskową. Zawraca ona fotony, które przeszły przez układ, nie wchodząc z nim w oddziaływanie. Problemem występującym w dolnym obszarze jest znaczna szybkość rekombinacji ładunków. W celu ograniczenia niekorzystnego procesu pomiędzy bazą a tylną elektrodę wprowadza się warstwę p^+ zapewniającą dodatkowe pole elektryczne na granicy faz $p - p^+$. Sprawność ogniwa monokrystalicznego w warunkach laboratoryjnych wynosi 20 %, podczas gdy urządzenia komercyjne osiągają 13 – 17 % [13].

1.3. Rodzaje ogniw słonecznych



Rys. 1.1. Rodzaje ogniw słonecznych, cz. I: a) grubowarstwowe ogniwo krzemowe; b) ogniwo typu PERL; c) ogniwo z tylnym kontaktem. Sporządzono na podstawie [6].

W celu dalszego poprawiania wydajności zmniejsza się grubość układu przy jednoczesnym ulepszeniu pułapkowania światła [14]. W ten sposób otrzymuje się urządzenia o zwiększonym prawdopodobieństwie separacji ładunków. Innym sposobem jest dążenie do zmniejszenia szybkości ich rekombinacji. Przykładem może być wysokosprawne ogniwo PERL [6, 15] (rys. 1.1.b). Jest to kolejna struktura typu n^+ - p - p^+ . Powierzchnia górna urządzenia jest teksturowana w formie odwróconych piramid. Na jej budowę składają się kolejno: warstwa przeciwodblaskowa, SiO_2 odpowiadający za pasywację oraz półprzewodnik $Si-n^+$ silnie domieszkowany fosforem przy kontaktach elektrody przedniej. Bazę stanowi obszar p oddzielony od tylnej elektrody (poza stykami silnie domieszkowanymi atomami boru – $Si-p^+$) kolejną powłoką SiO_2 . W warunkach laboratoryjnych, przy symulowanym świetle słonecznym AM1,5, ogniwo to osiąga wydajności 24,7 % (dla powierzchni 4 cm^2) [16] oraz 23,7% (dla powierzchni 22,1 cm^2) [17]. Podobne do powyżej omawianego układu, urządzenie PERT różni się jedynie od PERL użytą bazą, która w tym przypadku jest półprzewodnikiem typu n . W testach laboratoryjnych ogniwo o powierzchni 22 cm^2 uzyskało wydajność 24 % przy oświetleniu symulowanym światłem słonecznym AM1,5 [16].

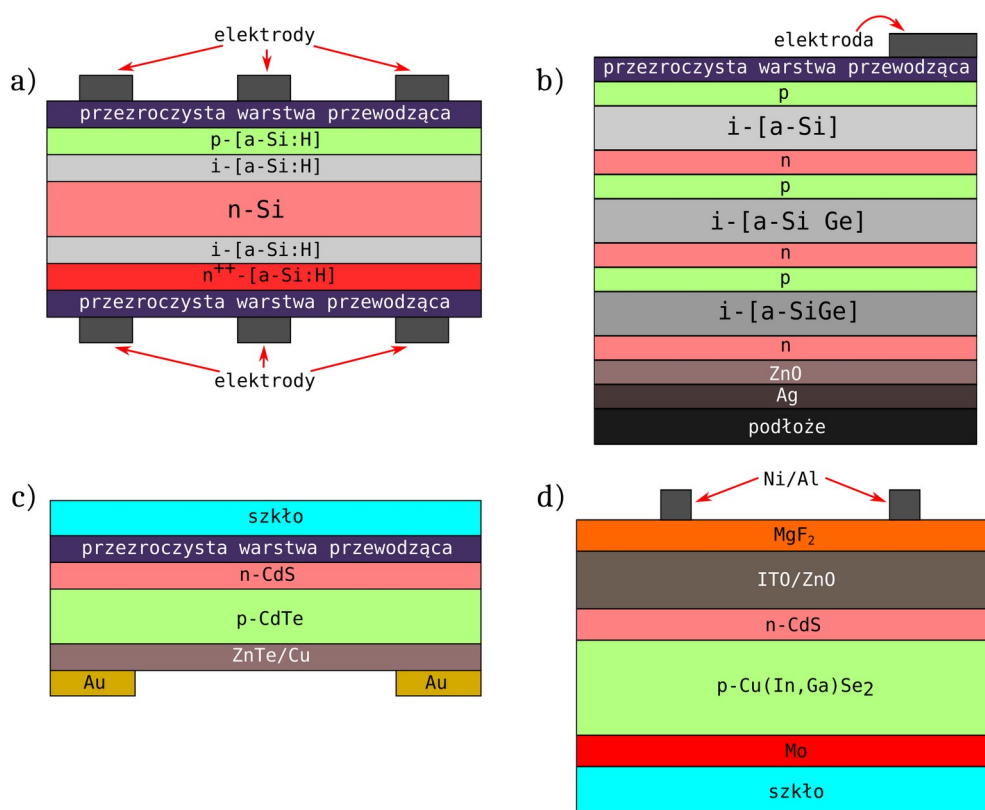
W 1987 roku badacze z Uniwersytetu Stanforda zaprezentowali koncepcję ogniwa z tylnym kontaktem [6, 18] (rys. 1.1.c). W urządzeniu tym zarówno elektroda dodatnia jak i ujemna znajdują się na spodzie. Bazę ogniwa stanowi krzem typu n , podczas gdy emiterem jest półprzewodnik p^+ . Zarówno kontakty ujemnych elektrod jak i górna warstwa ogniwa jest silnie domieszkowana (n^+).

Występują w nim zatem dwa obszary ładunku przestrzennego minimalizujące procesy rekombinacji. Ponadto obie powierzchnie urządzenia są poddane pasywacji i zaopatrzone w warstwy: przeciwodblaskową (powierzchnia górna) oraz lustro (powierzchnia dolna). Ogniwo komercyjne firmy SunPower o powierzchni 149 cm^2 osiąga wydajność powyżej 22,4 % przy oświetleniu typu AM1,5 [19-21].

Ogniwa HIT® (rys. 1.2.a) stanowią rozwiązanie zaprezentowane przez przedsiębiorstwo Sanyo [6, 22]. Jego konstrukcja opiera się na monokryształe Si-n pokrytego z obu stron warstwami krzemu amorficznego. Górna powłoka składa się z obszaru samoistnego i Si-p stanowiącego emiter. W dolnej warstwie półprzewodnik p zastąpiony jest materiałem Si-n⁺⁺, który odpowiada za pole elektryczne urządzenia. Ogniwo HIT® osiąga sprawność na poziomie 23 % [23-26].

Dalsza optymalizacja kosztów produkcji przyczyniła się do rozwoju urządzeń cienkowarstwowych [5]. Przykładem tej grupy są ogniwa wytwarzane z krzemu amorficznego [6]. Istotnym problemem tego typu układów jest pojawianie się zlokalizowanych stanów w paśmie wzbronionym powstałych w wyniku zrywania wiązań sieci krystalicznej. W celu ich ograniczenia krzem amorficzny poddaje się uwodornieniu. Z racji innej struktury poziomów energetycznych klasycznie rozumiane pasmo wzbronione zostaje zastąpione przez przerwę optyczną definiowaną jako różnicę pomiędzy stanami zlokalizowanymi [27]. W ogniwie amorficznym konieczna jest obecność pola elektrycznego w całym obszarze absorpcyjnym, ze względu na stosunkowo krótkie drogi dyfuzji. Stąd w praktyce realizuje się jedynie układ typu p-i-n (i odnosi się do zubożonej warstwy absorbującej) w wariantach jedno- lub wielozłączowym [28] (rys. 1.2.b). Warstwa absorbująca musi ponadto charakteryzować się niewielką grubością (maksymalnie $d = 0,6 - 0,8 \mu\text{m}$). W celu polepszenia wydajności na tylnej powierzchni ogniwa umieszcza się lustro odbijające niezaadsorbowane fotony. Dla jednozłączowych modułów wydajność wynosi ok. 5 %, podczas gdy urządzenia wielozłączowe osiągają nawet 8 % [29].

1.3. Rodzaje ogniw słonecznych



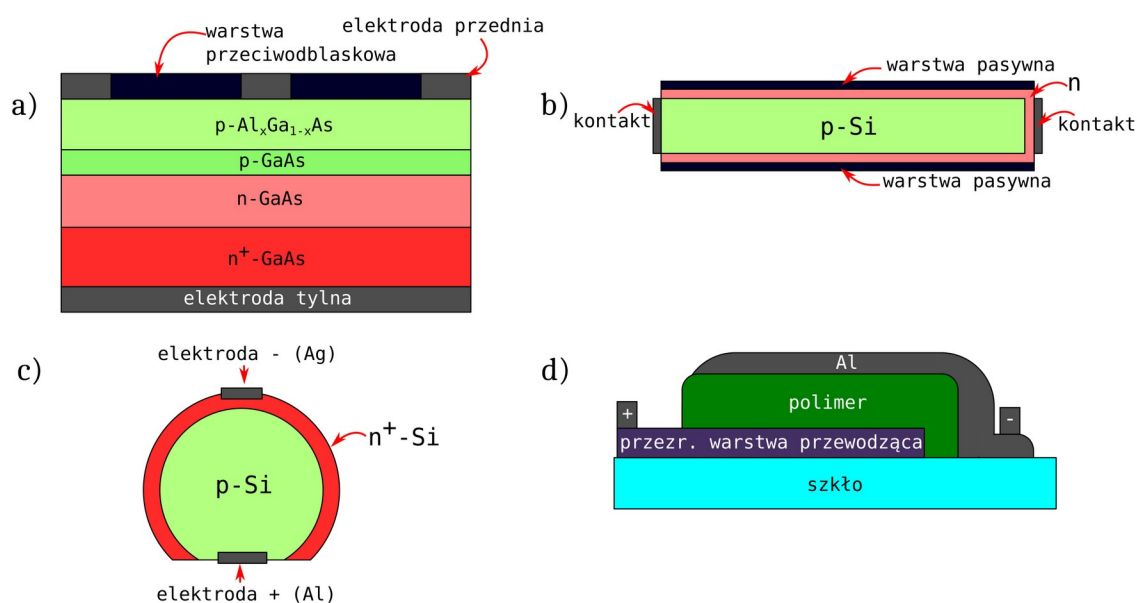
Rys. 1.2. Rodzaje ogniw słonecznych, cz. II: a) ogniwo HIT®; b) ogniwo trójzłączowe z krzemu amorficznego; c) ogniwo cienkowarstwowe n-CdS/p-CdTe; d) ogniwo cienkowarstwowe typu CIS. Sporządzono na podstawie [6].

W technologii cienkowarstwowej możliwe jest również produkowanie układów polikrystalicznych, na przykład ogniwo CdS/CdTe [6]. Tellurek kadmu jest półprzewodnikiem charakteryzującym się prostą przerwą energetyczną wynoszącą 1,45 eV. Już warstwa o grubości 2 μm jest zdolna absorbować 90 % fotonów o energii większej od szerokości pasma wzbronionego. Jednakże ze względu na duży współczynnik absorpcji oraz niewielką drogę dyfuzji nośników ładunku musi znajdować się blisko górnej powierzchni. Przykładem realizacji ogniwa jest heterozłącze n-CdS/p-CdTe [30] (rys. 1.2.c). W warunkach laboratoryjnych układ osiągnął wydajność na poziomie 16,5 % (2002 rok – NERL, Colorado, USA) [31]. W 2000 roku firma BP Solar zaprezentowała ogniwo komercyjne, którego sprawność wynosiła 10,8 % [17].

Innym przypadkiem krystalicznego urządzenia cienkowarstwowego są ogniwa CIS oraz CIGS, oparte na diselenku indu, galu i miedzi (CuInSe_2 , Cu(In,Ga)Se_2) [6]. Materiały te charakteryzują się dobrą zdolnością absorpcyjną, odpornością na promieniowanie oraz stabilnością właściwości elektrycznych [32]. Zazwyczaj realizuje się heterozłącze n-CdS/p-Cu(In,Ga)Se₂ [15, 33]

1.3. Rodzaje ogniw słonecznych

(rys 1.2.d). W 2000 roku ogniwo opracowane przez NERL (o powierzchni 0,449 cm²) uzyskało wydajność konwersji równą 18,8 %, podczas gdy moduły produkcji Siemens Solar utrzymywały sprawność na poziomie 12 % [31, 34].



Rys. 1.3. Rodzaje ogniw słonecznych, cz. III: a) ogniwo na bazie GaAs; b) ogniwo SLIVER™; c) ogniwo SPHELAR®; d) modelowe ogniwo organiczne. Sporządzono na podstawie [6].

Omawiając układy cienkowarstwowe należy również wspomnieć o ogniwach z arsenku galu [6] (rys 1.3.a). Wskazuje się, iż jest to materiał niemalże optymalny do budowy urządzeń fotowoltaicznych. Pasma wzbronione GaAs ma szerokość 1,43 eV, zaś warstwa o grubości 2 μm absorbuje około 97 % użytecznych fotonów. Problemem jest jednak duża szybkość rekombinacji oraz cena samego materiału. Dlatego też zwykle ogniwa z GaAs stosuje się w przemyśle kosmicznym bądź też w połączeniu z układami koncentrującymi promieniowanie słoneczne. W 2000 roku JapanEnergy uzyskało wydajność układu opartego na GaAs równą 31,7 % przy oświetleniu typu AM1,5 [35]. Produkcją seryjną ogniw z GaAs zajmuje się między innymi firma AZUR SPACE Solar Power.

Poszukiwanie nowych ogniw nie zamyka się jedynie w klasycznych technologiach cienko- i grubowarstwowych [6]. Dążenie do ograniczenia strat materiałów przyczyniło się do powstania urządzenia SLIVER™ (rys. 1.3.b) opracowanego na Narodowym Uniwersytecie Australii [36, 37]. Twórcom ogniwa udało się uzyskać dwunastokrotne zmniejszenie zużycia materiału względem

produkcji innych układów. Prototyp modułu SLIVER™ zbudowany w Sandia National Laboratory osiągnął sprawność na poziomie 12,3 %.

Innym niekonwencjonalnym rozwiązaniem jest opatentowane przez korporację Kyosemi ogniwo SPHELAR® (rys. 1.3.c, obecnie ogniwa produkowane są przez wydziałoną z korporacji spółkę SPHELAR POWER) [6, 38, 39]. Urządzenie stanowi kulka z krystalicznego krzemu typu p pokrytego warstwą n+ i zaopatrzonego w elektrody: dodatnią – aluminiową oraz ujemną – srebrną. Cały układ ma średnicę około 1 mm. Przewaga SPHELAR® nad konwencjonalnymi ogniwami wynika ze zdolności absorbowania światła padającego pod różnymi kątami.

Zwrócenie uwagi na materiały organiczne stanowi kolejną próbę osiągnięcia kompromisu pomiędzy ceną a wydajnością urządzeń fotowoltaicznych [6]. Już w 1906 roku Alfredo Pochettino zaobserwował fotoprzewodnictwo antracenu [40]. W latach 50. i 60. XX wieku dostrzeżono również zachodzenie zjawiska fotowoltaicznego w związkach pochodzenia naturalnego, takich jak chlorofile, karoteny, czy porfiry; jak również w materiałach syntetycznych [6, 41]. Właściwości półprzewodników organicznych znacząco odbiegają od tych, prezentowanych przez materiały nieorganiczne. Zazwyczaj są to związki ze sprzężonymi wiązaniami podwójnymi zapewniającymi zdelokalizowane elektrony π . Charakteryzują je przede wszystkim węższe pasma walencyjne i przewodnictwa, powstałe na skutek działania słabych sił van der Waalsa. Z tego powodu transport elektronów odbywa się poprzez ich przeskakiwanie pomiędzy zlokalizowanymi poziomami, co ogranicza mobilność ładunków. Najniższe fotowzbudzenie elektronowe odpowiada zwykle przejściu $\pi(\text{HOMO}) \rightarrow \pi^*(\text{LUMO})$. Różnica energii pomiędzy tymi energiami orbitalnymi jest odpowiednikiem przerwy energetycznej.

Na budowę ogniwa organicznego (rys. 1.3.d) składają się dwa podstawowe obszary: donor i akceptor elektronów. Standardowy mechanizm działania urządzenia jest odwrotnością procesu zachodzącego w diodach OLED [42]. W wyniku absorpcji światła elektron pochodzący z warstwy donorowej ulega wzbudzeniu – powstaje ekscyton stanowiący związaną parę e^-h^+ . W wyniku jej dysocjacji następuje separacja ładunków (e^- wędruje w stronę akceptora, podczas gdy h^+ zmierza ku donatorowi). Nagromadzenie różnoimiennych ładunków na przeciwnych elektrodach przyczynia się do powstania siły elektromotorycznej. Najistotniejszym problemem ogniw organicznych jest separacja ładunku [6]. Ekscytony charakteryzują się krótkim czasem życia, co sprzyja rekombinacji elektronu. Ponadto efektywna dysocjacja pary e^-h^+ staje się możliwa, gdy różnica poziomów LUMO donora i akceptora jest większa od energii ekscytonu.

1.4. Ogniwa uczulane barwnikiem

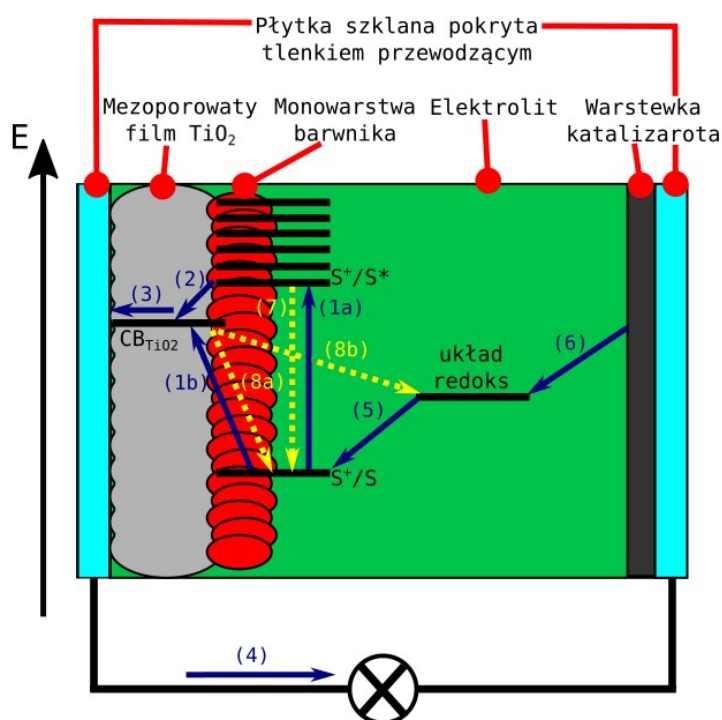
Obecnie jedną z intensywnie rozwijanych alternatyw do klasycznych urządzeń krzemowych są ogniwa uczulane barwnikiem (ang. *dye-sensitized solar cells*, DSSC). Ich atrakcyjność wynika z wielu czynników. Przede wszystkim niewielka cena oraz zasobność materiałów roztacza perspektywę niskich nakładów inwestycyjnych i produkcyjnych [5, 43]. Specyfika ogniw barwnikowych umożliwia wytwarzanie lekkich, cienkich i elastycznych modułów o dowolnym kształcie, kolorze oraz przezroczystości [44-47]. Lepsza odpowiedź DSSC na światło rozproszone względem innych, konwencjonalnych technologii otwiera przed nimi szereg zastosowań w dziedzinach takich jak: fotowoltaika wewnątrz budynków [43], elektronika przenośna/noszona [48] czy sensory internetu rzeczy [49-51].

Historia rozwoju ogniw barwnikowych sięga 1873 roku, kiedy to Vogel zaobserwował fotoaktywność halogenków srebra w żelatynie w wyniku oświetlenia światłem widzialnym [52]. Następnie, w 1887 roku, Moser zaprezentował pierwsze fotoelektrochemiczne ogniwo uczulane barwnikiem [53]. Kolejne istotne próby stworzenia urządzenia przypadły na lata sześćdziesiąte XX wieku. Hishiki, Gerisher i inni wykorzystali ZnO oraz barwniki takie jak róż bengalski czy pochodną cyjanidyny [54, 55]. Daltrozzo i Tributsch w ramach fotouczulacza zastosowali zaś rodaminę B [56]. Dwutlenek tytanu, stanowiący obecnie najpowszechniej stosowaną fotoanodę, wprowadzili Spitler i Calvin w 1977 roku [57]. Wydajności ogniw barwnikowych wciąż były niewielkie.

Pierwszy, efektywny układ DSSC zaprezentowali Grätzel oraz O'Regan w 1991 roku [58]. Ogniwo składało się z mezoporowatego filmu nano-TiO₂ o grubości 10 μm pokrytego monowarstwą trymerycznego kompleksu rutenu RuL₂(μ-(CN)Ru(CN)L'₂)₂ (L odnosi się do kwasu 2,2'-bipirydyno-4,4'-dikarboksylowego, zaś L' to 2,2'-bipirydyna). W ramach elektrolitu stosowano układy redoks I⁻/I₃⁻ z kationem tetrapropyloamoniowym i Li⁺. Ogniwo osiągało wydajność 7,1 – 7,9 % przy oświetleniu symulowanym, podczas gdy w rozproszonym świetle dziennym jego sprawność osiągała poziom 12 %. Zastosowanie fotoanody o wysoce rozwiniętej powierzchni, jaką był mezoporowaty film nano-TiO₂, stanowiło klucz do sukcesu ogniwa Grätzela. Od tamtego czasu badacze, chcąc uzyskać większą wydajność DSSC, zaproponowali i przetestowali ogrom układów oraz komponentów. W chwili obecnej najbardziej efektywne rozwiązanie stanowi ogniwo opracowane przez zespół Grätzela z École Polytechnique Fédérale de Lausanne, którego wydajność konwersji wynosi 15,2 % [59].

1.4.1 Ogólny opis działania DSSC i jego budowa [5]

Omawiany tu wariant ogniwa barwnikowego jest półprzewodnikowym układem typu n. Ma on budowę warstwową, zaprezentowaną na rys. 1.4. Na szklanej płytce pokrytej przezroczystym tlenkiem przewodzącym (ang. *transparent conducting oxide* – TCO) umieszcza się mezoporowaty film półprzewodnika charakteryzującego się szeroką przerwą energetyczną (zwykle stosuje się TiO_2). Tak przygotowaną fotoanodę uczula się monowarstwą barwnika. Układ nasączony jest elektrolitem redoks (np. układ I^-/I_3^- w organicznym rozpuszczalniku na bazie związków nitrylowych [5]) zdolnym do transportowania dziur. Konstrukcję zamyka pełniąc rolę katody, druga płytka szklana pokryta tlenkiem przewodzącym oraz nałożoną nań warstewką platyny.



Rys. 1.4.: Schemat budowy oraz działania typowego ogniwa barwnikowego. Opis procesów: (1a) Wzbudzenie elektronowe barwnika, (1b) Wzbudzenie elektronowe z poziomu HOMO barwnika do pasma przewodnictwa TiO_2 , (2) Iniekcja wzbudzonego elektronu z barwnika do pasma przewodnictwa TiO_2 , (3) Transfer elektronu przez półprzewodnik, (4) Ruch elektronów w obwodzie zewnętrznym, (5) Regeneracja barwnika, (6) Regeneracja elektrolitu na katodzie, (7) Rozpad elektronowego stanu wzbudzonego barwnika, (8a) Rekombinacja elektronu z barwnikiem, (8b) Rekombinacja elektronu z elektrolitem. Sporządzono na podstawie [5].

Ogólnie przyjęty mechanizm działania DSSC jest następujący [5, 60]: w wyniku absorpcji promieniowania słonecznego jeden z elektronów barwnika ulega wzbudzeniu (rys. 1.4.(1a)), bądź bezpośredniemu transferowi do pasma przewodnictwa półprzewodnika (rys. 1.4.(1b)). W przypadku zajścia pierwszego procesu, jeżeli pozwala na to odpowiednie dopasowanie poziomów energetycznych, przeniesienie elektronu ma charakter pośredni i następuje w rezultacie iniekcji (rys. 1.4.(2)). Elektron jest transportowany przez pasmo przewodnictwa do obwodu zewnętrznego (rys. 1.4.(3)). Zachodzący w ten sposób ruch ładunków generuje w przewodzie prąd elektryczny (rys. 1.4.(4)). Utleniony barwnik odzyskuje utracony elektron poprzez kontakt z elektrolitem (rys. 1.4.(5)), który następnie ulega regeneracji na katodzie (rys. 1.4.(6)). Cały proces zachodzący w ogniwie polega zatem na zainicjowanym przez światło przemieszczaniu się elektronów i dziur (elektrony dostają się do półprzewodnika, podczas gdy dziury poprzez elektrolit kierują się w stronę katody). W ogólnym rozrachunku, w układzie nie dochodzi do żadnej reakcji chemicznej. Należy również zauważyć, że w ogniwie barwnikowym nie istnieje wewnętrzne pole elektryczne sterujące separacją nośników ładunku. W rzeczywistym układzie zachodzą również procesy rekombinacyjne odpowiedzialne za obniżenie wydajności (rys. 1.4.(7, 8a, 8b)).

1.4.2. Komponenty składające się na DSSC [5, 44, 45]

1.4.2.1. Płytki szklane pokryte TCO

Zadaniem płytek szklanych pokrytych TCO jest wspieranie poprawnego działania elektrod. Zazwyczaj stosuje się tanie i ogólnodostępne tlenki cyny i indu (ITO) oraz tlenek cyny domieszkowany fluorem (FTO). Pierwszy odznacza się wyższą przewodnością i przezroczystością, podczas gdy drugi charakteryzuje się dużą stabilnością oraz niższą ceną.

1.4.2.2. Półprzewodnik – fotoanoda

W projektowaniu fotoanody istotne znaczenie mają materiały odporne na korozję [61] oraz charakteryzujące się szerokim pasmem wzbronionym (zwykle powyżej 3 eV) [62-64]. W ten trend wpisują się m.in. SnO_2 , ZnO czy TiO_2 . Podejmowano również próby wykorzystania innych tlenków i kompozytów takich jak Nb_2O_5 , Fe_2O_3 [65, 66], WO_3 [67], An-TiO_2 [68] oraz $\text{Ag}_2\text{O-ZnO}$ [69]. Najpowszechniej stosuje się TiO_2 . Odznacza się on wysoką aktywnością katalityczną oraz stabilnością nawet przy jego oświetlaniu [70, 71]. Ponadto jest on stosunkowo tani jak również łatwy w preparacji. W ogniwach barwnikowych zwykle wykorzystuje się TiO_2 o powierzchni

50 – 250 m²/g. Należy jednak tutaj postawić pytanie, czy stosowanie nanotlenków jako fotoanod, odpowiedzialnych wszak za sukces ogniów barwnikowych, nie będzie miało negatywnego wpływu na środowisko naturalne.

1.4.2.3. Elektrolit

Kandydat na elektrolit w ogniwach barwnikowych musi spełniać poniższe warunki [72]. Przede wszystkim powinien on wykazywać świetne przewodnictwo dziurowe oraz inercję względem fotouczulacza. Ponadto istotna jest jego stabilność chemiczna, fotochemiczna jak i termiczna. Widmo absorpcyjne związków składających się na elektrolit nie powinno pokrywać się z zakresami aktywności barwnika jak i pasmem promieniowania widzialnego. Obecnie, ze względu na swoje osiągi, najpowszechniej stosowany jest ciekły układ redoks I⁻/I₃⁻ w rozpuszczalnikach nitrylowych, przykładowo w 3-metoksypropionitrylu [73]. Badano również inne rozpuszczalniki organiczne takie jak THF, DMSO, DMF czy alkohole [74]. Elektrolit jodkowy charakteryzuje się stosunkowo długim czasem rekombinacji, jednakże ze względu na jego zdolności do korodowania warstwy TCO, poszukuje się alternatyw. W tym celu próbuje się stosować takie układy jak SCN⁻/(SCN)₃⁻, SeCN⁻/(SeCN)₃⁻, Br⁻/Br₃⁻ [75-79], kompleksy kobaltu i miedzi [80-82], ferroceny [83-86], czy też organicznych cieczy bazujących na TEMPO [87] lub TDP [88]. Jednakże proponowane zamienniki charakteryzują się niższą stabilnością. Istotnym problemem ciekłych elektrolitów jest ich wyciekanie z układu. Dlatego też prowadzone są badania nad ich zastąpieniem przez żele bądź ciała stałe. Przykładem mogą być półprzewodniki organiczne i polimery [89], jak również nieorganiczne sole miedzi (I): CuI [90] czy CuSCN [91].

Warto wspomnieć w tym miejscu o tzw. *solid-state Zombie DSSC* [92]. Okazuje się, że po wycieku elektrolitu ogniwo barwnikowe dalej może generować prąd elektryczny [93]. W swych badaniach Michaels wraz ze współpracownikami celowo odparowali rozpuszczalnik elektrolitu miedziowego, w wyniku czego powstała stała warstwa transportująca dziury. Jednakże produkcja takiego ogniwa wymagałaby zastosowania innych technik niż proste osuszanie. Zespół Kokkonena w swej przeglądowej pracy dotyczącej nowych trendów w dziedzinie ogniów barwnikowych proponuje posłużenie się metodą drukowania atramentowego bądź sitodruku [43].

1.4.2.4. Katoda

Materiały wchodzące w skład katody muszą charakteryzować się wysoką aktywnością katalityczną redukcji utlenionego elektrolitu jak również chemiczną inercją [94]. Ponadto powinny

stawiać możliwie najmniejszy opór reakcji transferu elektronu oraz zapewniać wystarczająco dużą gęstość prądu wymiany w celu efektywnej regeneracji elektrolitu. Jak dotąd, najefektywniejszym materiałem jest platyna [44]. Metal ten odznacza się bardzo dobrą przewodnością elektryczną oraz aktywnością katalityczną. Jej oczywistą wadą jest jednak wysoka cena, która uniemożliwia komercyjne wykorzystanie platyny. W ramach alternatywy stosuje się m.in. materiały grafitowe [95], grafen i jego pochodne [96], polimery przewodzące [97], chalcogenki [98] oraz tlenki metali typu p [99]. Jednakże materiały te nie są już tak efektywne. Jednym z nowszych rozwiązań jest wykorzystanie polimeru znanego pod akronimem PEDOT [49, 50, 100], jednakże związek ten wymaga dalszych badań związanych ze stabilnością ogniw [101].

1.4.2.5. Barwnik

Sercem DSSC jest barwnik pełniący rolę fotouczulacza. Odpowiada on za pozyskiwanie energii z promieniowania słonecznego, stanowiąc tym samym element pracy całego ogniwa. Od czasu sukcesu Grätzela i O'Regana, badacze zaproponowali szereg fotouczulaczy, mając na celu podniesienie wydajności urządzenia. Bazując na warunkach pracy ogniwa, jego zasadzie działania oraz aspektach termodynamicznych sformułowano wymagania jakie powinien spełniać idealny barwnik [5, 102, 103]. Przede wszystkim jego widmo absorpcyjne powinno jak najlepiej pokrywać się z pasmem emisyjnym promieniowania słonecznego, zwłaszcza w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni.

Aby zebrana energia była efektywnie wykorzystana, energia stanu wzbudzonego fotouczulacza powinna plasować się powyżej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa fotoanody. Ponadto efektywny transfer elektronów wymaga dobrego, stabilnego połączenia między barwnikiem a półprzewodnikiem. Istnieje sześć różnych możliwości zakotwiczenia: wiązanie kowalencyjne, oddziaływania elektrostatyczne (np. wymiana lub parowanie jonów), wiązanie wodorowe, oddziaływania van der Waalsa, fizyczne zatrzymanie molekuly w porach oraz, w przypadku pochodnych kwasów tłuszczowych, oddziaływania hydrofobowe. Najczęściej za ustanowienie połączenia barwnik-półprzewodnik odpowiada obecna w strukturze fotouczulacza grupa kotwiąca (ang. *anchoring group*). Najczęściej spotykany jest podstawnik -COOH, jednakże pojawiają się również ugrupowania takie jak -OH, -PO₃H₂, -SO₃H, czy -CO-NH-OH [5, 104, 105]. Barwnik pełniący rolę fotouczulacza nie powinien również ulegać nadmiernemu gromadzeniu się – agregacja może mieć negatywny wpływ na poprawne działanie ogniwa (istnieją jednakże pozytywne rodzaje agregacji, np. typu J lub H [106]).

Utleniony fotouczulacz musi zostać zregenerowany z pomocą elektrolitu. Wynika stąd omawiana wcześniej konieczność odpowiedniego dopasowania ich potencjałów redoks (potencjał redoks barwnika powinien być wyższy od potencjału elektrolitu). Ponadto ważne są parametry kinetyczne fotouczulacza. Czas życia stanu wzbudzonego molekuly powinien być na tyle długi, by umożliwić efektywną iniekcję elektronu [107]. Powstały kation musi również odznaczać się odpowiednim okresem stabilności w celu jego skutecznej regeneracji. Ostatnim, aczkolwiek ważnym, warunkiem jest stabilność fotochemiczna i termiczna barwnika pozwalająca na jego długotrwałą pracę.

Stosowane w DSSC barwniki możemy podzielić na cztery ogólne klasy: kompleksy metali, syntetyczne molekuly organiczne, porfiryny oraz związki pochodzenia naturalnego. Do pierwszej wspomnianej grupy należą jedne z najwydajniejszych fotouczulaczy stosowanych w DSSC. Powszechnie znanymi przedstawicielami tych związków są kompleksy rutenu. Należą do nich takie barwniki jak osławiony N3 [108], jego analog – sól N719 [109], czy N749 [110] znany w literaturze pod nazwą „black dye”. Związki rutenu odznaczają się wysoką efektywnością, dobrymi predyspozycjami do transferu ładunku, szerokim widmem absorpcyjnym jak również świetną stabilnością termiczną [111-113]. Ponadto są popularne zawdzięczając odpowiednim czasem życia stanu wzbudzonego oraz dopasowanym potencjałem redoks. Barwniki rutenu charakteryzują się jednakże niewielkimi współczynnikami ekstynkcji. Problem ten próbowano wyeliminować poprzez stosowanie innych pierwiastków, takich jak: osm [114-117], rod [118, 119], platyna [120, 121], iryd [45], żelazo [122-124] czy miedź [125-127]. Pomimo swych ponadprzeciętnych właściwości, kompleksy metali mają istotne wady uniemożliwiające ich komercjalizację. Przede wszystkim ograniczone i drogie zasoby utrudniają produkcję na skalę masową. Barwniki te są trudne w otrzymywaniu oraz charakteryzują się wysoką toksycznością. Wykazują również zdolność do dekompozycji w obecności wody [128].

Odpowiedzią na problemy z jakimi borykają się omawiane kompleksy, mogą być niemetaliczne związki organiczne [129]. Synteza różnorodnych struktur daje szansę na znalezienie odpowiedniego fotouczulacza zapewniającego możliwie wysoką wydajność. Ponadto związki te odznaczają się wyższymi współczynnikami ekstynkcji w porównaniu z kompleksami metali. Barwniki organiczne mają zazwyczaj budowę typu D- π -A. Badacze proponowali i testowali również inne koncepcje ich architektury, co doprowadziło do powstania takich struktur jak: D- π -A- π -A [130, 131], D-A- π -A [132, 133], A- π -D- π -A [134], A- π -D- π -A- π -A [135] czy (D- π -A)₂- π -D-A [136]. „A” odnosi się do akceptora elektronu. Najczęściej spotykanym jest kwas cyjanoakrylowy. Posiada on podstawnik cyjanowy odpowiedzialny za wyciąganie elektronów oraz

grupę hydroksylową umożliwiającą adsorpcję barwnika na powierzchni fotoanody. Symbol „ π ” odnosi się do „mostka separacyjnego” (ang. *spacer* lub *π -bridge*) łączącego pozostałe podgrupy oraz regulującego właściwości całej cząsteczki. Zbudowany jest on z układu sprzężonych wiązań typu π , co pozwala na swobodny przepływ elektronów. „D” oznacza donor elektronu. Jednym z najbardziej znanych donorów jest trifenyloamina (TPA) [137]. Pierwszą pracą dotyczącą tej klasy donorów zaprezentował Kitamura ze współpracownikami [138]. Nieplanarna struktura donora TPA zapobiega agregacji barwników. Ponadto fotouczulacze bazujące mieszczące się w tej grupie odznaczają się świetnym przewodnictwem dziurowym.

Innym przykładem donora elektronów może być kumaryna – substancja pochodzenia roślinnego [139]. Pionierskie prace na jej temat można przypisać zespołom Rehma, Arakawy, Hary i Wanga [139-151]. Barwniki kumarynowe charakteryzują się wysoką wydajnością kwantową, zdolnościami fluorescencyjnymi jak również świetną odpowiedzią na działanie promieniowania widzialnego [151, 152]. Odpowiednio wysoki poziom energetyczny orbitalu LUMO oraz dobra wydajność fotowoltaiczna stanowią kolejne właściwości pożądane w przypadku komponowania DSSC. Ponadto barwniki te odznaczają się stabilnością ze względu na wpływ światła słonecznego. Warto również wspomnieć o cząsteczkach opartych na karbazolu. Jednymi z pierwszych, którzy zaprezentowali związki należące do tej klasy fotouczulaczy, byli Hara i jego współpracownicy [153, 154]. Barwniki oparte na karbazolu charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną i fotochemiczną, niskim potencjałem oksydacyjnym jak również dobrym przewodnictwem dziurowym. Omawiane powyżej donory nie są jedynymi związkami stosowanymi w ogniwach barwnikowych. W poszukiwaniu odpowiedniego fotouczulacza badano też m.in. pochodne indolu [155], cyjaniny [156-158] czy skwarainy [159]. Niestety syntetyczne barwniki organiczne mogą odznaczać się niestabilnością chemiczną oraz toksycznością.

Kolejną klasą związków używanych jako fotouczulacze w DSSC są porfiryny. Badania dotyczące uczulania dwutlenku tytanu za ich pomocą przeprowadzono już w 1987 roku [160], zaś pierwsze ogniwo zostało zaprezentowane przez Kaya i Grätzela w 1993 roku [161]. Porfiryny charakteryzują się dobrymi właściwościami absorpcyjnymi i emisyjnymi w zakresie widzialnym. Ich widmo absorpcyjne zawiera dwa istotne pasma: 400 – 500 oraz 550 – 750 nm. Dzięki zastosowaniu różnych podstawników przy pierścieniach barwników możliwa jest kontrola jej właściwości, m.in. odpowiednie dopasowanie potencjału redoks. Ponadto odznaczają się one świetnymi parametrami kinetycznymi, umożliwiającymi efektywny transfer elektronu. Stan wzbudzony porfiryn ulega rozpadowi co najmniej po upływie jednej nanosekundy [162-164],

podczas gdy proces iniekcji zachodzi w skali femtosekundowej. Natomiast ich rekombinacja odznacza się milisekundowym czasem trwania, co zwiększa szansę na efektywny transport elektronu przez fotoanodę. Jednakże porfiryny mają tendencję do agregacji, co przyczynia się do obniżenia wydajności ogniwa barwnikowego.

Barwniki pochodzenia naturalnego stanowią kolejną grupę rozważaną jako fotouczulacze. Ich głównymi zaletami są zasobność i niska cena. Pozyskiwane są przede wszystkim z roślin, jednakże surowiec mogą stanowić materiały pochodzenia zwierzęcego, sinice czy algi. Barwniki naturalne są łatwe w przygotowaniu, odznaczają się wysoką czystością jak również nie posiadają w swej strukturze metali ciężkich [165-169]. Ponadto są to związki biodegradowalne, dzięki czemu nie stanowią zagrożenia dla środowiska. Właściwość ta jest również przyczyną ich małej stabilności, która stoi na drodze do poprawy wydajności ogniw bazujących na fotouczulaczach naturalnych. Poza tym związki te słabo wiążą się z półprzewodnikiem oraz wykazują tendencję do agregacji [170-173].

Najbardziej oczywistą grupą barwników naturalnych są uczestniczące w procesie fotosyntezy chlorofile. Związki te absorbują promieniowanie z zakresu kolorów niebieskiego i czerwonego. Słabe oddziaływanie ze światłem zielonym determinuje kolor tych barwników [174]. W przyrodzie istnieje sześć różnych chlorofili, z czego najpopularniejsze typy to α i β . Pierwsze ogniwo bazujące na omawianym barwniku zaprezentowali Kay i Grätzel [161]. Zauważyli oni, iż typy α i β słabo wiążą się z powszechnie stosowanym w ogniwach barwnikowych dwutlenkiem tytanu. Jednakże badania przeprowadzone przez Xiao wykazały, że najlepsze właściwości w stosunku do DSSC wykazuje chlorofil α .

Inną powszechną grupę barwników stanowią występujące w roślinach, bakteriach i grzybach karotenoidy. Absorbują one światło z zakresu fioletu i zieleni (400 – 500 nm) [161, 175]. Sukces karotenoidów jako fotouczulaczy w DSSC wynika z charakterystycznego elementu budowy jakim jest oligomer izoprenowy [175-178]. Obecność sprzężonych wiązań π zapewnia swobodny przepływ elektronów. Największą fotoprzewodnością odznacza się β -karoten [179]. Badania nad tymi związkami wykazały, iż zastosowanie mieszaniny karotenu z pochodnymi chlorofilu jako fotouczulacza daje lepsze wyniki niż wykorzystanie samego karotenu [180, 181].

Omawiana grupa barwników często występuje w tych samych częściach roślin co klasa związków zwanych flawonoidami. Jest to obszerna rodzina cząsteczek charakteryzująca się szerokim wachlarzem barw. Ich rola w roślinach sprowadza się m.in. do przyciągania zapylaczy, ochrony przed promieniowaniem UV-B czy regulacji transportu auksyn. Przewaga flawonoidów nad innymi związkami naturalnymi wynika z ich szybkiej adsorpcji na powierzchni dwutlenku

tytanu [182] oraz niższych energii wymaganych do wzbudzenia elektronu. Do grupy flawonoidów należą takie fotouczulacze jak: chalkony, aurony, flawony czy flawonole; najistotniejszą jednak podgrupę stanowią antocyjaniny [183, 184]. Są one szerzej opisane w punkcie 1.5.

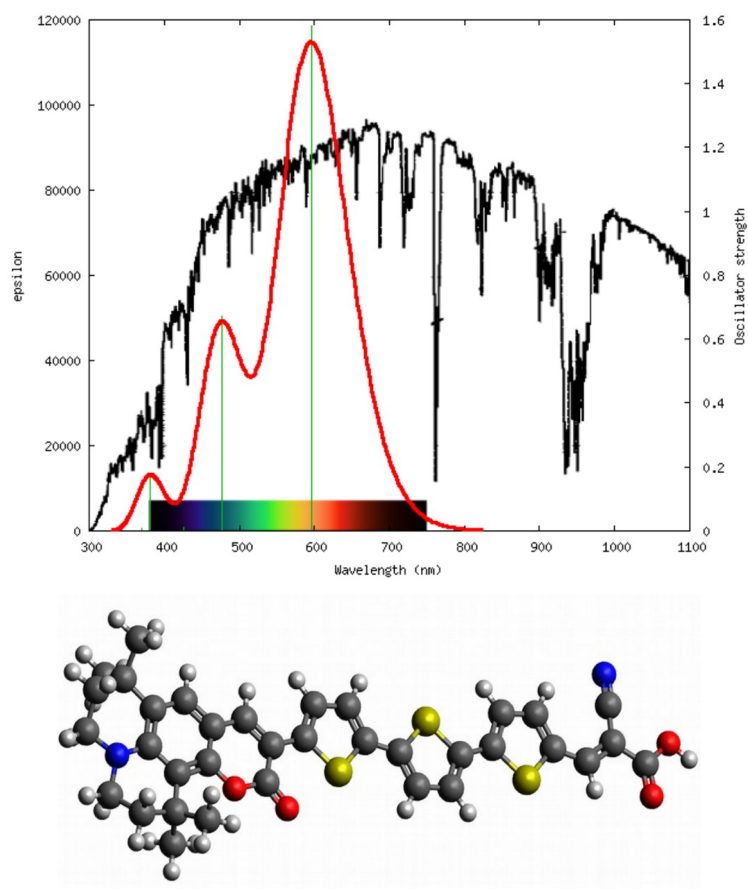
Kolejnym przykładem substancji pochodzenia naturalnego są betalainy – zawierające azot alkaloidy, występujące w roślinach z rzędu goździkowców oraz niektórych grzybach wyższych [185, 186]. Absorbują one światło z zakresu 476 – 600 nm. Głównymi przedstawicielami tej klasy związków są betaksantyny charakteryzujące się żółto-pomarańczową barwą ($\lambda_{\text{abs}} \approx 480$ nm) oraz betacyjaniny odznaczające się odcieniami fioletu i czerwieni ($\lambda_{\text{abs}} \approx 535$ nm) [181-184]. Betalainy mają wysokie współczynniki ekstynkcji w świetle widzialnym [191, 192]. Ich właściwości redoks uzależnione są od pH, które ponadto wyznacza ramy stabilności tych alkaloidów (pH = 3 – 7) [193]. Pionierskie prace związane z wykorzystaniem betalain jako fotouczulaczy w DSSC przedstawili Zhang i jego współpracownicy [194, 195].

1.4.3. Procesy zachodzące w DSSC [5]

1.4.3.1. Absorpcja promieniowania słonecznego (rys. 1.4.(1))

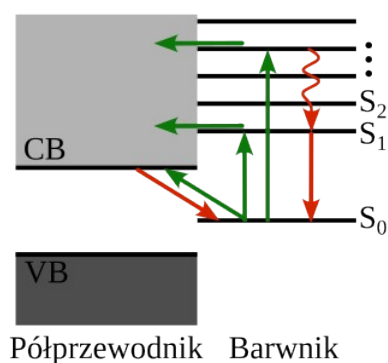
Absorpcja promieniowania słonecznego jest procesem napędzającym pracę DSSC. Może ona zachodzić w obrębie samego barwnika bądź z jednoczesnym transferem ładunku z fotouczulacza do pasma przewodnictwa półprzewodnika [60]. Wymaga się aby barwnik pochłaniał jak największy wycinek promieniowania słonecznego – głównie w obrębie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni. Widma absorpcyjne materiałów łatwo jest otrzymać za pomocą metod obliczeniowych. Przykładem mogą być wcześniej prowadzone badania teoretyczne nad fotouczulaczami kumarynowymi [196]. Rys. 1.5 prezentuje uzyskane metodami chemii kwantowej widmo UV-Vis barwnika NKX-2697, opracowanego przez zespół Hary [197]. Z ilustracji wynika, iż pasmo absorpcyjne badanego związku świetnie pokrywa zakres widzialny światła słonecznego, świadcząc o jego potencjale jako dobrego fotouczulacza w ogniwie typu DSSC.

1.4. Ogniwa uczulane barwnikiem



Rys. 1.5. Barwnik NKX-2697 oraz porównanie jego widma absorpcyjnego z widmem promieniowania słonecznego. Źródło: [196].

Ze względu na wymóg pochłaniania przez barwnik szerokiego zakresu promieniowania słonecznego, wzbudzenie nie dotyczy zwykle tylko przejścia $S_0 \rightarrow S_1$, ale powinno również obejmować wyższe stany elektronowe [5]. Jest to zaprezentowane na rys. 1.6. Wzbudzony elektron ulega następnie iniekcji bezpośrednio lub poprzez procesy bezpromieniste osiąga stan S_1 i stamtąd jest przenoszony do pasma przewodnictwa kryształu TiO_2 . Ważne jest, aby rozpad stanu wzbudzonego był wolniejszy od procesu iniekcji. Natomiast w przypadku bezpośredniego transferu elektronu z barwnika do półprzewodnika w wyniku absorpcji promieniowania, wymagane jest, aby czas życia stanu wzbudzonego był większy od czasu transportu ładunku przez pasmo przewodnictwa.



Rys. 1.6. Diagram Jabłońskiego prezentujący procesy wzbudzenia i iniekcji (zielone strzałki) oraz rekombinacji (czerwone strzałki) elektronu zachodzące pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem w DSSC. Strzałka falowana symbolizuje przejście bezpromieniste. Sporządzono na podstawie [5].

1.4.3.2. Iniekcja elektronu (rys. 1.4.(2))

Iniekcja elektronu z barwnika do półprzewodnika jest odpowiednikiem procesu separacji ładunków w ogniwach krzemowych. Jej przebieg uzależniony jest od rodzaju i siły wiązania pomiędzy fotoczułaczem a półprzewodnikiem oraz dzielącego ich dystansu. Ponadto istotny jest również wpływ agregacji – nadmiernego gromadzenia się barwnika. Aby transfer elektronu zachodził efektywnie czas życia stanu wzbudzonego barwnika powinien być dłuższy od czasu iniekcji (stała szybkości transferu elektronu powinna być około sto razy większa od stałej szybkości rozpadu stanu wzbudzonego barwnika) [197-200]. Z termodynamicznego punktu widzenia wymagane jest aby stan wzbudzony barwnika leżał powyżej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa fotoanody. Istotna jest tu również rola pH układu [201]. Wraz ze wzrostem stężenia jonów oksoniowych, obniża się pasmo przewodnictwa fotoanody, a tym samym spada napięcie obwodu otwartego ogniwa. Wówczas gęstość prądu zwarcia oraz stała szybkości iniekcji ulegają zwiększeniu. Literatura przedmiotu wskazuje na trzy możliwe ścieżki iniekcji. Pierwszą opcję stanowi singletowa iniekcja Francka–Condon. Następnie, wspomina się iniekcję ze stanu wzbudzonego termicznie zrelaksowanego. Ostatnią możliwością jest mechanizm uwzględniający przejście z singletowego stanu wzbudzonego barwnika do leżącego niżej poziomu trypletowego, po którym zachodzi właściwa iniekcja.

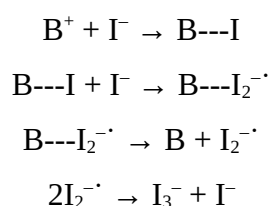
1.4.3.3. Transport elektronu przez półprzewodnik (rys. 1.4.(3))

W półprzewodnikach takich jak TiO_2 nie występuje wewnętrzne pole elektryczne umożliwiające szybkie przemieszczanie się ładunków. Stąd główną siłą napędową transportu elektronów jest

dyfuzja bazująca na gradiencie stężenia wspomnianych nośników [202-204]. Na jakość transportu wpływają zarówno właściwości samego półprzewodnika jak i czynniki od niego niezależne. Do pierwszej grupy można zaliczyć miejsca odpowiedzialne za pułapkowanie elektronów występujące w objętości, na granicy bądź styku ziaren wykorzystywanego materiału. W ramach zewnętrznych czynników wskazuje się przede wszystkim na intensywność promieniowania [205, 206] oraz kationy wchodzące w skład elektrolitu [207]. Zarówno barwnik jak i aniony wykazują niewielki, bądź zupełnie pomijalny wpływ na transport ładunków przez półprzewodnik [208, 209].

1.4.3.4. Regeneracja utlenionego barwnika (rys. 1.4.(5))

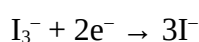
Siłą napędową procesu regeneracji barwnika (B) jest różnica potencjałów redoks. Zauważono, iż redukcja utlenionego fotouczulacza najczęściej zachodzi, gdy jego potencjał jest większy od potencjału elektrolitu o około 0,5 V. W przypadku powszechnego elektrolitu jodkowego I^-/I_3^- przyjmuje się poniższy mechanizm regeneracji [5]:



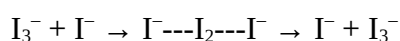
Efektywność regeneracji fotouczulacza jest silnie związana z kinetyką procesu oraz czasem życia poszczególnych indywiduów chemicznych. Ponadto parametry te wpływają na długość pracy ogniwa. Jeżeli redukcja barwnika trwa na przykład 1 μ s, wówczas jego czas życia w formie kationu powinien wynosić powyżej 100 s. Przekłada się to na możliwość wykonania przez urządzenie 10^8 cykli, co ostatecznie zapewnia około 20 lat operatywności układu. Sama kinetyka procesu regeneracji jest uzależniona m.in. od kompozycji elektrolitu. Zauważono, że istotny wpływ na szybkość reakcji ma jego kation [210]. Przykładowo, badania nad naturą jonu wykazały, iż w przypadku użycia Li^+ bądź Mg^{2+} redukcja fotouczulacza zachodzi szybciej niż przy zastosowaniu TBA^+ .

1.4.3.5. Redukcja utlenionego elektrolitu na katodzie (rys. 1.4.(6))

Proces przebiegający na katodzie jest prostą reakcją redukcji utlenionego elektrolitu:



Sam transport utlenionego medium przebiega za pomocą dyfuzji. W przypadku elektrolitu jodkowego proces może przebiegać według mechanizmu Grotthusa [5]:



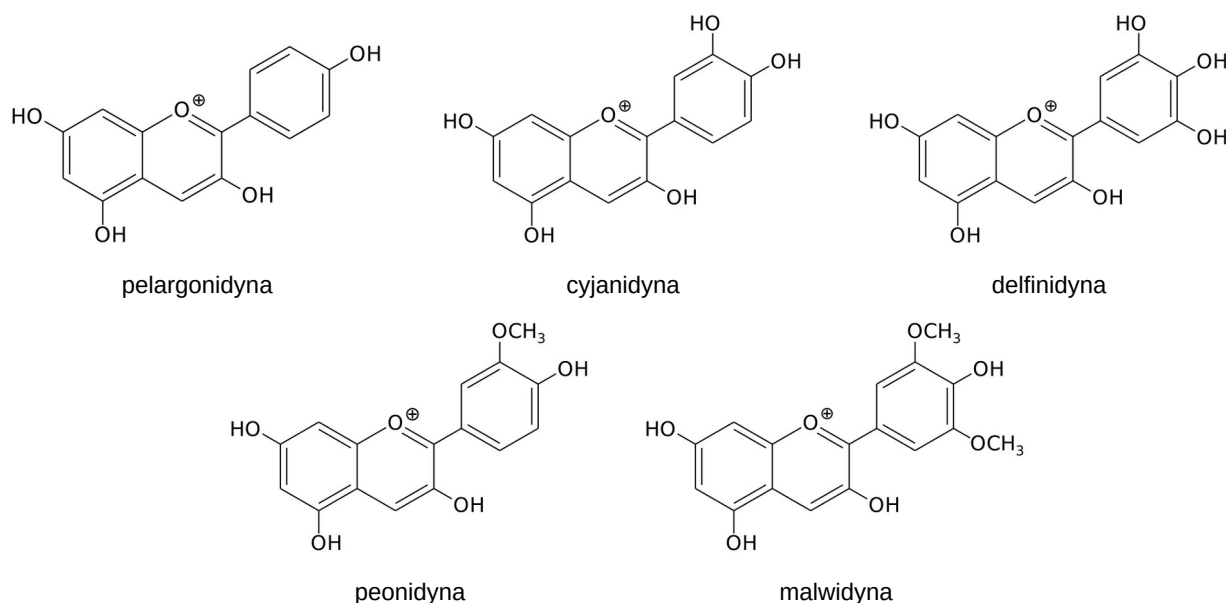
1.4.3.6. Procesy niepożądane (rys. 1.4.(7, 8a, 8b))

Reakcje niepożądane w ogniwie DSSC związane są z rekombinacją elektronu. W przypadku wzbudzenia barwnika jego stan musi mieć wystarczająco długi czas życia, aby doszło do efektywnej iniekcji nośnika ładunku do pasma przewodnictwa półprzewodnika. W przeciwnym razie barwnik wróci do stanu podstawowego (rys. 4 (7)). Ponadto może nastąpić również rekombinacja elektronu z półprzewodnika do utlenionego fotouczulacza (rys. 4 (8a)). Proces ten konkuruje z regeneracją barwnika. Rekombinacja zachodzi również w wyniku przeniesienia elektronu z półprzewodnika do utlenionego elektrolitu (rys. 4 (8b)). Proces ten można jednakże zatrzymać poprzez stosowanie odpowiednich tlenków jako warstw blokujących [211, 212]. Kinetyka rekombinacji elektronów z pasma przewodnictwa (rys. 4 (8a, 8b)) związana jest z ich stężeniem [213-216]. Im jest ono wyższe, tym większa jest stała szybkości niepożądanych procesów.

Zaproponowany wiele lat temu mechanizm pracy urządzenia [58], pomimo lawinowego wzrostu ilości danych na temat ogniw barwnikowych, jest nadal powszechnie akceptowany. Należy mieć jednak na uwadze, iż przebiegające procesy są bardziej skomplikowane, jak również zależne od specyfiki konkretnego ogniwa. Znane są przypadki pracujących ogniw słabo wpisujących się w powyżej proponowany mechanizm.

1.5. Antocyjany i antocyjanidyny jako fotouczulacze w DSSC

Należące do klasy flawonoidów antocyjaniny (ang. *anthocyanins*) stanowią jedną z głównych grup barwników naturalnych badanych pod kątem zastosowania w DSSC [217]. Są to związki obecne w kwiatach, liściach, łądygach, korzeniach, a przede wszystkim w owocach roślin [218]. Odpowiadają one m.in. za wspomaganie fotosyntezy poprzez zbieranie energii światła słonecznego i przekazywanie jej do pobliskich cząsteczek chlorofilu. Ponadto antocyjaniny charakteryzują się świetnymi właściwościami antyoksydacyjnymi, zapewniają roślinom fotoprotekcję oraz pomagają przyciągać owady [219-221]. Najpowszechniej występującymi w przyrodzie barwnikami tej grupy są pochodne pelargonidyny, cyjanidyny, delfinidyny, peonidyny i malwidyny (rys. 1.6) [218].



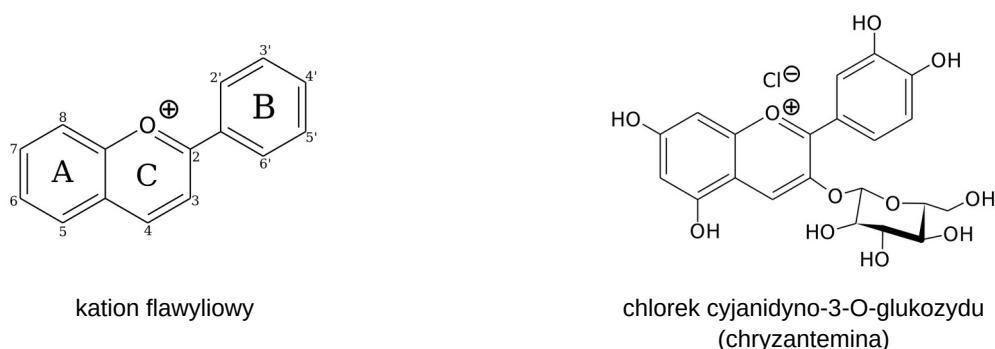
Rys. 1.6. Struktury kationów antocyjanidyn najpowszechniej występujących w przyrodzie.

Odkrywanie struktury antocyjanin, jak również opracowanie metod syntezy miało miejsce na początku XX wieku [218]. Słowo *antocyjan* (ang. *anthocyan*) zostało wprowadzone przez niemieckiego farmaceutę Ludwiga Clamora Marquarta; stanowi ono połączenie dwóch greckich wyrazów: *άνθος* (*ánthos*) – kwiat oraz *κυάνεος* (*kuáneos*) – ciemnoniebieski [222-224]. Istotny wkład w badania prowadzone nad budową antocyjanin miał Richard Willstätter. Odkrył on struktury cyjanidyny, delfinidyny oraz pelargonidyny [225-227]. Z racji, iż badane przez niego barwniki posiadały części cukrowe zwykł do nazwy *antocyjany* dodawać przyrostek *in* w celu podkreślenia faktu, iż są to związki należące do grupy glikozydów (stąd słowo *antocyjan* zamieniono na *antocyjanina*) [228]. Ponadto Willstätter zaproponował wyraz *antocyjanidyna* (ang. *anthocyanidin*) w celu określenia struktur bezcukrowych [224, 225]. Omawiane związki używane są m.in. w przemyśle spożywczym jako koloranty [229]. Są również cenione za swoje właściwości prozdrowotne [230]. Ponadto bada się je w celu zastosowania w układach wielostanowych, np. typu *write-read-erase* [217]. Antocyjaniny można również wykorzystać przy tworzeniu systemów naśladujących bramki logiczne. Jednakże, z racji swoich właściwości optycznych, stanowią one przede wszystkim grupę obiecujących fotouczulaczy dla zastosowania w DSSC.

Widmo absorpcyjne antocyjanidyn charakteryzuje się większymi molowymi współczynnikami ekstynkcji w porównaniu z metaloorganicznymi związkami rutenu, które z kolei zapewniają efektywniejszy transfer elektronu [231, 232]. Główne pasmo antocyjanin przypada na zakres

450 – 600 nm [233, 234]. Odpowiada ono przejściu typu $\pi - \pi^*$ [219] (są to przejścia do orbitalu LUMO [231, 232]). Drugie pasmo znajduje się przy długościach fali 250 – 300 nm. Położenie pików związane jest m.in. z obecnością podstawników (przede wszystkim z grupami hydroksylowymi). Ulegają one również przesunięciu w wyniku kompleksowania antocyjanin z jonami metali (np. Al, Fe, Sn, Ti, Cr, U) [235-240], zmian pH [241], oddziaływania ze strukturami supramolekularnymi (lub innymi związkami pochodzenia naturalnego) czy z powodu agregacji (w stężeniach barwnika powyżej 10^{-3} M). W rezultacie związki te mogą przybierać kolor od czerwonego poprzez fiolet, skończywszy na odcieniach niebieskich.

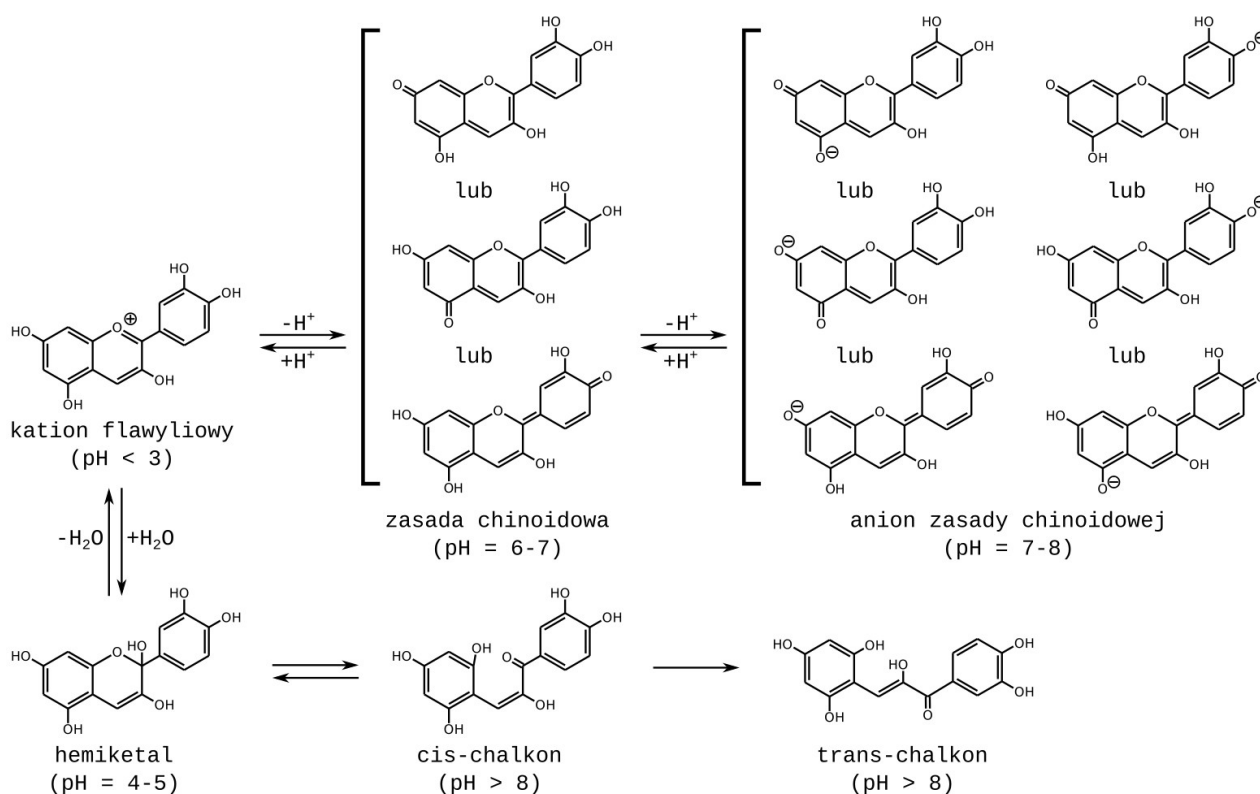
Podstawową jednostkę budującą antocyjaniny/antocyjanidyny stanowi kation flawyliowy [217]. Jest on zaprezentowany na rys. 1.7 wraz z przykładowym barwnikiem – chlorkiem cyjanidyno-3-O-glukozydu (chryzantemina). Warto tutaj wspomnieć, iż pierścień B odpowiada za absorpcję światła w zakresie widzialnym, podczas gdy ugrupowanie A związane jest z pasmem obecnym w ultrafiolecie [242].



Rys. 1.7. Struktura kationu flawyliowego oraz chryzanteminy.

Struktura kationu jest stabilna przede wszystkim w środowisku kwaśnym [219]. W wyniku zmian pH forma flawyliowa może przejść w inne indywidua [218, 233, 243]. Sieć reakcji, którym ulegają antocyjaniny/antocyjanidyny, pokazuje rys. 1.8 (jako przykład wybrano cyjanidynę). W wyniku wzrostu pH kation flawyliowy (nadający omawianym barwnikom kolor czerwony) może przyłączyć pochodzący z wody anion OH^- bądź ulec deprotonacji. Druga reakcja jest szybsza względem pierwszej. Hemiketal (forma bezbarwna) jest jednakże produktem bardziej stabilnym termodynamicznie. W następstwie dalszego wzrostu wartości pH zasada chinoidowa (wynik deprotonacji kationu flawyliowego odpowiadający za kolor fioletowy) może przekształcić się w formę anionową, oddając kolejny proton. Hemiketal również może ulegać dalszym przemianom.

W wyniku otwarcia się pierścienia C powstaje cis-chalkon (forma bezbarwna), którego oświetlenie powoduje przejście w izomer trans. W równowadze termodynamicznej wszystkie wspomniane formy współistnieją ze sobą, a ich poszczególne stężenia zależą głównie od pH i temperatury otoczenia, jak również od struktury konkretnej antocyjaniny/antocyjanidyny.

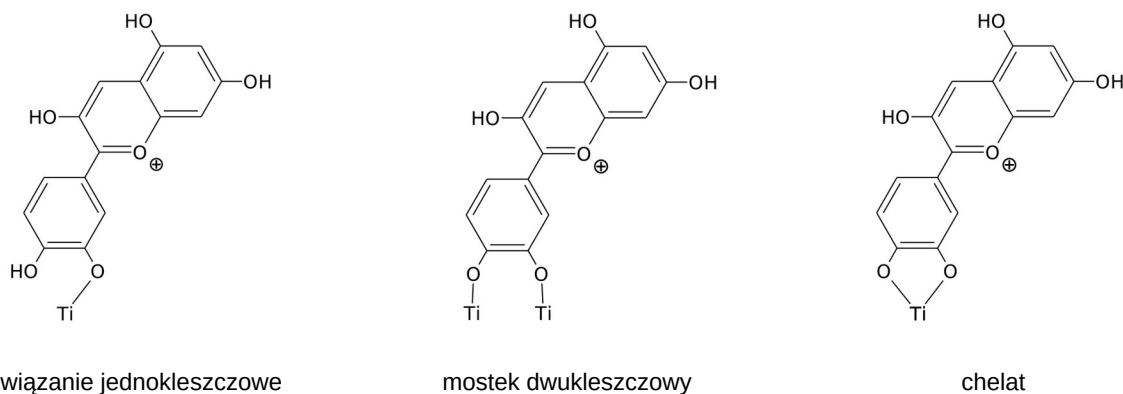


Rys. 1.8. Sieć reakcji antocyjanin/antocyjanidyn na przykładzie cyjanidyny. Sporządzono na podstawie [233, 243].

Łatwe uleganie warunkom zewnętrznym jest przyczyną małej stabilności tych związków. Głównym czynnikiem odpowiadającym za dekompozycję antocyjanin jest wzrost pH [241]. Ponadto barwniki te wykazują wrażliwość na kontakt z wodą oraz powietrzem [244]. Należy podkreślić, iż spadek stabilności pociąga za sobą degenerację właściwości foto-absorpcyjnych, a to z kolei przyczynia się do niższych wydajności potencjalnych ogniw [245, 246]. Jednakże antocyjaniny są w pewnym stopniu zabezpieczone przed dekompozycją. Grupą stabilizującą jest obecna w ich strukturze cząsteczka cukru [247, 248]. Zwykle przyłącza się ona w pozycjach 3 i 5; czasem może być podstawiona przy siódmym atomie węgla [249]. Ponadto w ramach czynnika poprawiającego trwałość w trakcie ekstrahowania omawianych związków stosuje się etanol [250].

Umożliwia on stabilizację kwasowości barwników uzyskanych z owoców, a w przypadku DSSC zapobiega ponadto rozpuszczaniu się fotoanody.

Strukturę antocyjanin utrwała również adsorpcja na powierzchni TiO_2 [251-255]. W wyniku oddziaływania z półprzewodnikiem kation barwnika ulega deprotonacji, tworząc silny kompleks zasady chinoidowej z atomem tytanu [256]. Proces ten odbywa się dzięki obecności grup hydroksylowych w pierścieniu B. Pomimo przewagi wspomnianej zasady, istnieje również niewielka populacja zaadsorbowanej formy flawyliowej [235]. W zależności od pH antocyjaniny mogą wiązać się z tlenkiem metalu na trzy sposoby (rys. 1.9.): połączenie jednokleszczowe, mostek dwukleszczowy oraz chelat [233, 257]. Najkorzystniejsza jest ostatnia możliwość [258].



Rys. 1.9. *Możliwe wiązania antocyjanina/antocyjanidyna z klastrem TiO_2 na przykładzie kationu flawyliowego cyjanidyny. Sporządzono na podstawie [233].*

Wykorzystanie antocyjanin i antocyjanidyn jako fotouczulaczy w DSSC jest szeroko opisane w literaturze. Jednakże, badacze dość często ograniczają się jedynie do zaprezentowania ekstrakcji barwników z surowców roślinnych i zastosowania ich w ogniwach barwnikowych [233]. Nie mniej pojawiło się również kilka publikacji pochylających się nad ustaleniem mechanizmu iniekcji elektronu, w tym prac obliczeniowych [218, 231, 233, 235, 256].

Tennakone i jego współpracownicy byli jednymi z pierwszych, którzy w budowie DSSC wykorzystali antocyjaninę [90]. W 1995 roku wspomniany zespół opublikował badania nad ogniwem barwnikowym z półprzewodnikiem CuI jako warstwą stałego elektrolitu. W ramach fotouczulacza badacze użyli cyjanidyny wyekstrahowanej z kwiatów anturium. W świetle słonecznym ($\sim 800 \text{ W/m}^2$) urządzenie osiągało wydajność konwersji około 0,8 % (tabela 1.1.).

Kolejną, wartą uwagi publikacją jest praca teoretyczno-eksperymentalna zaprezentowana w 1997 roku przez zespół Cherepy [235]. Celem autorów było określenie m.in. czasów życia stanu wzbudzonego pochodnej cyjanidyny, jak również określenie szybkości iniekcji oraz rekombinacji. Badacze zauważyli, iż orbital HOMO zlokalizowany jest w obrębie antocyjaniny, podczas gdy LUMO przesuwana się w stronę połączonego z cząsteczką barwnika atomu tytanu. Ponadto autorzy zwrócili uwagę na formowanie się silnego kompleksu między zasadą chinoidową oraz półprzewodnikiem poprzez chelat (choć nie wykluczyli oni istnienia innych modów oraz niewielkiego stężenia formy flawyliowej zaadsorbowanej na powierzchni TiO_2). Badacze oszacowali, iż iniekcja elektronu z cyjanidyny do dwutlenku tytanu zachodzi w czasie poniżej 100 fs. Zbudowana przez nich fotoanoda odznaczała się ciemnofioletowym kolorem i pozwoliła na budowę ogniwa o wydajności konwersji równej 0,56 % w pełnym słońcu. Jednakże układ ten ulegał szybkiej degradacji. Poprawa jego stabilności nastąpiła po nałożeniu filtra blokującego promieniowanie UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$).

W 2002 roku Dai oraz Rabani opublikowali wyniki pracy dotyczącej wykorzystania wodnego elektrolitu w DSSC, którego dotychczas unikano ze względu na jego tendencję do zatruwania ogniwa [259]. Badacze posłużyli się barwnikiem wyekstrahowanym z osnówek nasion granatu. Widmo absorpcyjne potwierdziło obecność chryzanteminy w uzyskanym wyciągu. Badano również wpływ pH oraz różnych kationów w elektrolicie (najlepsze wyniki uzyskano przy wykorzystaniu Na^+). Autorzy wykazali, iż woda nie wpływa negatywnie na zbudowane przez nich ogniwa. Ponadto daje ona lepsze parametry w porównaniu z elektrolitem opartym na etanolu. Najlepsze osiągi (wydajność kwantowa $\Phi = 0,74$, napięcie obwodu otwartego $V_{\text{oc}} = 0,45 \text{ V}$) uzyskało urządzenie oparte na wodnym roztworze przy pH wynoszącym jeden. Pomimo obiecujących wyników badacze stwierdzili, iż potrzebna jest analiza kolejnych układów w celu wykluczenia wpływu wody na degradację DSSC.

W 2006 roku Polo i Murakami Iha zaprezentowali ogniwa oparte o barwniki uzyskane z owoców żabotikaby oraz berberysu bukszpanolistnego [258]. Badacze wykazali obecność w obydwu wyciągach pochodnych delfinidyny oraz peonidyny. Lepsze parametry osiągało urządzenie oparte na ekstrakcie z żabotikaby. Kolejne ekstrakty roślinne zostały zaproponowane przez Wongcharee, Meeyoo i Chavadeja [260]. W 2007 roku badacze opublikowali wyniki swej pracy nad ogniwami opartymi na wyciągach z ketmii szczawiowej, klitorii ternateńskiej oraz ich mieszaninie. Pierwsza roślina charakteryzowała się wysoką zawartością kompleksów cyjanidyny oraz delfinidyny, podczas gdy w drugiej dominowały ternatyny (pochodne delfinidyny). Najlepszą

wydajność, równą 0,37%, osiągnęło ogniwo oparte na ekstrakcie z ketmii. Należy zauważyć, iż w przypadku mieszaniny nie zaobserwowano żadnego efektu synergicznego, mogącego wystąpić w przypadku innych barwników.

W 2008 roku Meng, Ren i Kaxiras zaprezentowali ważną pracę obliczeniową (wykorzystali metody oparte na TD-DFT) dotyczącą mechanizmu iniekcji elektronu pomiędzy cyjanidyną a nanodrutem anatazu [256]. W swoich badaniach autorzy posłużyli się jedynie formą bezcukrową, tłumacząc, iż część węglowodanowa absorbuje promieniowanie poniżej 210 nm – nie odgrywa ona zatem istotnej roli w procesie pozyskiwania energii. Obliczone widmo absorpcyjne cyjanidyny charakteryzowało się dwoma pasmami o maksimach przy długościach fali 520 i 410 nm. W następstwie adsorpcji barwnika na powierzchni nanodrutu wspomniane piki uległy przesunięciu w kierunku podczerwieni, uzyskując odpowiednio wartości 650 i 480 nm. Badacze przeprowadzili również analizę wpływu deprotonacji antocyjanidyny na rozmieszczenie poziomów energetycznych w kompleksie (proces ten przyczynia się do obserwowanej w pracach eksperymentalnych zmiany zabarwienia fotoanody – kolor czerwony ustępuje fioletowemu [235]). Wyniki wykazały, iż utrata protonu przez fotouczulacz w następstwie jego adsorpcji przyczyniła się do przesunięcia orbitali frontalnych w kierunku wyższych energii (HOMO przemieściło się ponadto nad pasmo walencyjne TiO_2). Według obliczeń poziom LUMO barwnika usytuowany był 0,1 – 0,3 eV poniżej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa TiO_2 reprezentowanego przez orbital LUMO+1 układu. Pomimo tego faktu badacze uznali, iż iniekcja elektronu jest możliwa dzięki jonowym ruchom termalnym obecnym w układzie; czas transferu oszacowali na 50 fs. Poza tym zespół przeprowadził obliczenia dla struktury uwzględniającej wakans atomu tlenu (powszechny defekt struktury TiO_2) bezpośrednio pod zaadsorbowaną cząsteczką barwnika. W następstwie wirtualny orbital frontalny cyjanidyny znalazł się 0,16 eV powyżej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa TiO_2 , satysfakcjonując w ten sposób wymagania stawiane fotouczulaczom. Autorzy uznali również bezpośrednie wzbudzenie elektronu z cyjanidyny do anatazu za mniej istotne ze względu na jego niewielki moment dipolowy.

W tym samym roku Calogero wraz z Di Marco zaprezentowali ogniwa barwnikowe bazujące na ekstraktach ze skórki psianki podłużnej (bakłażana) oraz z soku sycylijskiej pomarańczy Moro [261]. Pierwszy pigment bogaty był w nasuninę (pochodna delfinidyny), podczas gdy w drugim dominowała chryzantemina. Urządzenie oparte na wyciągu z pomarańczy dało lepszą wydajność konwersji równą 0,5 %. Jednocześnie ekstrakt ze skórki oberżyny zapewnił ogniwu efektywność na poziomie 0,4 %.

W 2012 roku Alhamed, Issa i Doubal zaprezentowali pracę, w której badali ekstrakty z malin, owoców Shami, winogron, hibiskusa oraz zielonych liści cytryny (te ostatnie posłużyły za źródło chlorofilu) [262]. Poza ogniwami opartymi na pojedynczych wyciągach badacze próbowali wykorzystywać ich mieszanki. Kompozycja ekstraktów z malin, hibiskusa i liści cytryny w stosunku 1:1:1 dała najlepszy efekt synergiczny. Wydajność konwersji ogniwa opartego na wspomnianej miksturze wynosiła 3,04 %.

W 2015 roku Lim i współpracownicy zaprezentowali wyniki dla wyciągów z owocu *Canarium odontophyllum* [263], lokalnie znanego jako kembayau. Badacze sporządzili ogniwa oparte na ekstrakcie zarówno o odczynie kwaśnym jak i obojętnym. Ponadto z pomocą chromatografii cieczowej wydzielili oni frakcje zawierające cyjanidynę, pelargonidynę oraz maritimetyno-6-O-glukozyd – związek z grupy auronów. Najlepszą wydajność równą 1,43 % osiągnęło ogniwo oparte na wyciągu bogatym w cyjanidynę.

Kolejna praca teoretyczno-eksperymentalna została opublikowana w 2017 roku przez zespół Sinopoli [233]. Badacze pochylili się nad analizą ogniwi opartych na pięciu chlorkach antocyjanidyn (chlorki cyjanidyny, delfinidyny, pelargonidyny, peonidyny oraz malwidyny). W ramach części obliczeniowej posłużyli się metodami opartymi na TD-DFT. Autorzy uzyskali widmo absorpcyjne dla cząsteczek w fazie gazowej jak i w wodzie (przy zastosowaniu modelu PCM). Prawdopodobnie badacze mylnie zinterpretowali współczynniki przejść pomiędzy orbitalami, biorąc je za wartości sił oscylatora poszczególnych wzbudzeń. Rozmieszczenie poziomów energetycznych barwników było odpowiednio dopasowane w odniesieniu do innych elementów ogniwa tylko przy uwzględnieniu rozpuszczalnika (w fazie gazowej orbital LUMO leżał poniżej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa TiO_2). Wyniki części eksperymentalnej wykazały, iż ogniwo oparte na pelargonidynie charakteryzuje się najwyższą sprawnością wynoszącą 1,40 %.

W 2018 roku Prima wraz ze współpracownikami zaprezentowali pracę teoretyczno-eksperymentalną, której celem było zbadanie mechanizmu transferu elektronu pomiędzy chryzanteminą i peonidyno-3-O-glukozydem a TiO_2 [231]. Autorzy badali izolowane związki jak i przypadek ich mieszaniny. Widmo absorpcyjne uzyskane metodami opartymi na TD-DFT wykazało przede wszystkim wzbudzenia niezależnych barwników do orbitalu LUMO. W przypadku ich mieszaniny, w głównym pikie pojawiły się dwa istotne wzbudzenia do LUMO+2 (czyli orbitalu o energii wyższej względem pierwszych nieobsadzonych poziomów cząsteczek niezależnych). Być może był to klucz do sukcesu, jaki odniosła wspomniana mikstura względem oddzielnych składników w badaniach eksperymentalnych. Ponadto w jej przypadku można zaobserwować typową

strukturę donor–akceptor, nieosiągalną dla izolowanych antocyjanin. Obliczenia wskazują, iż część dostarczająca elektron znajduje się w obrębie podstawnika cukrowego, podczas gdy pierścienie A i B molekuly odpowiadają za jego przyjęcie. Wyniki eksperymentalne potwierdziły efekt synergiczny mieszaniny. Uzyskane ogniwo charakteryzowało się wydajnością konwersji na poziomie 2,077 %.

Jeszcze w tym samym roku Lucioli i współpracownicy zaprezentowali metodę pozyskiwania barwnika z pędów borówki wysokiej Brigitta Blue wyhodowanych metodą kultur *in vitro* [264]. Otrzymany pigment bogaty był w pochodne cyjanidyny i delfinidyny. Ogniwo oparte na omawianym ekstrakcie uzyskało wydajność $0,31 \pm 0,01$ % w przypadku surowego wyciągu oraz $0,27 \pm 0,04$ % przy zastosowaniu oczyszczonego barwnika. Zespół Ahliha zaprezentował z kolei ogniwa oparte o wyciągi z czerwonej kapusty, czarnego ryżu oraz pitaji. Jednakże urządzenia te charakteryzowały się niewielkimi sprawnościami [265].

W 2019 roku Al-Alwani, Al-Mashaan i Abdullah opublikowali pracę porównującą wydajność ogniw opartych na ekstraktach z kwiatów iksory szkarłatnej (antocyjaniny) i liści palczatki włnistej (chlorofile) [266]. Ich głównym celem było ustalenie optymalnych parametrów ekstrakcji wybranych pigmentów. W obydwu przypadkach najlepsze warunki zapewniała temperatura w zakresie 70 – 80 °C, pH na poziomie 4 oraz wykorzystanie etanolu jako ekstrahenta. Ogniwo oparte na pigmentie chlorofilowym uzyskało wydajność 0,23 %, podczas gdy antocyjaniny zapewniły efektywność urządzenia równą 0,16 %.

W tym samym okresie Atli wraz ze współpracownikami opublikowali artykuł opisujący rezultaty badań nad wykorzystaniem w DSSC ekstraktów z owoców wiśni wonnej, marzany barwierskiej oraz jaśminu krzewiastego [267]. Analiza widm absorpcyjnych wykazała, iż obecne są w nich kolejno: cyjanidyna, delfinidyna i petunidyna lub peonidyna (wiśnia), malwidyna (marzana) oraz apigenidyna – związek należący do klasy flawonów (jaśmin). Najlepszą wydajnością równą 0,19 % odznaczało się ogniwo spreparowane przy zastosowaniu wyciągu z wiśni wonnej.

Zespół Sampaio, wykorzystując ekstrakt z owoców żabotikaby, porównywał wydajności ogniw otrzymanych dwiema różnymi technikami nakładania TiO₂ [268]. W przypadku metody *doctor blade* efektywność konwersji wyniosła 0,08 %, podczas gdy *spin coating* zapewnił sprawność na poziomie 0,13 %.

Grupa Shalini w trakcie badań nad domieszkowaniem TiO₂ korzystała z ekstraktu z kielichów ketmii szczawiowej [269]. Sześcioprocentowy dodatek jonów Na⁺ oraz drożdży piekarskich wyraźnie poprawił stabilność ogniwa, co pozwoliło na uzyskanie wydajności równej 2,40 %. Nawet po upływie 11 tygodni od początku swojej pracy, układ utrzymał zdolność konwersji na poziomie 0,51 %.

Kolejnym przykładem wykorzystania wyciągów bogatych w antocyjaniny jest praca zespołu Salwani Mohamada opublikowana w 2022 roku [270]. Ich celem było porównanie fotoanod bazujących na TiO_2 oraz ZnO oraz ich współdziałania z fotouczulaczami pochodzenia naturalnego. W ramach barwników autorzy wykorzystali ekstrakty z owoców borówki (rodzaj: *Vaccinium*, sekcja: *Cyanococcus*), granatu właściwego oraz czarnych jagód winorośli właściwej. Wyniki badań wykazały, iż w przypadku barwników naturalnych ZnO daje lepsze wyniki w porównaniu z konwencjonalnym TiO_2 . Tłumaczono to większą mobilnością elektronów półprzewodnika cynkowego. Najlepszą wydajność równą 3,63 % osiągnęło ogniwo bazujące na wyciągu otrzymanym z winogron. Badacze uznali, iż elektroda oparta na ZnO stanowi lepszy wybór w przypadku ogniw opartych na barwnikach naturalnych.

W 2022 roku Păușescu i współpracownicy zaprezentowali sześć nowych syntetycznych barwników inspirowanych naturalnymi antocyjanidynami [218]. Przeprowadzone obliczenia dla badanych związków w metanolu wykazały m.in. odpowiednie dopasowanie ich poziomów energetycznych. Ponadto badacze zbudowali i przetestowali ogniwa. Autorzy ustalili, iż zasada chinoidowa zapewnia urządzeniom lepsze parametry w przeciwieństwie do kationu flawyliowego.

W tym samym okresie Abdullah i inni opublikowali wyniki badań nad kopigmentacją fotoanody antocyjaninami pochodzącymi z jeżyny krzewiastej oraz chlorofilami wyekstrahowanymi z liści kratomu [241]. Badacze zauważyli efekt synergii w przypadku połączenia dwóch wyciągów. Ogniwo oparte na mieszance antocyjaniny–80%:chlorofil–20% odznaczało się najwyższą wydajnością równą $0,37 \pm 0,05$ %, podczas gdy urządzenia wykorzystujące pojedyncze ekstrakty zapewniały efektywności na poziomie $0,16 \pm 0,04$ % (antocyjaniny) i $0,08 \pm 0,02$ % (chlorofil). Badacze uznali, iż synergia jest następstwem poszerzenia zakresu absorbowanego światła i wynikającego stąd podwojenia liczby generowanych elektronów.

Wyniki poszczególnych grup badawczych ukazują antocyjaniny jako substancje zapewniające ogniwom barwnikowym niewielkie wydajności. Powodem takiego stanu rzeczy może być ich mała stabilność, nasilone procesy rekombinacyjne wymuszające bardziej skomplikowany mechanizm iniekcji elektronów, niedopasowanie poziomów energetycznych oraz niewielki wpływ innych wzbudzeń niż $S_0 \rightarrow S_1$. Istotne jest zatem prześledzenie procesów przejść elektronowych w wyniku oddziaływania antocyjanin/antocyjanidyn z promieniowaniem elektromagnetycznym. Ponadto należy ustalić dokładny mechanizm transferu ładunku z barwnika do półprzewodnika przy uwzględnieniu wszystkich możliwych wzbudzeń omawianych związków w zakresie długości fali 300 – 600 nm. Możliwością poprawy wydajności ogniw opartych na omawianej klasie związków

1.5. Antocyjany i antocyjanidyny jako fotouczulacze w DSSC

jest również ich kopigmentacja z chlorofilami. Umożliwia ona poszerzenia pasma absorpcyjnego fotoanody, a w rezultacie polepszenie wydajności DSSC. Można tu postawić hipotezę, iż w ko-uczulanych ogniwach efekt synergiczny wynika z obecności mechanizmu przenoszenia energii, jaki występuje pomiędzy antocyjaninami i chlorofilami w roślinach. Jest to zjawisko warte zbadania, jednakże nie jest ono tematem obecnej pracy.

Tabela 1.1. Parametry ogniw barwnikowych bazujących na pigmentach antocyjaninowych.

Źródło	Surowiec	Kompozycja	Oświetlenie	V _{oc} [mV]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
[90]	anturium	cyjanidyna	~ 800 W/m ²	375	2,5	-	0,8
[235]	rubus ursinus	cyjanidyna	AM 1,5	400 – 450	1,5 – 2,2	-	0,56
[258]	żabotikaba	delfinidyna peonidyna	AM 1,5	590	9,0	54	2,87*
	berberys bukspanolistny	delfinidyna peonidyna		470	6,2	36	1.05*
[260]	ketmia szczawiowa	cyjanidyna delfinidyna	AM 1,5	404	1,63	57	0,37
	klitoria ternateńska	ternatyna		372	0,37	33	0,05
	ketmia szczawiowa + klitoria ternateńska	cyjanidyna delfinidyna ternatyna		382	0,82	47	0,15
[261]	psianka podłużna	nasunina	AM 1,5	350	3,40	40	0,48
	sycylijska pomarańcza Moro	chryzantemina		340	3,84	50	0,66
[262]	maliny	antocyjaniny	AM 1,5	429	0,269	64,8	1,50
	jagody Shami			419	0,195	58,6	0,96
	winogrona			340	0,091	61,1	0,38
	hibiskus			388	0,161	60,0	0,75
	maliny + hibiskus + liście cytryny	antocyjaniny chlorofil		420	0,600	60,2	3,04
[263]	kembayau (frakcja CS3)	cyjanidyna	oświetlenie jednego słońca	350	9,74	54,6	1,43
	kembayau (frakcja CS2)	pelargonidyna		357	6,57	48,4	0,87
	kembayau (ekstrakt zakwaszony)	cyjanidyna pelargonidyna maritimeina		311	10,33	37,6	0,99
	kembayau (ekstrakt niezakwaszony)	cyjanidyna pelargonidyna maritimeina		419	3,54	59,3	0,68

1.5. Antocyjany i antocyjanidyny jako fotouczulacze w DSSC

[233]	związki	pelargonidyna	AM 1,5	422	5,17	64	1,40
	zakupione w postaci chlorków	cyjanidyna		302	2,17	59	0,39
		delfinidyna		324	2,37	57	0,44
		peonidyna		381	4,25	59	1,05
		malwidyna		360	2,05	66	0,49
[231]	czarny ryż	chryzantemina peonidyno-3-O-glukozyd	AM 1,5	523	5,364	74,0	2,077
	czarny ryż (frakcja 1)	chryzantemina		555	4,464	74,1	1,836
	czarny ryż (frakcja 2)	peonidyno-3-O-glukozyd		548	4,887	73,6	1,972
[264]	borówka wysoka Brigitta Blue (surowy ekstrakt)	cyjanidyna delfinidyna	-	270	2,36	48,12	0,31 ± 0,01
	borówka wysoka Brigitta Blue (oczyszczony ekstrakt)			260	1,90	53,23	0,27 ± 0,04
[265]	czerwona kapusta	antocyjaniny	1000 W/m ²	600	0,21	46	0,06
	czarny ryż			570	0,14	30	0,03
	pitaja			600	0,15	30	0,02
[266]	iksora szkarłatna	antocyjaniny	AM 1,5	530	0,4	75,93	0,16
[267]	wiśnia wonna	cyjanidyna delfinidyna petunidyna/ peonidyna	0,3 natężenia promieniowania słoneczn.	560	0,181	55	0,19
	marzana barwierska	malwidyna		580	0,142	48	0,13
[268]	żabotikaba (doctor blade)	delfinidyna peonidyna (wg [256])	AM 1,5 G	350	0,23	23	0,08
	żabotikaba (spin coating)			410	0,38	29	0,13
[269]	ketmia szczawiowa (bez domieszek)	cyjanidyna delfinidyna	-	450	4,8	42,8	0,92
	ketmia szczawiowa (6 % Na ⁺)			550	5,5	54,5	1,65
	ketmia szczawiowa (6 % Na ⁺ + 4 % drożdży)			580	6,2	60,4	2,17
	ketmia szczawiowa (6 % Na ⁺ + 6 % drożdży)			620	6,9	56,1	2,40

1.5. Antocyjany i antocyjanidyny jako fotouczulacze w DSSC

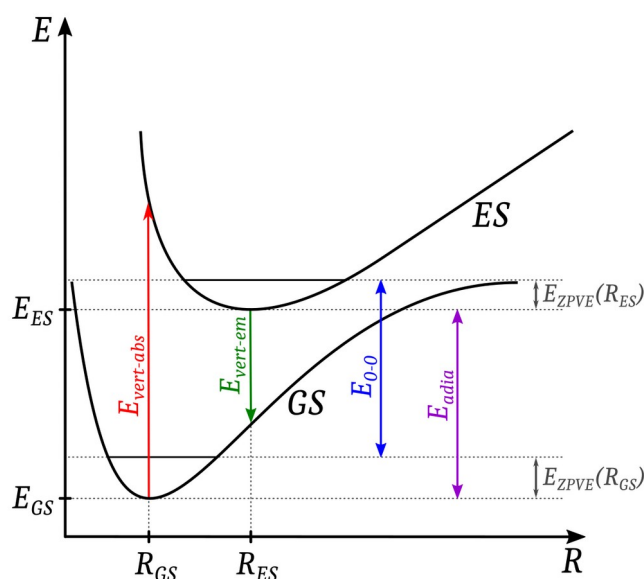
[270]	borówka (TiO ₂)	antocyjaniny	AM 1,5 G	1180	0,82	-	0,39
	borówka (ZnO)			790	7,12	-	2,81
	granat właściwy (TiO ₂)			350	5,86	-	0,93
	granat właściwy (ZnO)			710	7,12	-	3,03
	winorośl właściwa (TiO ₂)			520	6,69	-	1,05
	winorośl właściwa (ZnO)			730	9,72	-	3,63
[241]	jeżyna krzewiasta	antocyjaniny	AM 1,5 G	470	0,69	48	0,16 ± 0,04
	jeżyna krzewiasta + liście kratomu	antocyjaniny chlorofile		540	1,74	39	0,37 ± 0,05

*Obliczone za pomocą opublikowanych wartości.

1.6. Metody DFT i TD-DFT

W niniejszej pracy podstawową rolę odgrywa narzędzie obliczeniowe bazujące na teorii funkcjonałów gęstości, DFT (ang. *density functional theory*) [271-274], uwzględniającej zależność od czasu – TD-DFT (ang. *time dependent DFT*) [275-282]. Jej formalizm pozwala na uzyskanie stosunkowo tanim kosztem elektronowych stanów wzbudzonych [283-285]. Popularność metody wynika przede wszystkim z jej prostoty i szybkości [286-288]. Ponadto można ją sprzęgać z modelami opisującymi środowisko układu, takimi jak rozpuszczalniki [289-295], bio-cząsteczki [296-299], metale [300], ciała stałe [301-303], czy klatki molekularne [304, 305]. Metoda TD-DFT wykorzystywana jest do prowadzenia symulacji niezbędnych dla rozwoju organicznych diod, foto-przełączników, ogniw słonecznych, białek fluorescencyjnych, jak również w poszukiwaniu związków charakteryzujących się dużymi przesunięciami Stokesa [234].

Wyprowadzone przez Casidę w 1995 roku równania [283] czynią TD-DFT atrakcyjnym narzędziem służącym do wyznaczania właściwości spektroskopowych badanego układu (rys. 1.10). Informacje na temat elektronowych stanów wzbudzonych, sił oscylatora i energii wzbudzeń, jak również nakładania się funkcji oscylacyjnych pozwalają bez większych trudności uzyskać widma absorpcyjne i emisyjne [288]. Kształt oraz szerokość ich pasm otrzymuje się dzięki sprzęganiu TD-DFT z metodami Francka–Condon a i/lub Herzberga–Teller a [306-314]. Znajomość momentów dipolowych jak również rozkładu ładunków dla stanów podstawowego i wzbudzonych umożliwia ponadto śledzenie zmian polaryzacji układu [285], a dzięki dostępności gradientów [315-317] oraz hesjanów [318, 319], TD-DFT znajduje zastosowanie przy analizie hiperpowierzchni energii potencjalnej [288].



Rys. 1.10. Wielkości dostępne dzięki metodzie TD-DFT (E i R odpowiadają odpowiednio energii oraz geometrii); $E_{\text{vert-abs}}$ i $E_{\text{em-abs}}$ odnoszą się kolejno do energii wertykalnych absorpcji i emisji, E_{0-0} jest energią przejścia 0-0, E_{adia} stanowi różnicę minimów krzywych potencjalnych, natomiast E_{ZPVE} jest energią punktu zerowego stanu podstawowego GS (geometria R_{GS}) bądź wzbudzonego ES (geometria R_{ES}). Sporządzono na podstawie [285].

1.6.1 Formalizm DFT [320]

Chcąc lepiej zrozumieć formalizm TD-DFT, warto zapoznać się wstępnie ze stacjonarną wersją teorii – DFT. Problemem metody Hartree–Focka, standardu chemii obliczeniowej, jest brak uwzględnienia energii pochodzącej od korelacji elektronowej. Metoda ta w swych założeniach przyjmuje bowiem, iż poszczególne elektrony w układzie oddziałują jedynie z jądrem/-ami i rozmytą chmurą ładunku ujemnego. W rzeczywistości elektrony „widzą” się wzajemnie, co umożliwia im odpowiednie skorelowanie swoich ruchów. W wielu przypadkach wynikający stąd przyczynek do energii okazuje się niezwykle istotny. Powstaje zatem pytanie jak pokonać ograniczenia związane z metodą Hartree–Focka. W literaturze zazwyczaj proponowane są trzy rozwiązania [320]:

- Metody wielokonfiguracyjne (CI, MCSCF, CC,...) – polegają na zwiększeniu liczby członów w funkcji opisującej układ – jednak duża liczba dodatkowych wyznaczników może stanowić poważne wyzwanie dla maszyn obliczeniowych;
- Zastosowanie funkcji jawnie skorelowanych – podejście to zostawia nas z trudnymi do rozwiązania całkami;

- Metody powstałe na gruncie teorii funkcjonału gęstości (DFT) – są one zazwyczaj jednokonfiguracyjne, co pozwala uzyskać wyniki względnie tanim kosztem nawet dla dużych układów (takich jak opisane w niniejszej pracy kompleksy barwnik–TiO₂).

W dwóch pierwszych przypadkach hamiltonian jest jawnie zdefiniowany, podczas gdy trzecia droga tego nie gwarantuje.

Podsumowując, zastosowanie metod wielokonfiguracyjnych bądź jawnie skorelowanych funkcji stawia przed nami problemy natury obliczeniowej, od których może nas uwolnić DFT. Niestety odbywa się to kosztem przejrzystości operatora energii całkowitej. Cena nie jest jednak zbyt wygórowana, by podjąć ryzyko. Ponadto w przypadku DFT, w miejsce abstrakcyjnej funkcji falowej Ψ pojawia się gęstość elektronowa $\rho(\mathbf{r})$ z jasno określoną interpretacją fizyczną. Definiujemy ją następująco:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{\sigma} \int_{R^3} d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N |\Psi(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)|^2 \quad (1.2)$$

gdzie N oznacza liczbę elektronów, sumowanie odbywa się po wszystkich spinach, natomiast całkowanie uwzględnia $N-1$ (dowolnie wybranych) elektronów. Warto zauważyć, że:

$$\int_{R^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.3)$$

Gęstość elektronowa zawiera wszystkie informacje, jakie może przekazać nam funkcja falowa. Oba opisy są zatem równoważne, co stanowi opublikowane w 1964 roku I twierdzenie Hohenberga–Kohna [271]. DFT ma również swój odpowiednik zasady wariacyjnej. Jest on przedmiotem II twierdzenia wspomnianych badaczy z 1982 roku [321] głoszącego, iż istnieje pewna funkcja $\rho(\mathbf{r})$, dla której wielkość dowolnego funkcjonału $E^{HK}[\rho]$ nie może być niższa od wartości $E^{HK}[\rho_0]$. Funkcja $\rho_0(\mathbf{r})$ jest prawdziwą gęstością elektronową opisującą rzeczywisty układ, zaś wyrażenie $E^{HK}[\cdot]$, zwane funkcjonałem Hohenberga–Kohna, pozwala obliczyć jego energię. Zatem dla każdej dowolnej funkcji próbnej $\rho(\mathbf{r})$ spełniona jest nierówność:

$$E_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \geq E_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] = E_0 \quad (1.4)$$

Równość zachodzi jedynie dla $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$.

Przeszkodą uniemożliwiającą praktyczne wykorzystanie DFT jest nieznanostwo postaci funkcjonału $E_{HK}[\cdot]$. W jej sforsowaniu pomógł formalizm zaproponowany przez Kohna i Shama [272]. Jego ogólna idea sprowadza się do zastąpienia rzeczywistego układu nieoddziałującymi ze sobą elektronami znajdującymi się w potencjale v_{KS} . Potencjał ten jest tak dobrany, aby gęstość

fikcyjnego modelu odpowiadała rzeczywistej chmurze elektronowej wystawionej na działanie potencjału zewnętrznego v_{ext} . Równania Kohna–Shama są bardzo podobne do formalizmu Hartree–Focka – sposób rozwiązania obu zagadnień opiera się na metodzie iteracyjnej, natomiast stosowane operatory różnią się jedynie obecnością członu uwzględniającego korelację elektronową i poprawką do energii kinetycznej. Postać wyrażenia Kohna-Shama jest następująca:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{KS}\right)\varphi_j^{KS}(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \varphi_j^{KS}(\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

gdzie $-\frac{1}{2}\Delta$ odpowiada operatorowi energii kinetycznej fikcyjnego elektronu, zaś φ_j^{KS} to j-ty orbital Kohna–Shama o energii ε_j . Potencjał v_{KS} możemy zapisać następująco:

$$v_{KS} = v_{ext} + v_{coul} + v_{XC} \quad (1.6)$$

Przyczynek v_{ext} jest wspomnianym wcześniej potencjałem zewnętrznym rzeczywistego układu, v_{coul} stanowi sumę znanych z metody Hartree–Focka operatorów kulombowskich \hat{J}_j , zaś v_{XC} zapewnia korelację i wymianę fikcyjnym elektronom oraz poprawkę do ich energii kinetycznej (niepoprawny opis ruchu jest konsekwencją braku oddziaływania pomiędzy elektronami Kohna–Shama). Gęstość $\rho(\mathbf{r})$ jest zbudowana za pomocą orbitali uzyskanych z równania:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma} |\varphi_j^{KS}(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (1.7)$$

W tym miejscu należy podkreślić, że istnieje głęboka różnica między równaniami Hartree–Focka a Kohna–Shama. Podczas gdy równania Kohna–Shama prowadzą do w 100 % skorelowanej gęstości elektronowej przy założeniu znajomości v_0 , to równania Hartree–Focka dla najlepszego możliwego wyznacznika Slatera osiągają nieprzekraczalną granicę (granica Hartree–Focka) różniącą się dokładnego rozwiązania równania Schrödingera. Ostatecznie wyrażenie na całkowitą energię elektronową układu przyjmuje postać:

$$E_{el} = T_{KS}[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + (T_{real}[\rho] - T_{KS}[\rho] + E_{nl}[\rho]) = T_{KS}[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.8)$$

Poszczególne człony pochodzą odpowiednio od:

- kinetycznej energii fikcyjnych elektronów, $T_{KS}[\rho]$;
- potencjału zewnętrznego, $V_{ext}[\rho]$;
- odpychania kulombowskiego między elektronami, $J[\rho]$;
- energii korelacyjno-wymiennej $E_{XC}[\rho]$ uwzględniającej efekty nielocalne, $E_{NL}[\rho]$, jak również poprawkę do energii kinetycznej elektronów, $(T_{real}[\rho] - T_{KS}[\rho])$.

Pozostaje jednakże problem nieznannej postaci $E_{XC}[\cdot]$, która może być jedynie odgadnięta. Na „rynku” chemii obliczeniowej dostępnych jest wiele gotowych „zamienników”, które można wypróbować. Najbardziej powszechnym, ale często mocno krytykowanym funkcjonałem korelacyjno-wymiennym, jest B3LYP [322]. W niniejszej pracy ograniczono się jedynie do funkcjonału PBE0 [323] z uwzględnieniem empirycznej poprawki dyspersyjnej GD3 [324]. Funkcjonał ten bazuje na przybliżeniu zakładającym nielokalny charakter gęstości elektronowej wyrażający się poprzez jej gradient. Podstawę dla PBE0 stanowiły prace Beckego [325] i Perdew [326], które zaowocowały powstaniem rodziny funkcjonałów ACM0 opisywanej ogólną formułą:

$$E_{XC}^{ACM0} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{GGA}) \quad (1.9)$$

Należy zauważyć, iż powyższe wyrażenie poza członami związanymi z przybliżeniem nielokalnym (E_{XC}^{GGA} , E_x^{GGA}) uwzględnia energię wymienną Hartree–Focka E_x^{HF} . Do tak zaproponowanej formuły Adamo i Barone [323] wprowadzili funkcjonał opracowany przez Perdew, Burke’a i Ernzerhofa (PBE) [327]:

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (1.10)$$

Autorzy konceptu wykazali, że PBE0 świetnie odtwarza wyniki związane z energią wzbudzeń. Obok B3LYP funkcjonał ten jest powszechnie stosowany w badaniach fotouczulaczy.

1.6.2. Formalizm TD-DFT [328-330]

Teoria funkcjonału gęstości opisuje jedynie stan podstawowy. Chcąc otrzymać widmo optyczne, możemy spróbować obliczyć wzbudzenia atomu/molekuły/kompleksu jako różnicę energii między interesującym nas stanem wzbudzonym a podstawowym. Jednakże proponowane podejście nie daje zadowalających rezultatów. Innym sposobem jest zastosowanie metody DFT uwzględniającej zależność od czasu – TD-DFT. Za moment jej powstania przyjmuje się rok 1984, kiedy Runge i Gross [275] opublikowali twierdzenie analogiczne do sformułowania Hohenberga–Kohna stanowiące, iż dla danego układu, ewoluującego ze stanu początkowego Ψ_0 , zależny od czasu potencjał zewnętrzny $v_{ext}(\mathbf{r},t)$ jednoznacznie mapuje gęstość elektronową $\rho(\mathbf{r},t)$. Znajomość $\rho(\mathbf{r},t)$, umożliwia wyprowadzenie dokładnego wyrażenie na $v_{ext}(\mathbf{r},t)$ (i odwrotnie), co w konsekwencji pozwala na wyznaczenie postaci hamiltonianu. Gęstość elektronową zależną od czasu definiuje się, analogicznie do teorii stacjonarnej, jako:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = N \sum_{\sigma} \int_{R^3} d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N |\Psi(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N, t)|^2 \quad (1.11)$$

Należy zauważyć, że nie istnieje bezpośredni, intuicyjny przeskok z DFT do TD-DFT, ponieważ finalna teoria, poza uwzględnieniem zależności od czasu, wymaga znajomości stanu początkowego Ψ_0 . W konsekwencji twierdzenia Runge–Grossa uzyskuje się funkcję falową układu określoną z dokładnością do stałego czynnika fazowego $\alpha(t)$. Ponadto możliwe staje się przedstawienie jej jako funkcjonału $\rho(\mathbf{r}, t)$ i Ψ_0 :

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-i\alpha(t)} \Psi[\rho(\mathbf{r}, t), \Psi_0](t) \quad (1.12)$$

W TD-DFT także stosuje się równania Kohna–Shama. Analogicznie do DFT rozważa się układ nieoddziałujących ze sobą elektronów w potencjale $v_{KS}(\mathbf{r}, t)$. Ich stan podstawowy Φ_0 zdefiniowany jest zazwyczaj przez wyznacznik Słatera zbudowany z jednoelektronowych spinorbitali $\phi_j^{KS}(\mathbf{r}, 0)$. Jedynym wymaganiem stawianym funkcji Φ_0 jest umożliwienie przez nią dostępu do gęstości początkowej ρ_0 oraz jej gradientu $\nabla\rho_0$. Równania mają postać:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{KS}[\rho, \Phi_0](\mathbf{r}, t) \right] \phi_j^{KS}(\mathbf{r}, t) \quad (1.13)$$

Podobnie jak w przypadku DFT, potencjał Kohna–Shama v_{KS} składa się z oddziaływań: zewnętrznego v_{ext} , kulombowskiego v_{coul} oraz korelacyjno-wymiennej v_{XC} :

$$v_{KS}[\rho, \Phi_0](\mathbf{r}, t) = v_{ext}[\rho, \Psi_0](\mathbf{r}, t) + v_{coul}(\mathbf{r}, t) + v_{XC}(\mathbf{r}, t) \quad (1.14)$$

Gęstość elektronową buduje się za pomocą uzyskanych orbitali:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \sum_{\sigma} |\phi_j^{KS}(\mathbf{r}, \sigma, t)|^2 \quad (1.15)$$

Należy przypomnieć, iż $v_{ext}[\rho, \Psi_0](\mathbf{r}, t)$ jest potencjałem zewnętrznym rzeczywistych elektronów o stanie początkowym Ψ_0 , zaś $v_{KS}[\rho, \Phi_0](\mathbf{r}, t)$ stanowi jego fikcyjny odpowiednik, ewoluujący z Φ_0 , dobrany w ten sposób, aby obydwie funkcjonały związane były z tą samą gęstością $\rho(\mathbf{r}, t)$.

Uzyskanie widma absorpcyjnego z pomocą zaprezentowanego formalizmu jest jednakże nieekonomiczne. Rozwiązanie równania dostarcza zwykle większą ilość informacji niż jest w rzeczywistości potrzebna. Wzбудzenia elektronowe można jednak uzyskać mniejszym kosztem poprzez obliczanie niewielkich odchyłeń od stanu podstawowego układu za pomocą teorii odpowiedzi liniowej (ang. *linear response TD-DFT*, LR TD-DFT).

1.6.3. Formalizm LR TD-DFT [331]

Określmy pewien układ zbudowany za pomocą orbitali $\varphi_j^{KS}(\mathbf{r})$ i odpowiadających im energii ε_j stanowiących rozwiązania równania (1.5). Zależność od czasu wprowadza się poprzez przemnożenie $\varphi_j^{KS}(\mathbf{r})$ przez eksponentę $\exp(-i\varepsilon_j t)$:

$$\phi_j^{KS}(\mathbf{r}, t) = \varphi_j^{KS}(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\varepsilon_j t} \quad (1.16)$$

Powstała funkcja $\phi_j^{KS}(\mathbf{r}, t)$ spełnia równanie (1.13). Teoria odpowiedzi liniowej w gruncie rzeczy bazuje na rachunku zaburzeń – w chwili t' i położeniu \mathbf{r}' znajdujący się w stanie podstawowym układ o gęstości ρ_{GS} poddawany jest niewielkiej perturbacji zewnętrznego potencjału $\delta v_{ext}(\mathbf{r}, t)$. Następnie, w chwili t i położeniu \mathbf{r} , obserwowana jest jego reakcja. Wyprowadzenie wyrażenia na jego odpowiedź liniową zaczyna się od wstawienia do równania (1.13) wyrażeń uwzględniających perturbacje – orbitalu $\varphi_j^{KS}(\mathbf{r}) \cdot \exp(-i\varepsilon_j t) + \delta\phi_j^{KS}(\mathbf{r}, t)$ oraz potencjału $v_{KS}(\mathbf{r}) + \delta v_{KS}(\mathbf{r}, t)$:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{KS}(\mathbf{r}) + \delta v_{KS}(\mathbf{r}, t) - i\frac{\partial}{\partial t} \right) \left[\varphi_j^{KS}(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\varepsilon_j t} + \delta\phi_j^{KS}(\mathbf{r}, t) \right] = 0 \quad (1.17)$$

Zmianę $\delta\phi_j^{KS}(\mathbf{r}, t)$ można rozwinąć w szereg niezaburzonych orbitali Kohna–Shama:

$$\delta\phi_j^{KS}(\mathbf{r}, t) = \sum_{k \neq j} c_{jk}(t) \varphi_k^{KS}(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\varepsilon_k t} \quad (1.18)$$

Obecne w wyrażeniu współczynniki $c_{jk}(t)$ uzyskuje się poprzez skorzystanie z równania (1.17). Ostateczna formuła prezentuje się następująco :

$$c_{jk}(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r} \phi_k^*(\mathbf{r}) \delta v_{KS}(\mathbf{r}, t') \phi_j(\mathbf{r}) \exp[i(\varepsilon_k - \varepsilon_j)t'] \quad (1.19)$$

Następnie, z pomocą (1.17) – (1.19), znajduje się wyrażenie opisujące liniową odpowiedź gęstości układu $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = -i \int_{-\infty}^t d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^t dt' \delta v_{KS}(\mathbf{r}', t') \sum_j^N \sum_{k \neq j} \{ \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \cdot \exp[-i(\varepsilon_k - \varepsilon_j)(t - t')] - \phi_j(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r}') \exp[-i(\varepsilon_j - \varepsilon_k)(t - t')] \} \quad (1.20)$$

Zwykle wygodniej jest się poruszać w domenie częstości ω , dlatego też wyrażenie (1.20) poddaje się transformacji Fouriera. W jej wyniku liniowa odpowiedź gęstości $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ przyjmuje postać:

$$\delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \delta v_{KS}(\mathbf{r}', \omega) \quad (1.21)$$

gdzie $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ jest uproszczoną funkcją odpowiedzi liniowej:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_j \sum_k (n_j - n_k) \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{\omega + i\eta - (\epsilon_k - \epsilon_j)} \quad (1.22)$$

W powyższym wyrażeniu n_j odnosi się do obsadzenia orbitalu ϕ_j , zaś pojawienie się η wynika z zastosowanej w trakcie transformacji funkcji Heaviside'a odpowiedzialnej za poprawne granice całkowania. Kolejnym udogodnieniem jest zapisanie wyrażenia na $\delta\rho(\mathbf{r}, \omega)$ w postaci macierzowej. W tym celu należy zdefiniować element δP_{jk} :

$$\delta P_{jk}(\omega) = \chi_{jk}(\omega) \delta v_{KS,jk}(\omega) \quad (1.23)$$

Element macierzowy uproszczonej funkcji odpowiedzi liniowej $\chi_{jk}(\omega)$ prezentuje się następująco:

$$\chi_{jk}(\omega) = \frac{n_j - n_k}{\omega - (\epsilon_k - \epsilon_j)} \quad (1.24)$$

Kolejnym krokiem jest przedstawienie $v_{KS,jk}(\omega)$ jako sumy dwóch części – zewnętrznej $v_{ext,jk}(\omega)$ oraz elektronowej $v_{el,jk}(\omega)$:

$$\delta v_{KS,jk}(\omega) = \delta v_{ext,jk}(\omega) + \delta v_{el,jk}(\omega) \quad (1.25)$$

Pierwszy człon odnosi się do zmiany zewnętrznego potencjału działającego na elektrony Kohna–Shama:

$$\delta v_{ext,jk}(\omega) = \int d\mathbf{r} \phi_j^*(\mathbf{r}) \delta v_{ext}(\omega) \phi_k(\mathbf{r}) \quad (1.26)$$

zaś człon elektronowy $v_{el,jk}(\omega)$ można zapisać następująco:

$$\delta v_{el,jk}(\omega) = \sum_{l,m} K_{jk,lm}(\omega) \delta P_{lm}(\omega) \quad (1.27)$$

Element $K_{jk,lm}(\omega)$ jest sumą członów Hartreego $K_{jk,lm}^{Coul}$ oraz korelacyjno-wymiennej $K_{jk,lm}^{XC}$:

$$K_{jk,lm}^{Coul} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) \frac{1}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} \phi_l(\mathbf{r}') \phi_m^*(\mathbf{r}') \quad (1.28)$$

$$K_{jk,lm}^{XC}(\omega) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) f_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \phi_l(\mathbf{r}') \phi_m^*(\mathbf{r}') \quad (1.29)$$

Funkcja $f_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ to tzw. jądro korelacyjno-wymienne. Definiuje się je następująco:

$$f_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{\delta v_{XC}(\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} \quad (1.30)$$

Ostatecznie liniowa zmiana gęstości ma postać:

$$\delta \rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{j,k} \delta P_{jk}(\omega) \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) \quad (1.31)$$

Należy zauważyć, iż powyższe równania sprzęgają ze sobą δP_{jk} oraz $\delta v_{el,jk}(\omega)$. Odpowiedź liniową uzyskuje się zatem na drodze ich samouzgodnienia.

Chcąc uzyskać wyrażenie na energię wzbudzenia należy zacząć od uproszczonej funkcji odpowiedzi liniowej $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$. Wprowadzając do równania (1.22) orbitale Kohna-Shama oraz pozbywając się granicy $\eta \rightarrow 0$, otrzymuje się:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_j^N \sum_a \phi_a^{KS*}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS*}(\mathbf{r}') \phi_a^{KS}(\mathbf{r}') \frac{2(\varepsilon_j - \varepsilon_a)}{(\varepsilon_j - \varepsilon_a)^2 - \omega^2} \quad (1.32)$$

Indeksy j i k są powiązane z orbitalami obsadzonymi, natomiast a i b odpowiadają stanom wzbudzonym. Zakłada się również wzajemne znoszenie się ϕ_j^{KS} i ϕ_k^{KS} . Elementy macierzowe $\chi_{ja}(\omega)$ wyrażają się wzorem:

$$\chi_{ja}(\omega) = \frac{(\varepsilon_j - \varepsilon_a)}{(\varepsilon_j - \varepsilon_a)^2 - \omega^2} \quad (1.33)$$

W ramach dalszej procedury wprowadza się (1.18) do (1.8), co prowadzi do równania:

$$\sum_{k,b} [M_{ja,kb}(\omega) + \omega^2 S_{ja,kb}] \delta P_{kb}(\omega) = \delta v_{ext,ja}(\omega) \quad (1.34)$$

gdzie:

$$M_{ja,kb}(\omega) = \delta_{ab} \delta_{jk} (\varepsilon_k - \varepsilon_b) - 2 K_{ja,kb}(\omega) \quad (1.35)$$

$$S_{ja,kb} = \frac{\delta_{ab} \delta_{jk}}{(\varepsilon_k - \varepsilon_b)} \quad (1.36)$$

Elementy $M_{ja,kb}$ i $S_{ja,kb}$ tworzą odpowiednio macierze \mathbf{M} i \mathbf{S} . Przy założeniu, iż skończone zaburzenie zewnętrzne powoduje nieskończoną zmianę gęstości elektronowej, równanie (1.34) jest spełnione, kiedy wartość własna macierzy $[M_{ja,kb} + \omega^2 S_{ja,kb}]$ dla energii wzbudzenia, ω_k , jest równa zero. Wymóg ten prowadzi do wyrażenia macierzowego opisującego ω_k oraz odpowiadający jej wektor własny \mathbf{F}_k :

$$\mathbf{\Omega} \mathbf{F}_k = \omega_k^2 \mathbf{F}_k \quad (1.37)$$

gdzie:

$$\mathbf{\Omega} = -\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{M} \mathbf{S}^{-1/2} \quad (1.38)$$

Element macierzy $\mathbf{\Omega}$ można zapisać następująco:

$$\Omega_{ja,kb} = \delta_{ab} \delta_{jk} (\varepsilon_k - \varepsilon_b)^2 + 2 \sqrt{\varepsilon_a - \varepsilon_j} K_{ja,kb} \sqrt{\varepsilon_b - \varepsilon_k} \quad (1.39)$$

Uzyskawszy z równania (1.37) wektor własny \mathbf{F}_k można obliczyć siłę oscylatora k-tego wzbudzenia f_k , na co pozwala poniższa formuła:

$$f_k = \sum_{l=1}^3 |\mathbf{R}_l^\dagger \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F}_k|^2 \quad (1.40)$$

\mathbf{R}_l^\dagger jest tutaj sprzężeniem hermitowskim macierzy \mathbf{R}_l , której elementy można otrzymać następująco:

$$R_{l,jk} = \int d\mathbf{r} \phi_j^{KS*}(\mathbf{r}) R_l \phi_k^{KS}(\mathbf{r}) \quad (1.41)$$

gdzie R_l odnosi się do kierunku w układzie kartezjańskim (x, y lub z).

1.6.4. Równoważność gęstości i funkcji falowej w metodach przybliżonych

Udowodniona równoważność funkcji falowej i gęstości elektronowej jako pełne źródło informacji dla układu jest ograniczona do funkcji i gęstości idealnych, czyli skorelowanych w 100 %, których otrzymanie z powodów technicznych jest praktycznie niemożliwe. Powszechnie stosowane orbitale Hartree–Focka w metodzie orbitali molekularnych, jak i orbitale Kohna–Shama w metodzie DFT są skończoną sumą funkcji niezależnych (atomowej bazy funkcyjnej), podczas gdy rozwiązanie dokładne wymaga sumy nieskończonej. Przybliżenie takie prowadzi do skończonej sumy wyznaczników Slatera w metodach oddziaływania konfiguracji w przypadku funkcji falowej lub niepełnej reprezentacji gęstości elektronowej wykorzystanej dla konstrukcji funkcjonału gęstości. Literatura dotycząca baz funkcyjnych jest bardzo szeroka i jest pomocna w wyborze właściwej reprezentacji bazy dla badanego problemu. Należy zauważyć, że efekt wyboru bazy funkcyjnej orbitali atomowych jest różny dla przypadku metod CI oraz DFT.

1.6.5. Uwagi, problemy i przykłady

Ważną kwestią przy stosowaniu metody TD-DFT jest wybór odpowiedniego funkcjonału korelacyjno-wymiennego [288]. W przypadku barwników najczęściej stosuje się funkcjonały B3LYP [332, 333] oraz PBE0 [324, 334]. Popularność tych funkcjonałów wynika z dostarczanego przez nie rozsądnego opisu widm wertykalnych i w związku z tym są one powszechnie dostępne w pakietach obliczeniowych [335, 336].

Kolejnym ważnym zagadnieniem jest optymalizacja struktury molekuł. W przeciwieństwie do stanu podstawowego, elektronowy stan wzbudzony jest bardzo wrażliwy na wpływ środowiska [285]. Istotne jest zatem jego uwzględnienie w trakcie obliczeń. Otoczenie układu można wprowadzić dwojako:

- jawnie – poprzez fizyczne wprowadzenie cząsteczek środowiska, modelowanych zazwyczaj za pomocą mechaniki molekularnej – podejście to stanowi poważne wyzwanie obliczeniowe;
- niejawnie – zastąpienie fizycznego środowiska ciągłym medium, na co pozwalają modele PCM [337], SMx [338] bądź 3D-RISM [339, 340] – obliczenia takie są mniej wymagające, jednakże w wyniku takiego podejścia traci się informacje na temat specyficznych oddziaływań pomiędzy układem a otoczeniem.

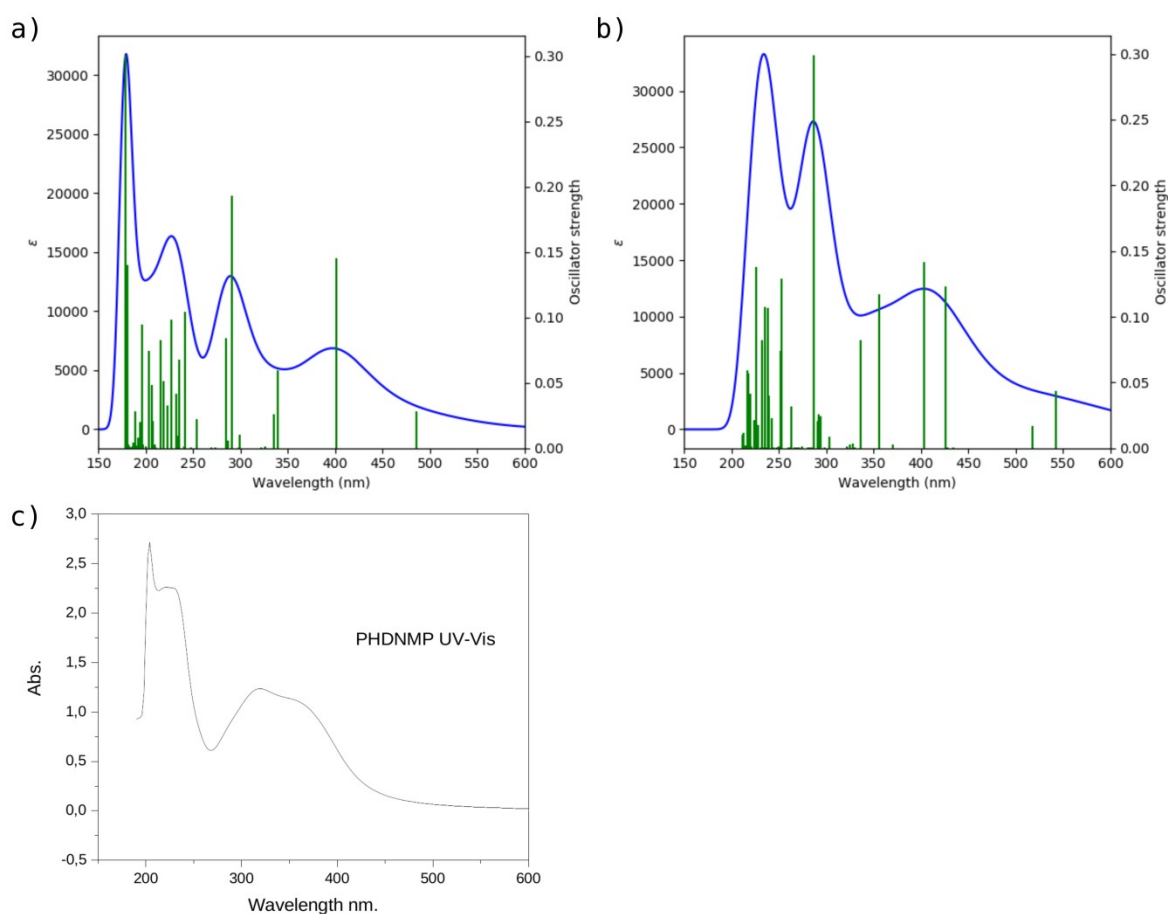
Uwzględnienie efektów środowiska przy obliczaniu widm elektronowych wymaga ponadto odniesienia się do stanów nierównowagowych [235]. Przejścia wertykalne są na tyle szybkie, iż jądra molekuly nie są w stanie natychmiastowo zareagować na zmiany chmury elektronowej oraz otoczenia. Stąd przy obliczaniu energii wertykalnej emisji, $E_{vert-em}$, i absorpcji światła, $E_{vert-abs}$, należy pamiętać o odpowiedniej geometrii cząsteczki (stan podstawowy – R_{GS} albo wzbudzony – R_{ES}) jak również o charakterystyce termodynamicznej stanu (równowagowy – eq , czy nierównowagowy – neq):

$$E_{vert-abs} = E_{ES}(R_{GS}; neq) - E_{GS}(R_{GS}; eq) \quad (1.42)$$

$$E_{vert-em} = E_{ES}(R_{ES}; eq) - E_{GS}(R_{ES}; neq) \quad (1.43)$$

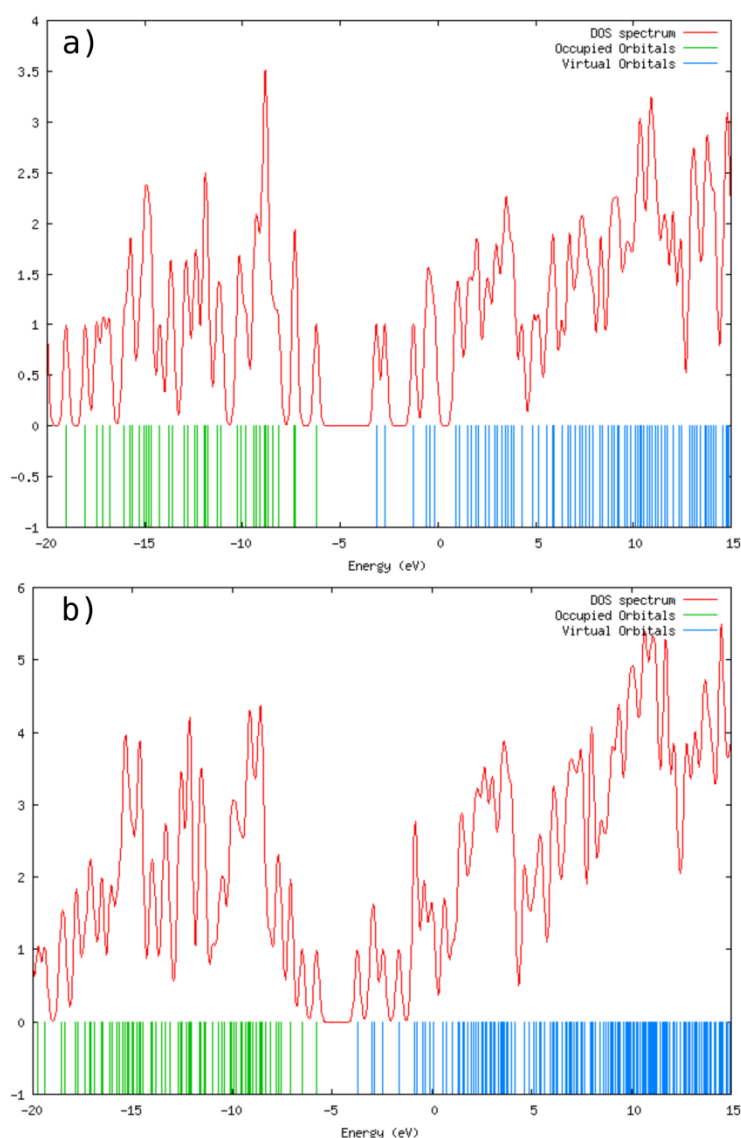
TD-DFT nie jest oczywiście metodą wolną od przybliżeń i w konsekwencji od straty precyzji. Główne problemy z jakimi się ona zmagają są następujące:

- Problemy polaryzacji elektron–dziura przyczyniają się do niewłaściwego oszacowania transferu ładunku [342-344] – w celu poprawy opisu tego procesu zwykle stosuje się funkcjonały HRS (ang. *range-separated hybrid functionals*) [345-347] uwzględniające pewien udział energii wymiennej Hartree–Focka;
- Kolejnym zagadnieniem, które możemy poprawić za pomocą wyżej wspomnianej klasy funkcjonałów są błędy przy optymalizacji elektronowych stanów wzbudzonych, które mogą pojawiać się przy zastosowaniu standardowych metod [348];
- Kłopotliwym układem dla TD-DFT są związki cyjaninowe, dla których opisywana metoda daje regularne błędy [349-356];
- Problemy mogą również wystąpić przy badaniu przejść typu singlet–tryplet z racji ich wrażliwości na stosowane przybliżenia [285].



Rys. 1.11. Widma absorpcyjne PHPDNM uzyskane metodą TD-DFT (FWHM = 5000, *a* – monomer, *b* – dimer); oraz na drodze eksperymentalnej (*c*). Źródło: [357].

Przykładem owocnego wykorzystania formalizmu TD-DFT są obliczenia widm absorpcyjnych związku PHPDNM wykonane przez autora prezentowanej dysertacji w celu wspomżenia interpretacji eksperymentalnych badań materiałowych wybranych pochodnych pirydyny [357]. Otrzymane widma w rozsądny sposób odtwarzają widmo zmierzone (rys. 1.11). Ponadto model teoretyczny dostarczył danych, niedostępnych na drodze eksperymentalnej, ważnych dla interpretacji spektroskopowych. Przykładowo, informacja ta pozwala prześledzić ewolucji badanego polimeru na podstawie zmian w obrazie gęstości stanów elektronowych (rys. 1.12).



Rys. 1.12. Widmo gęstości stanów a) monomeru, b) dimeru PHPDNM. Źródło: [357].

Obrazy orbitali molekularnych [357] oraz natura stanów elektronowych monomeru (tabela 1.2) i dimeru (tabela 1.3). Co ważniejsze, przeprowadzone rozważania istotnie wsparły wiedzę uzyskaną w laboratorium [357]. Dodatkowo, uzyskane rezultaty potwierdzają fakt, iż precyzja metody TD-DFT jest satysfakcjonująca dla rozmiarów badanych cząsteczek i kompleksów.

Tabela 1.2. Natura stanów elektronowych monomeru PHPDNM. Symbol c oznacza współczynnik przejścia, λ długość fali wzbudzającego światła, natomiast f siłę oscylatora. H i L odnoszą się do orbitali HOMO i LUMO. Ph i Py oznaczają kolejno pierścień fenylowy oraz pirydynowy. Źródło: [357].

Stan elektronowy	Wzbudzenie	λ [nm]	c	f	
1	75 → 76 (H → L)	Ph $\pi \rightarrow$ Py π	486	0,704	0,0278
2	75 → 77	Ph $\pi \rightarrow$ Py π	401	0,701	0,1457
3	73 → 76 74 → 76	Ph +Py $\pi \rightarrow$ Py π	340	-0,389 0,580	0,0593

Tabela 1.3. Natura stanów elektronowych dimeru PHPDNM. Symbol c oznacza współczynnik przejścia, λ długość fali wzbudzającego światła, f siłę oscylatora, M powiązane wzbudzenie monomeru, natomiast M - M przejście względem monomerami. H i L odnoszą się do orbitali HOMO i LUMO. Ph i Py oznaczają kolejno pierścień fenylowy oraz pirydynowy. Źródło: [357].

Stan elektronowy	Wzbudzenie	λ [nm]	c	f	M	M - M	
1	150 → 151 (H → L)	Ph $\pi \rightarrow$ Py π	816	0,706	0,0005	Trans 75 → 76 (H → L)	B → A
2	149 → 151	Ph $\pi \rightarrow$ Py π	542	0,705	0,0436	75 → 76 (H → L)	A → A
3	150 → 153	Ph $\pi \rightarrow$ Py π	518	0,702	0,0167	75 → 76 (H → L)	B → B
7	150 → 154	Ph $\pi \rightarrow$ Py π	426	0,532	0,1231	75 → 77	B → B
8	149 → 152	Ph $\pi \rightarrow$ Py π	404	0,703	0,1415	75 → 77	A → A

Innym przykładem wykorzystania metod TD-DFT jest symulacja oddziaływań barwnik-półprzewodnik. Chitumalla i współpracownicy w swojej publikacji dotyczącej opracowanych przez nich związków rutenu zwracają uwagę na użyteczność modelowania wspomnianych układów, wykorzystywanych w badaniach nad rodzajami wiązania pomiędzy fotoczułaczem a półprzewodnikiem, jak i transferem ładunku ze stanu podstawowego do wzbudzonego [358, 359]. Zazwyczaj, przy obliczeniach związanych z ogniwami barwnikowymi,

jako model półprzewodnika stosuje się anataz z płaszczyzną krystalograficzną (1 0 1). Autorzy prezentują dwa podejścia, które oferują metody obliczeniowe. Pierwszy sposób oparty jest na teorii ciała stałego przy zastosowaniu metod typu *plane-wave* DFT [358, 360, 361]. Uzyskane w ten sposób wartości pasm wzbronionych półprzewodnika są zgodne z wynikami eksperymentalnymi [358, 362, 363]. Drugą możliwością jest budowa klastra złożonego najczęściej z 16, 28, 38, 46, 60, 68 bądź 82 cząsteczek TiO_2 [358, 364-369]. Również i w tym przypadku, należy uzyskać płaszczyznę krystalograficzną (1 0 1) anatazu. Powstałe nanocząstki mają zazwyczaj średnicę od 0,6 do 2,0 nm. W przeciwieństwie do poprzedniego modelu, tak przygotowany układ barwnik- TiO_2 nie pozwala na przestudiowanie wszystkich rodzajów wiązań między fotouczulaczem a półprzewodnikiem, jednakże daje on większe możliwości obliczeniowe, co decyduje o jego popularności [358, 365, 367, 370, 371]. Przykładowo, dla takiego systemu realne staje się zastosowanie metod TD-DFT. Obliczenia prowadzono zwykle w fazie gazowej, jednakże autorzy dotarli do wyników uwzględniających obecność rozpuszczalnika. Ponadto Chitumalla i współpracownicy wskazują również, że taki układ można potraktować jako większą cząsteczkę, co pozwala przenieść rozważania na temat transferu ładunku na grunt orbitali molekularnych.

Modelowanie układu barwnik-półprzewodnik metodami DFT/TD-DFT można znaleźć w literaturze jako samodzielne studia teoretyczne, bądź uzupełnienia badań eksperymentalnych. W 2008 roku De Angelis wraz ze współpracownikami zaprezentował pracę obliczeniową dotyczącą znanych barwników na bazie rutenu N3 i N719 [372]. Celem zespołu było m.in. uzyskanie potencjałów oksydacyjnych wspomnianych fotouczulaczy dla stanów podstawowego i wzbudzonego. Badacze porównywali również poziomy energetyczne orbitali frontalnych zarówno izolowanych barwników jak i cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodnika. Autorzy w swych obliczeniach zastosowali klaster $(\text{TiO}_2)_{38}$.

Guo i inni [373], bazując na pracy grupy Perssona [374], wykorzystali kryształ $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$. Ich celem było wprowadzenie do barwników porfiryńowych mostka π opartego o ubogą w elektrony pirymidynę. Poza standardowymi metodami DFT/TD-DFT badacze przeprowadzili obliczenia przy pomocy formalizmów HF oraz CIS. Warty przytoczenia jest ich wniosek stwierdzający, iż zdolności fotochemiczne uczulaczy nie są jedynie zależne od pasma absorpcyjnego zawartego w widmie, ale również wynikają z przejść elektronowych, jakie ten pik reprezentuje.

Zespół Chena, stosując dwa modele powierzchni TiO_2 : $\text{Ti}_5\text{O}_{20}\text{H}_{22}$ – anataz (1 0 1) oraz $\text{Ti}_5\text{O}_{20}\text{H}_{20}$ – rutil (1 1 0), prowadził badania teoretyczne nad właściwościami barwników C101, J13 i N749 [375]. Naukowcy potwierdzili m.in. przewagę anatazu nad rutyłem w ogniwach DSSC. Należy

zwrócić uwagę na zaprezentowany w pracy rozkład orbitali frontalnych dla kompleksu C101-anataz. Podczas gdy HOMO układu znajdowało się w obrębie fotouczulacza, LUMO było zlokalizowane na grupie kotwiącej barwnika oraz półprzewodniku.

Zhang i inni, wykorzystując metody obliczeniowe, zajmowali się wpływem zmiany sekwencji grup budujących mostek π na własności fotochemiczne barwników trifenyloaminowych [376]. W swej pracy przyjęli model półprzewodnika w postaci klastra $(\text{TiO}_2)_9$ wykreowanego przez zespół Sánchez-de-Armasa [377].

Wu wraz ze swym zespołem zaprezentowała pracę eksperymentalno-teoretyczną traktującą na temat uzyskanych przez nich organicznych fotouczulaczy z mostkiem π bazującym na cyklopentaditiofenie [378]. W części obliczeniowej jako półprzewodnik badaczom posłużył klaster $(\text{TiO}_2)_{38}$. Warte uwagi jest uwzględnienie w ich rozważaniach dwóch mechanizmów iniekcji.

Wang i inni, stosując opisany wcześniej kryształ $(\text{TiO}_2)_6$ [375, 379], badali barwniki oparte na polioksymetalanach [380]. Autorzy wskazali na pozytywny wpływ dłuższych sprzężeń π -elektronowych w mostkach na właściwości absorpcyjne fotouczulaczy.

Kolejna praca eksperymentalno-teoretyczna została opublikowana przez zespół Marotta [381]. Badacze zaprezentowali barwniki bazujące na donorze zbudowanym z karbazolu i fenotiazyny. Grupa stosowała opisany wcześniej klaster $(\text{TiO}_2)_{82}$ [382]. Poza typowymi właściwościami badacze wymodelowali agregację barwników poprzez umieszczenie na jednym kryształce dwóch cząsteczek fotouczulacza oraz odwołali się do teorii Förstera, analizując transfer energii między karbazolem a fenotiazyną.

W 2014 roku poza wspomnianą wcześniej pracą grupy Chitumalli [358] możemy znaleźć publikację zespołu Li będącego studium na temat fotouczulaczy opartych o trifenyloaminę [383]. Również i w tym przypadku autorzy, posługując się metodami obliczeniowymi, wykorzystali klaster $(\text{TiO}_2)_{38}$. Zaprezentowany w pracy rozkład orbitali frontalnych dla kompleksów barwnik- TiO_2 ukazuje HOMO układu na fotouczulaczu, podczas gdy LUMO zlokalizowane na półprzewodniku.

Podsumowując, TD-DFT jest metodą dającą wiele możliwości. Pozwala ona przede wszystkim na optymalizację stanów wzbudzonych oraz widm elektronowych, co czyni z niej atrakcyjne narzędzie do badania własności optycznych układu. Dodatkowo, można ją bez większych problemów sprzęgać z modelami opisującymi środowisko, dzięki czemu uzyskane wartości są porównywalne z wynikami eksperymentalnymi. Należy jednak pamiętać o ograniczeniach. Widma rzeczywiste nie zawsze muszą opierać się jedynie na przejściach czysto wertykalnych (które

dostajemy w wyniku obliczeń TD-DFT), na co wskazują choćby błędy pojawiające się dla pochodnych cyjaninowych. Ponadto uzyskiwane wyniki zależą również od wyboru funkcjonału korelacyjno-wymiennego. Pomimo wspomnianych problemów, koszt i łatwość obliczeń czynią TD-DFT jedną z najpowszechniej stosowanych metod teoretycznych.

1.7 Uwzględnianie efektów rozpuszczalnikowych

1.7.1 Modele PCM

Badane cząsteczki bardzo rzadko są zawieszane w próżni. Zazwyczaj występują one w otoczeniu innych molekuł, z którymi oddziałują. W chemii bardzo często badana substancja znajduje się w pewnym rozpuszczalniku. Jego obecność wywiera znaczny wpływ na zachowanie cząsteczki poprzez oddziaływanie blisko- i dalekozasięgowe [384]. Przykładowo w wyniku oddziaływania układu z rozpuszczalnikiem, może dojść do zmiany szybkości zachodzących weń reakcji, przesunięcia jej stałej równowagi bądź zmian w charakterystyce pasm obecnych w różnego rodzaju widmach spektroskopowych.

W celu uwzględnienia omawianych efektów można wykorzystać model dyskretny (jawny), polegający na wprowadzeniu do układu odpowiedniej liczby cząsteczek rozpuszczalnika [285]. Podejście to okazuje się dosyć często nieekonomiczne ze względu na szybko rosnący koszt obliczeń wraz z dodawaniem kolejnych molekuł. Inną możliwość stanowią modele ciągłe (niejawne), w tym modele PCM (ang. *polarizable continuum model*) [285, 337, 384, 385]. W modelach PCM rozpuszczalnik traktuje się jako izotropowe medium charakteryzowane przez stałą dielektryczną ϵ [384]. Wewnątrz tak rozumianego ośrodka wycina się odpowiednią wnękę, w którą wprowadza się badaną molekułę bądź kompleks. Różnice pomiędzy poszczególnymi sformułowaniami PCM polegają na definiowaniu kształtu i rozmiaru wnęki, sposobie uwzględnienia oddziaływań dyspersyjnych, opisie substancji rozpuszczonej, zwłaszcza reprezentacji jego ładunku, czy też określeniu zmienności ϵ . Główną zaletą PCM jest ekonomiczność rozwiązania. Należy jednak nadmienić, iż w wyniku dokonywanych uproszczeń traci się informację na temat oddziaływań specyficznych krótkiego zasięgu, których przykładem mogą być wiązania wodorowe.

OGólny formalizm sprowadza się do tzw. modelu skupionego (ang. *focused model*), polegającego na zachowaniu jak najdokładniejszego opisu molekuły rozpuszczonej oraz zdolności oddziaływania

rozpuszczalnika przy możliwie maksymalnym ograniczeniu jego stopni swobody [385]. Uwzględniając przybliżenie Borna–Oppenheimera, hamiltonian układu, $\hat{H}^{MR}(\mathbf{m}, \mathbf{r})$, przyjmuje postać:

$$\hat{H}^{MR}(\mathbf{m}, \mathbf{r}) = \hat{H}^M(\mathbf{m}) + \hat{H}^R(\mathbf{r}) + \hat{H}^{int}(\mathbf{m}, \mathbf{r}) \quad (1.44)$$

gdzie część $\hat{H}^M(\mathbf{m})$ reprezentuje rozpuszczoną molekułę, zależną od stopni swobody wyrażonych poprzez wektor \mathbf{m} , $\hat{H}^R(\mathbf{r})$ odnosi się do otaczającego molekułę rozpuszczalnika, określonego przez wektor \mathbf{r} , natomiast $\hat{H}^{int}(\mathbf{m}, \mathbf{r})$ opisuje oddziaływanie pomiędzy obiema częściami układu. W ramach modeli PCM opuszcza się człon $\hat{H}^R(\mathbf{r})$, a $\hat{H}^{int}(\mathbf{m}, \mathbf{r})$ zostaje zamieniony na potencjał oddziaływania, V^{int} , zwany polem reakcji rozpuszczalnika (ang. *solvent reaction field*). Efektywny hamiltonian układu, $\hat{H}_{eff}^{MR}(\mathbf{m}, \mathbf{r})$, przyjmuje zatem postać:

$$\hat{H}_{eff}^{MR}(\mathbf{m}, \mathbf{r}) = \hat{H}^M(\mathbf{m}) + V^{int}[\mathbf{m}, Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \quad (1.45)$$

Wielkość V^{int} zależna jest zarówno od polaryzacji cząsteczki rozpuszczonej jak i funkcji odpowiedzi liniowej rozpuszczalnika $Q(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Biorąc pod uwagę, iż polaryzacja wyróżnionych części układu jest obustronna, modele PCM są rozwiązywane w procesie iteracyjnym dążącym do samouzgodnienia. Podejście to jest w literaturze nazywana samouzgodnionym polem reakcji SCRF (ang. *self-consistent reaction field*) [384]. Ogólne wyrażenie na potencjał V^{int} rozpuszczalnika oddziałującego z zawierającą N elektronów oraz M jąder cząsteczką można zapisać następująco [386]:

$$V^{int} = -\sum_{i=1}^N V_{\sigma}(\mathbf{r}_i) + \sum_{\alpha=1}^M Z_{\alpha} V_{\sigma}(\mathbf{R}_{\alpha}) \quad (1.46)$$

gdzie $V_{\sigma}(\mathbf{r})$ to potencjał reakcji rozpuszczalnika pojawiający się na powierzchni wnęki (ang. *solvent reaction potential*). Wektor \mathbf{r}_i odnosi się do współrzędnych i -tego elektronu, a \mathbf{R}_{α} opisuje położenie jądra α o ładunku Z_{α} . W celu znalezienia postaci funkcji $V_{\sigma}(\mathbf{r})$ konieczne jest rozwiązanie równania Poissona, które w przypadku PCM można uprościć do poniższych wyrażeń:

$$\text{wewnątrz wnęki: } -\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 4\pi\rho_M(\mathbf{r}) \quad (1.47)$$

$$\text{na zewnątrz wnęki: } -\epsilon\nabla^2 V(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.48)$$

gdzie:

$$V(\mathbf{r}) = V_M(\mathbf{r}) + V_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.49)$$

$V_M(\mathbf{r})$ odnosi się do potencjału elektrostatycznego molekuly rozpuszczonej. Warunki brzegowe zagadnienia wymuszają ponadto ciągłość potencjału jak i nieciągłość jego gradientu przy przechodzeniu przez granicę wnęki. W celu rozwiązania tak postawionego problemu stosuje się podejście całkowe pozornego ładunku powierzchniowego ASC, $\sigma(\mathbf{r})$, (ang. *apparent surface charge*) [387]. Podejście to powiązane jest z trzema operatorami rzutowania Calderóna [388]:

$$\hat{S}\sigma(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^2\mathbf{r}' = V_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (1.50)$$

$$\hat{D}^*\sigma(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial}{\partial \hat{n}_r} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) \sigma(\mathbf{r}') d^2\mathbf{r}' \quad (1.51)$$

$$\hat{D}\sigma(\mathbf{r}) = \int_{\Gamma} \left(\frac{\partial}{\partial \hat{n}_{r'}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) \sigma(\mathbf{r}') d^2\mathbf{r}' \quad (1.52)$$

Całkowanie w każdym przypadku odbywa się po powierzchni wnęki, Γ . Wyrażenie (1.50) reprezentuje wspomniany wcześniej potencjał reakcji rozpuszczalnika. Kolejny operator, (1.51), odnosi się do wytwarzanego przez ASC pola elektrycznego, normalnego do powierzchni wnęki. Obecny w nim symbol \hat{n}_r oznacza jednostkowy wektor normalny do powierzchni wnęki w punkcie \mathbf{r} . Ostatnią formułę, (1.52), można tłumaczyć jako całkę pola normalnego do powierzchni wnęki. Znak $\hat{n}_{r'}$ jest analogiczny do \hat{n}_r . Operatory Calderóna wiążą ze sobą potencjał wytwarzany przez ładunek znajdujący się wewnątrz wnęki z polem elektrycznym, normalnym do powierzchni wnęki. W celu praktycznego wykorzystania modeli PCM konieczne jest oszacowanie wartości całek w wyrażeniach (1.50) – (1.52) [387].

1.7.2. Efekty rozpuszczalnikowe przy modelowaniu absorpcji oraz fluorescencji

Przy modelowaniu zjawisk absorpcji oraz fluorescencji należy mieć na uwadze, iż są to procesy szybkie, na które układ nie reaguje natychmiastowo [341]. Odpowiedź układu na zaburzenie składa się bowiem z dwóch efektów zachodzących w różnych skalach czasowych [389, 390], a mianowicie szybkiej relaksacji rozkładu gęstości elektronowej oraz wolniejszej zmiany pozycji jąder atomowych. Procesy związane z ruchem elektronów przebiegają niemal natychmiastowo, podczas gdy reorganizacja geometrii cząsteczki zachodzi znacznie wolniej. W wyniku odpowiedzi obu tych czynników na zaburzenie układu osiągnięty zostaje stan równowagi. W przypadku, gdy na absorpcję bądź emisję promieniowania reaguje jedynie gęstość elektronowa, a orientacja struktury pozostaje niezmienną, układ znajduje się w stanie nierównowagowym. Uwzględnienie powyższych efektów

jest istotne w modelowaniu widm wertykalnych. W celu dopasowania pola reakcji do zmian wynikających z zaburzenia układu stosowane są podejścia *corrected linear response (CLR)* [391] oraz *state-specific (SS)* [392, 393]. CLR wykorzystuje się w obliczeniach absorpcji promieniowania związanej ze wzbudzeniami odznaczającymi się dużymi wartościami siły oscylatora [341]. SS stosuje się natomiast w przypadku emisji. Umożliwia ono uzyskanie poprawnego pola reakcji dla równowagowego stanu wzbudzonego oraz stanu nierównowagowego powstałego w następstwie fluorescencji. SS sprawdza się również przy absorpcji charakteryzującej się niewielkimi wartościami siły oscylatora.

Modelowanie absorpcji oraz emisji promieniowania za pomocą wspomnianych formalizmów przebiega etapowo [341]. Na początku cząsteczka znajduje się w równowadze z rozpuszczalnikiem i pole reakcji odpowiada stanowi podstawowemu układu. W następstwie absorpcji promieniowania rozkład gęstości elektronowej cząsteczki ulega zmianie, zmieniając jednocześnie polaryzację rozpuszczalnika. Początkowo nie dochodzi do zmian orientujących geometrię. Pole reakcji (wciąż definiowane na bazie gęstości elektronowej stanu podstawowego) należy odpowiednio dopasować za pomocą podejścia CLR (ewentualnie SS) tak, aby układ znajdował się w stanie nierównowagowym. W wyniku pełnej relaksacji, w wyniku której dochodzą do głosu efekty geometryczne, orientujące strukturę, wzbudzony układ osiąga nową równowagę. Należy zatem powtórnie określić pole reakcji, bazując tym razem na gęstości elektronowej stanu wzbudzonego. Wykorzystuje się w tym celu podejście SS. Ostatnim etapem jest emisja promieniowania. Tak, jak w przypadku absorpcji, w wyniku reorganizacji chmury elektronowej układ wchodzi w stan nierównowagowy, co wymaga ponownego dopasowania pola reakcji (zdefiniowanego w oparciu o stan wzbudzony układu) za pomocą podejścia SS. Każdej zmianie (relaksacji) gęstości elektronowej towarzyszy zmiana momentu dipolowego cząsteczki rozpuszczonej. Moment dipolowy jest dobrą miarą separacji ładunku w cząsteczce dla badanych układów z przeniesieniem ładunku.

Rozdział 2

Cel pracy

Dotychczasowe ogniwa bazujące na antocyjaninach/antocyjanidynach charakteryzują się bardzo niskimi parametrami (tabela 1.1, str. 43). Istnieje zatem potrzeba dogłębnej analizy procesów zachodzących wewnątrz omawianych urządzeń. Na uwagę zasługuje przede wszystkim proces iniekcji elektronu z barwnika do półprzewodnika, jego mechanizm oraz efektywność.

Celem niniejszej pracy jest:

- ewaluacja przydatności związków flawyliowych pochodzenia naturalnego jako fotouczulaczy w ogniwach typu DSSC poprzez modelowanie metodami teoretycznymi procesu przeniesienia elektronu z barwnika do półprzewodnika zachodzącego na skutek absorpcji światła;
- określenie czynników wpływających na zachowanie kompleksu barwnik-półprzewodnik jak i przebieg potencjalnego transferu ładunku pomiędzy poszczególnymi częściami układu;
- próba wymodelowania uproszczonej charakterystyki prądowo-napięciowej potencjalnych ogniw za pomocą wyników uzyskanych na drodze teoretycznej;
- określenie wpływu mostka separacyjnego na właściwości barwników tetrachydrochinolinowych, ich kompleksów z klastrem $Ti(OH)_4$, oraz porównanie rezultatów z danymi eksperymentalnymi.

Rozdział 3

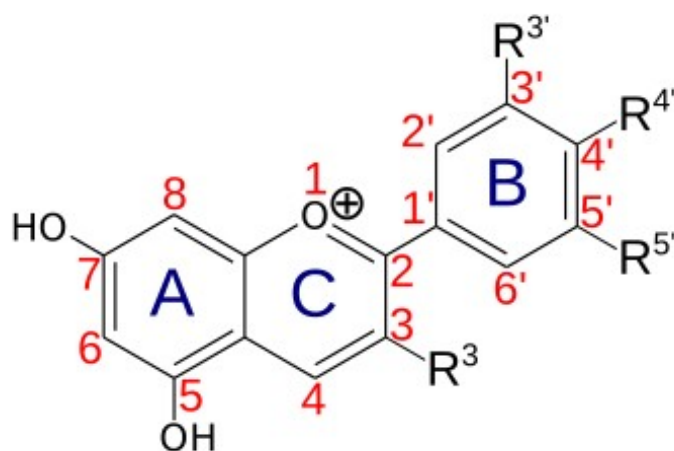
Metodyka pracy

W ramach pracy posłużono się metodami obliczeniowymi DFT [271-274] i TD-DFT [276-282]. Jako człon korelacyjno-wymienny wykorzystano funkcjonał hybrydowy PBE0 [323] z poprawką dyspersyjną Grimme'a GD3 [324] (dla porównania wyników dla różnych funkcjonałów wybrano ponadto funkcjonały B3LYP [322], CAM-B3LYP [394], B3P86 [322, 395] oraz B3PW91 [322, 396] – poprawkę dyspersyjną GD3 uwzględniono we wszystkich obliczeniach z wyjątkiem dla B3P86). W przypadku podrozdziału poświęconemu wynikom izolowanych struktur barwników (podrozdział 4.1, str. 68) wykorzystano bazę funkcyjną Dunninga aug-cc-pVDZ [397], natomiast efekty rozpuszczalnikowe obliczono za pomocą modelu IEFPCM [398-400]. Kompleksy barwnik-półprzewodnik modelowano jako klastry dwutlenku tytanu: anatazu $(\text{TiO}_2)_{18} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ oraz rutylu $(\text{TiO}_2)_{20} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. W tym przypadku zastosowano pseudopotencjał MDF10 [401] dla atomów Ti i cc-pVDZ dla pozostałych atomów [400]. Obliczenia dla barwników tetrahydrochinolinowych oraz ich kompleksów z klastrem $\text{Ti}(\text{OH})_4$ wykonano, wykorzystując bazę funkcyjną spaug-cc-pVTZ. Jako model opisujący efekty rozpuszczalnikowe w układach kompleksów wykorzystano metodę CPCM [403, 404]. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem pakietu oprogramowania *Gaussian 16* [405]. W celu wizualizacji struktur cząsteczek oraz orbitali molekularnych wykorzystano oprogramowanie *Gabedit* [406], *Avogadro 2* [407] oraz *GausView 6* [408]. W celu wizualizacji widm badanych układów posłużono się programami *GaussSum* [409] oraz *Gnuplot* [410]. Szerokość połówkową pasm widmowych ustawiono we wszystkich przypadkach jako 3000 cm^{-1} . W celu wizualizacji orbitali molekularnych dobrano parametr izopowierzchni równy 0,03 jednostki.

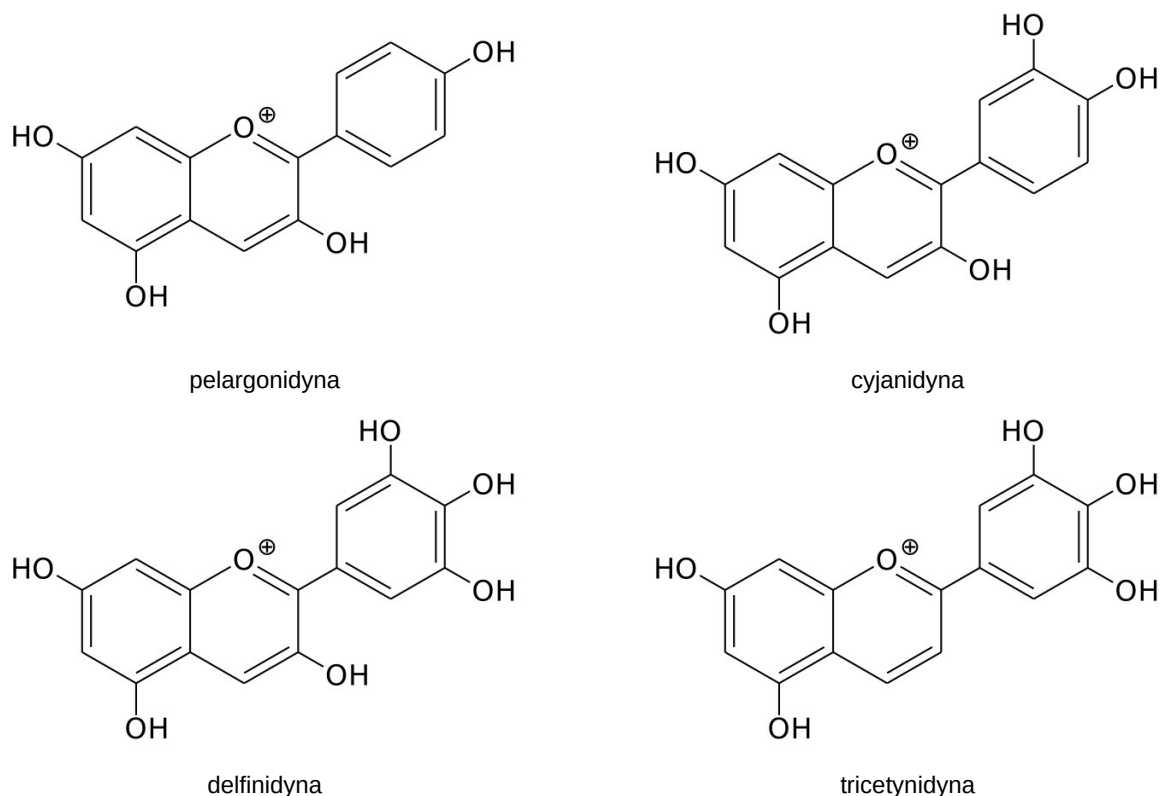
Rozdział 4

Właściwości strukturalne, spektroskopowe oraz termodynamiczne kationów antocyjanidyn i ich kompleksów z krysztalami TiO_2

Badane barwniki należą do grupy związków opartych na kationach flawyliowych (rys. 4.1) tworzących kompleksy z anionami chlorkowymi. W ramach przeprowadzonych studiów jako reprezentantów rzeczywistych układów wybrano kationy pelargonidyny, cyjanidyny, delfinidyny i tricetynidyny (rys. 4.2) oraz ich kompleksy z klastrami $(\text{TiO}_2)_{18} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ i $(\text{TiO}_2)_{20} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ reprezentującymi kolejno kryształ anatazu i rutylu. Prezentowane studia zostały wykonane w ramach metody DFT dla stanów podstawowych i metody TD-DFT dla elektronowych stanów wzbudzonych. Efekty rozpuszczalnikowe zostały uwzględnione przy użyciu polaryzowalnego ciągłego modelu rozpuszczalnika w wariantach IEFPCM (dla izolowanych kationów) oraz CPCM (dla kompleksów kation-półprzewodnik). W reprodukcji widm uwzględniono 100 elektronowych stanów wzbudzonych w przypadku izolowanych kationów, 20 elektronowych stanów wzbudzonych dla kompleksów barwnik-półprzewodnik w fazie gazowej oraz 50 elektronowych stanów wzbudzonych dla kompleksów barwnik-półprzewodnik w rozpuszczalniku.



Rys. 4.1. Macierzysta struktura badanych antocyjanidyn z numeracją szkieletu węglowego ($R^x = \text{H}, \text{OH}$).



Rys. 4.2. Struktury badanych kationów.

4.1. Właściwości kationów flawliowych

4.1.1. Struktury kationów w elektronowych stanach podstawowym i wzbudzonym

W trakcie optymalizacji geometrii znaleziono dwa konformery ze względu na kąt dwuścienny pomiędzy pierścieniami B i C. Kąt ten jest kontrolowany przez oddziałujące atomy wodoru C6'H i C3OH. Oddziaływanie to prowadzi do konformeru płaskiego (P – ang. *planar*) i przestrzennego (N – ang. *nonplanar*). W przypadku kationu tricetynidyny istnieje tylko struktura płaska.

Tabela 4.1 prezentuje różnice energii między konformerami P i N w różnych środowiskach, ΔE_{N-P} , w elektronowych stanach podstawowym, S_0 , i wzbudzonym, S_1 . Obliczone różnice wartości ΔE_{N-P} są niewielkie (rzędu meV) oraz wskazują na większą stabilność kationów P. Można zatem przyjąć, iż dobór odpowiedniej struktury w ramach prowadzonych symulacji ma znaczenie drugorzędne. W przypadku stanu S_0 najmniejszymi wartościami ΔE_{N-P} odznaczają się struktury w fazie gazowej, podczas gdy dla stanu S_1 przypadają one dla barwników w rozpuszczalnikach. Dostrzegalny jest również wpływ sposobu modelowania pola reakcji rozpuszczalnika na różnice energii pomiędzy konformerami. Należy zatem zachować, ze względu na precyzję stosowanych przybliżeń, ostrożność

w interpretacji rezultatów. Zastosowanie symulacji stanu S_1 podejście SS skutkuje większymi wartościami ΔE_{N-P} niż w przypadku podejścia CLR. Ponadto znaleziono, iż różnice energii dla poszczególnych kationów w wodzie i etanolu są bardzo podobne, co może wskazywać na zbliżony charakter oddziaływania antocyjanidyn z obydwoma rozpuszczalnikami.

W tabeli 4.1 są ponadto zestawione długości wiązań pomiędzy pierścieniami B i C, R_{B-C} , badanych kationów oraz kąty dwuścienny pomiędzy nimi, φ_{B-C} . Niezależnie od ośrodka, w następstwie wzbudzenia pelargonidyny odległość pomiędzy dwiema częściami kationu ulega nieznacznemu skróceniu, wahającemu się w przedziale 0,014 – 0,017 Å. W przypadku kationów cyjanidyny oraz delfinidyny w fazie gazowej wiązanie to ulega wydłużeniu o 0,044 – 0,055 Å, a dla wody i etanolu odległość ta zostaje skrócona o 0,010 Å w obydwu przypadkach. Wiązanie B–C tricetynidyny ulega wydłużeniu w każdym przypadku. W przypadku konformerów P i N cyjanidyny, delfinidyny oraz tricetynidyny w fazie gazowej wartości kąta dwuściennego φ_{B-C} ulegają znaczącej zmianie w następstwie wzbudzenia elektronowego $S_0 \rightarrow S_1$, czego nie obserwuje się dla barwników w środowiskach etanolu i wody. Oddziaływanie antocyjanidyn z rozpuszczalnikiem może więc niwelować zmiany ich geometrii zachodzące na skutek oddziaływania układu z promieniowaniem elektromagnetycznym. Natomiast, zestawione w tabeli 4.1 wartości odchylenia atomu wodoru C3OH, φ_{C-OH} , nie wykazują żadnych zmian jego pozycji pod wpływem światła. Powyższe obserwacje wskazują, iż w wyniku wzbudzenia elektronowego do stanu S_1 rozkład gęstości elektronowej w obrębie wiązania pomiędzy pierścieniami B i C kationu ulega zmianie. W przypadku niewielkiej liczby grup hydroksylowych w pierścieniu B, wiązanie to może ulec wzmocnieniu. Pojawianie się w pierścieniu kolejnych podstawników wodorotlenowych przyczynia się do osłabienia wiązania w następstwie wzbudzenia elektronowego. Zjawisko to jest widoczne tylko w fazie gazowej. Obecność rozpuszczalnika w układzie powoduje tłumienie tego efektu.

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

Tabela 4.1. Wybrane elementy strukturalne badanych kationów w elektronowym stanie podstawowym S_0 i wzbudzonym S_1 . Wielkości otrzymano w fazie gazowej, wodzie (w nawiasach) i etanolu (w nawiasach kwadratowych). R_{B-C} oznacza odległość pomiędzy pierścieniami B i C, natomiast φ_{B-C} oznacza kąt dwuścienny ($C3, C2, C1', C6'$) pomiędzy pierścieniami B i C. φ_{C-OH} oznacza odchylenie atomu wodoru $C3OH$ od płaszczyzny pierścienia C – kąt dwuścienny ($C4, C3, O, H$), natomiast ΔE_{N-P} reprezentuje różnice w energii między konformerami N i P. W przypadku modelowania barwników w rozpuszczalnikach podano wartości uzyskane za pomocą podejść SS oraz CLR.

Kation	$\Delta E_{N-P}(S_0)$ [meV]	$\Delta E_{N-P}(S_1)$ [meV]	Stan elektronowy	R_{B-C} [Å]	φ_{B-C} [°]	φ_{C-OH} [°]
Pelargonidyna P			S_0	1,437	0,02	0,05
				(1,444)	(0,01)	(0,04)
				[1,443]	[0,05]	[0,03]
			S_1	1,423	0,08	0,00
				(1,429)	(0,88)	(0,31)
				[1,429]	[1,08]	[0,31]
Pelargonidyna N	59 (68) [68]	58 (95 ^{SS}) [90 ^{SS}] (75 ^{CLR}) [72 ^{CLR}]	S_0	1,445	34,26	159,94
				(1,447)	(33,77)	(158,94)
				[1,447]	[33,79]	[159,05]
			S_1	1,430	30,59	167,20
				(1,430)	(28,60)	(167,44)
				[1,431]	[28,85]	[167,45]
Cyjanidyna P			S_0	1,440	0,01	0,10
				(1,445)	(0,01)	(0,10)
				[1,445]	[0,00]	[0,08]
			S_1	1,492	86,14	0,23
				(1,435)	(1,42)	(0,23)
				[1,435]	[1,68]	[0,16]
Cyjanidyna N	39 (60) [59]	235 (104 ^{SS}) [99 ^{SS}] (50 ^{CLR}) [48 ^{CLR}]	S_0	1,448	34,42	162,95
				(1,449)	(34,46)	(162,31)
				[1,449]	[34,49]	[162,40]
			S_1	1,492	84,17	157,51
				(1,436)	(29,45)	(167,16)
				[1,436]	[29,82]	[167,21]

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

Delfinidyna P			S ₀	1,439	0,01	0,06
				(1,446)	(2,70)	(0,09)
				[1,446]	[2,77]	[0,05]
Delfinidyna N	49 (58) [59]	222 (106 ^{SS}) [102 ^{SS}] (52 ^{CLR}) [51 ^{CLR}]	S ₁	1,494	88,38	1,61
				(1,436)	(0,66)	(0,09)
				[1,436]	[0,76]	[0,08]
	S ₀			1,447	34,41	161,33
				(1,450)	(35,33)	(163,71)
				[1,450]	[35,17]	[163,60]
S ₁			1,494	85,91	155,39	
			(1,437)	(30,37)	(168,27)	
			[1,438]	[30,17]	[168,22]	
Tricetynidyna P			S ₀	1,441	0,03	
				(1,446)	(0,00)	
				[1,446]	[0,02]	-
S ₁			S ₁	1,497	89,07	
				(1,449)	(0,38)	
				[1,450]	[0,21]	

Jako miarę rozkładu ładunku zachodzącą w procesie wzbudzenia przyjęto wartości momentów dipolowych zebranych w tabeli 4.2. W związku z ładunkiem dodatnim na badanych kationach uzyskane wartości należy traktować z ostrożnością i tylko dla obserwacji porównawczych bez odwoływania się do eksperymentu. Na skutek wzbudzenia kationów, moment dipolowy rośnie, potwierdzając zmianę dystrybucji ładunków. W przypadku środowisk etanolu i wody, różnica ta jest coraz mniejsza wraz z postępowaniem szeregu homologicznego (pelargonidyna > cyjanidyna > delfinidyna). Warto również zaznaczyć, iż w porównaniu do konformerów N, struktury P charakteryzują się mniejszymi zmianami momentu dipolowego. W przypadku tricetynidyny, na skutek wzbudzenia elektronowego, moment dipolowy w wodzie oraz etanolu maleje, potwierdzając tym samym odmienny charakter 3-dezoksyantocyjanidyn względem antocyjanidyn.

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

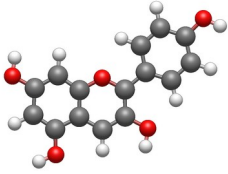
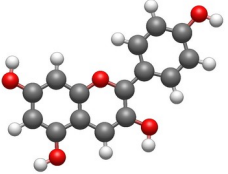
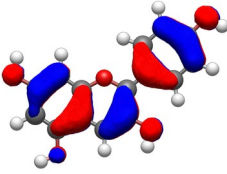
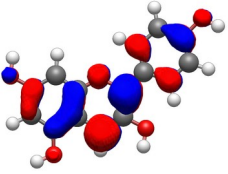
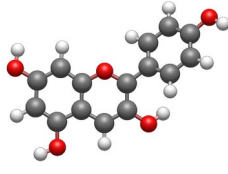
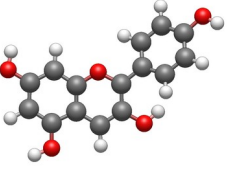
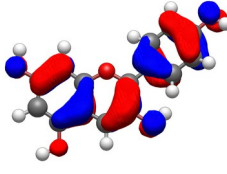
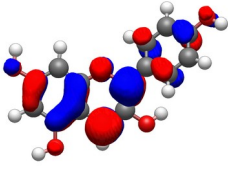
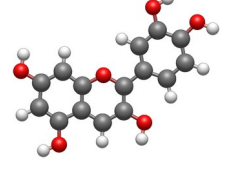
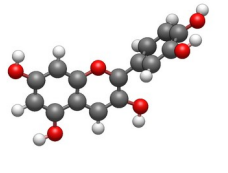
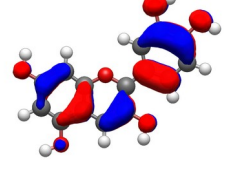
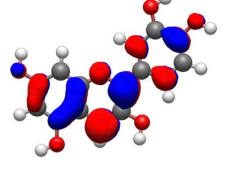
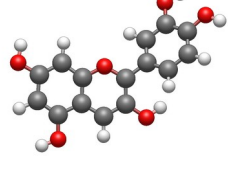
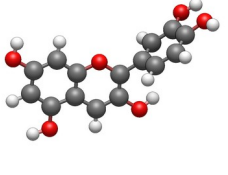
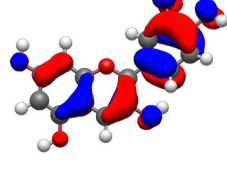
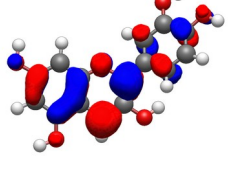
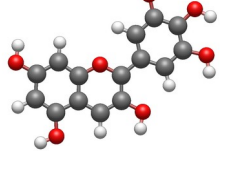
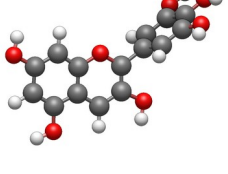
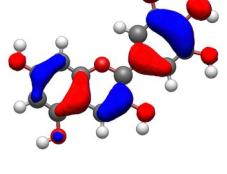
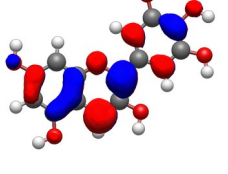
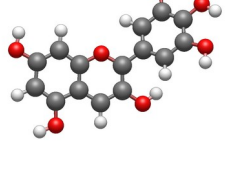
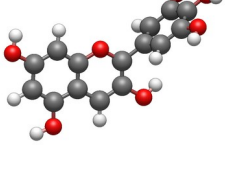
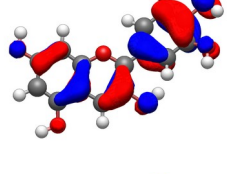
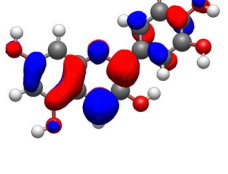
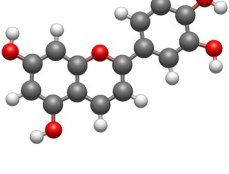
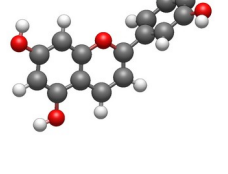
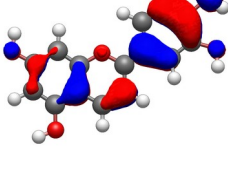
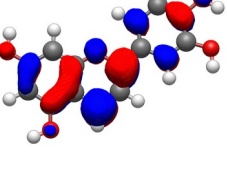
Tabela 4.2. Momenty dipolowe kationów fazy gazowej – $|\bar{\mu}|_G$, etanolu – $|\bar{\mu}|_E$, oraz wodzie – $|\bar{\mu}|_W$. W przypadku modelowania barwników w rozpuszczalnikach podano wartości uzyskane za pomocą podejść SS oraz CLR.

Cząsteczka	Stan elektronowy	$ \bar{\mu} _G$ [D]	$ \bar{\mu} _E$ [D]	$ \bar{\mu} _W$ [D]
Pelargonidyna P	S ₀	2,0320	3,6317	3,7169
	S ₁ (SS)		12,6598	12,7781
	S ₁ (CLR)	7,8993	9,5536	9,4816
Pelargonidyna N	S ₀	0,6893	1,0692	1,0749
	S ₁ (SS)		13,6139	13,6709
	S ₁ (CLR)	10,1280	11,4118	11,3467
Cyjanidyna P	S ₀	2,7509	4,2578	4,3289
	S ₁ (SS)		10,7021	10,8230
	S ₁ (CLR)	9,1484	8,1364	8,0738
Cyjanidyna N	S ₀	1,0453	1,5529	1,5744
	S ₁ (SS)		11,9783	12,0360
	S ₁ (CLR)	11,5767	11,1443	11,1238
Delfinidyna P	S ₀	4,2859	6,5398	6,6571
	S ₁ (SS)		10,1645	10,3556
	S ₁ (CLR)	10,4622	6,7331	6,6600
Delfinidyna N	S ₀	2,5945	3,7783	3,8363
	S ₁ (SS)		10,8600	10,9537
	S ₁ (CLR)	10,9995	9,6525	9,6144
Tricetynidyna P	S ₀	3,5832	5,3086	5,3934
	S ₁ (SS)		5,4186	5,3878
	S ₁ (CLR)	7,0538	3,2622	3,2957

4.1.2. Orbitale frontalne

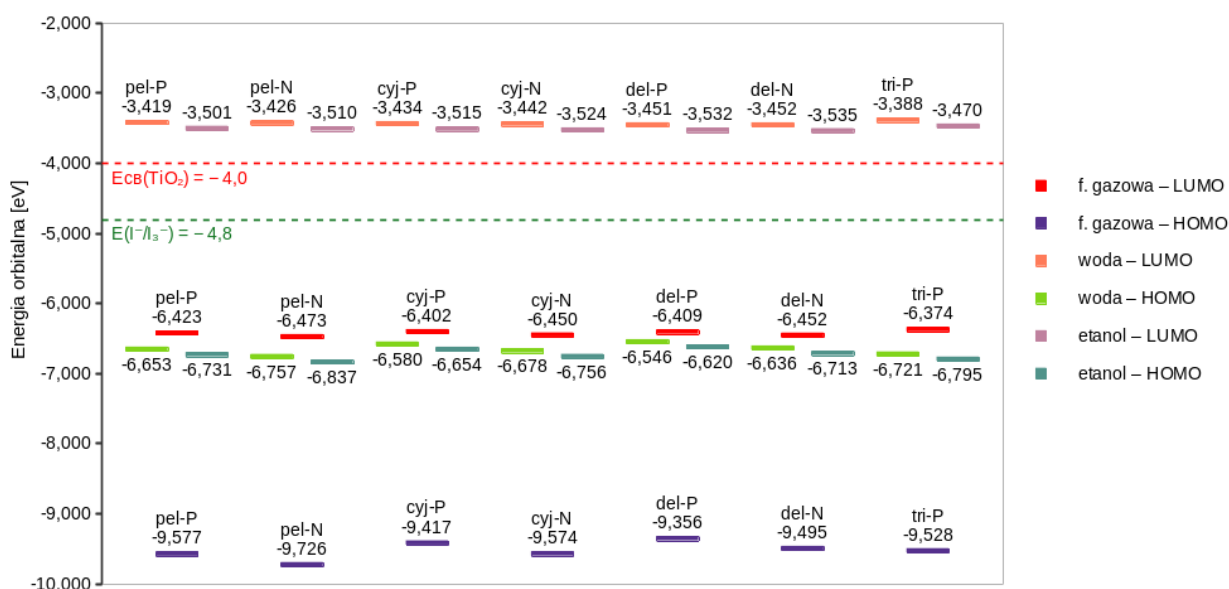
Graficzna reprezentacja orbitali HOMO i LUMO kationów w fazie gazowej (tabela 4.3) w sposób jakościowy ilustruje zmiany w rozkładzie gęstości elektronowej w stanie podstawowym i wzbudzonym. Jakościowa zmiana między stanami elektronowymi polega na zmniejszeniu charakteru π w pierścieniu B i lokalizacji gęstości elektronowej na wiązaniu między pierścieniami. Obserwacja ta potwierdza wysunięty powyżej wniosek. Zachowanie się orbitali frontalnych jest niemalże identyczne dla wszystkich badanych kationów. Brak wyraźnego rozdziału ładunków wyklucza przynależność antocyjanidyn do fotouczulaczy o strukturze D- π -A.

Tabela 4.3. Struktury w stanach elektronowych S_0 i S_1 , oraz orbitale frontalne kationów elektronowego stanu S_0 w fazie gazowej.

Kation	S_0	S_1	Orbital HOMO	Orbital LUMO
Pelargonidyna P				
Pelargonidyna N				
Cyjanidyna P				
Cyjanidyna N				
Delfinidyna P				
Delfinidyna N				
Tricetynidyna P				

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

Rys 4.3 zestawia wartości energii orbitalnej poziomów frontalnych. Niezależnie od otoczenia w jakim przebywa kation, przerwa energetyczna maleje wraz ze wzrostem obecności grup hydroksylowych w pierścieniu B. Wraz z tak rozumianym postępowaniem szeregu homologicznego, obniża się energia orbitalna orbitalu LUMO (pomijając przypadek fazy gazowej, gdzie ta prawidłowość nie występuje), natomiast energia orbitalna orbitalu HOMO rośnie (również w przypadku fazy gazowej). Kationy P mają ponadto wyżej położone poziomy energetyczne, jednakże przerwy pomiędzy nimi są zawsze mniejsze od wartości reprezentujących konformery N. Największym wahaniem ulega energia orbitalna poziomu HOMO. Zmiany obserwowane dla orbitalu LUMO są natomiast o jeden rząd wielkości mniejsze. Zebrane dane ujawniają ponadto, że w fazie gazowej iniekcja elektronu ze stanu S_1 kationu jest procesem niesamorzutnym z punktu widzenia termodynamiki układu. W celu jej zapoczątkowania wymagane są bardziej energetyczne przejścia. Samorzutna iniekcja ze stanu S_1 kationu możliwa jest jednak w środowisku wodnym i alkoholowym. Wyniki te są zgodne z rezultatami symulacji antocyjanidyn, przeprowadzonymi przez zespół Sinopoli [233]. Pozostaje jednak pytanie czy symulacja izolowanych barwników daje wyniki jakościowo zgodne z rezultatami dla modeli uwzględniających oddziaływanie pomiędzy fotoczułaczem a półprzewodnikiem.



Rys. 4.3. Wartości energii orbitalnych orbitali frontalnych badanych kationów w różnych środowiskach. Skrót pel oznacza pelargonidynę, cyj cyjanidynę, del delfinidynę, tri tricetynidynę. P i N oznaczają kolejno konformer płaski i przestrzenny.

4.1.3. Charakterystyka stabilności kationów

W celu określenia stabilności cząsteczek oraz ich zdolności do oddawania elektronów obliczono potencjał chemiczny μ , twardość absolutną η oraz indeks elektrofilowości ω . Wielkości te wyznaczono zgodnie z ich definicjami [218, 411]:

$$\mu = \frac{\varepsilon_{LUMO} + \varepsilon_{HOMO}}{2} \quad (4.1)$$

$$\eta = \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2} \quad (4.2)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (4.3)$$

gdzie ε_{HOMO} i ε_{LUMO} odnoszą się odpowiednio do energii orbitalnych HOMO i LUMO. Według zasady sformułowanej przez Pearsona [412-414] cząsteczki dążą do osiągnięcia maksymalnej twardości; zatem im wartość η jest wyższa, tym układ stabilniejszy. Indeks elektrofilowości zaproponowany przez Parra [415] i współpracowników można zrozumieć następująco: im ten indeks jest wyższy, tym cząsteczka trudniej oddaje elektrony.

Tabela 4.4. Parametry określające stabilność kationów w różnych środowiskach.

Kation	Faza gazowa			Etanol			Woda		
	μ [eV]	η [eV]	ω [eV]	μ [eV]	η [eV]	ω [eV]	μ [eV]	η [eV]	ω [eV]
Pelargonidyna P	-8,000	1,577	20,289	-5,116	1,615	8,105	-5,036	1,617	7,842
Pelargonidyna N	-8,099	1,626	20,166	-5,174	1,663	8,045	-5,091	1,665	7,783
Cyjanidyna P	-7,910	1,508	20,749	-5,085	1,570	8,234	-5,007	1,573	7,970
Cyjanidyna N	-8,012	1,562	20,552	-5,140	1,616	8,176	-5,060	1,618	7,912
Delfinidyna P	-7,883	1,473	21,086	-5,076	1,544	8,345	-4,999	1,547	8,074
Delfinidyna N	-7,974	1,521	20,897	-5,124	1,589	8,264	-5,044	1,592	7,989
Tricetynidyna P	-7,951	1,577	20,046	-5,132	1,663	7,921	-5,055	1,667	7,664

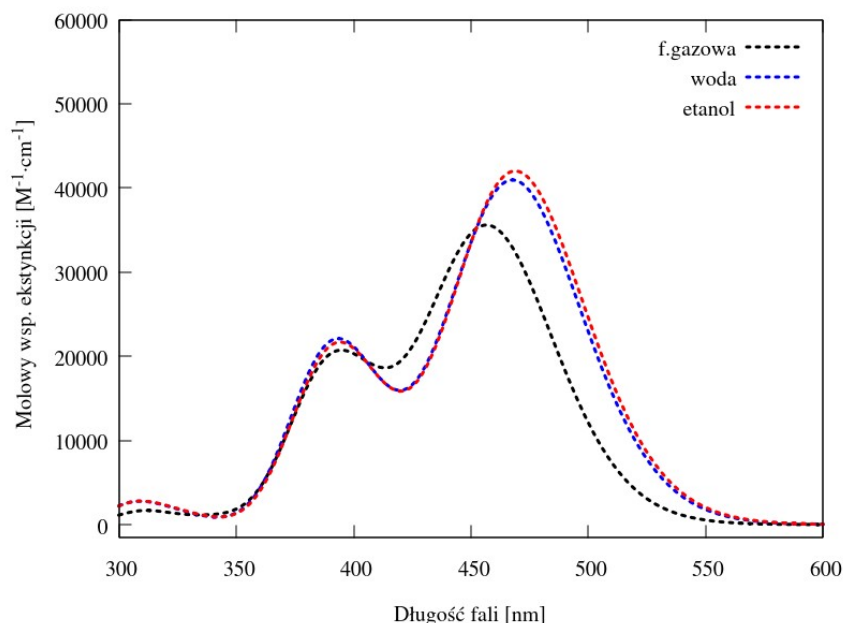
Parametry opisujące stabilność badanych struktur zostały zebrane w tabeli 4.4. Na ich podstawie można wywnioskować, iż wraz ze zwiększaniem się liczby grup hydroksylowych w pierścieniu B następuje destabilizacja kationu oraz wzrost jego elektrofilowości. Konformery P odznaczają się większą reaktywnością w porównaniu ze strukturami N. Obserwowane różnice są jednak niewielkie. Należy wspomnieć, iż w przypadku zastosowań fotowoltaicznych barwnik powinien charakteryzować się niższymi wartościami twardości [218]. Jednakże, w przypadku kationów

flawyliowych, pociąga to za sobą wzrost charakteru elektrofilowego układu, co może skutkować przeniesieniem elektronu z półprzewodnika do barwnika.

4.1.4. Widma absorpcyjne

Metody TD-DFT pozwalają na szczegółową analizę elektronowych widm absorpcyjnych, co może okazać się kluczowe w przypadku określenia mechanizmu iniekcji elektronu pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem. Według Guo i współpracowników proces transferu elektronu nie zależy jedynie od intensywności pasm absorpcyjnych, a przede wszystkim od przejść elektronowych składających się na poszczególne sygnały [373]. Równocześnie Meng wraz z zespołem podkreśla ważną rolę wysokich wartości momentów przejścia pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem. Badacze ponadto wskazują, że ze względu na ich niewielką wartość w przypadku kompleksu cyjanidyny z kryształem TiO_2 , bezpośrednia iniekcja z barwnika do półprzewodnika jest pomijalna [256].

W ramach prezentacji uzyskanych rezultatów omówiono jedynie widma konformerów P. Rys. 4.4 przedstawia widma absorpcyjne kationu pelargonidyny w fazie gazowej, etanolu oraz wodzie. W zakresie światła widzialnego oraz bliskiej podczerwieni charakteryzują się one trzema pasmami o malejącej intensywności. Obecność rozpuszczalników pozytywnie wpływa na intensywność głównego sygnału.



Rys. 4.4. Widma absorpcyjne konformeru P kationu pelargonidyny w fazie gazowej, wodzie i etanolu.

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

Informacje dotyczące funkcji falowych opisujących poszczególne wzbudzenia obecne w widmie zebrano w tabeli 4.5. Uwzględniono jedynie przejścia, dla których siła oscylatora wynosi co najmniej 0,0100. Graficzna reprezentacja orbitali barwnika (w fazie gazowej) uczestniczących we wzbudzeniach elektronowych zamieszczona jest w tabeli S.1 (Suplement, str. 230). Zestawione rezultaty ujawniają dwie prawidłowości. Po pierwsze, wszystkie człony funkcji falowej składające się na wzbudzenia związane z dwoma pierwszymi pasmami opisują przejścia z orbitali HOMO- n na orbital LUMO ($n = 0, 1, 2$ lub 3). Natomiast w ostatnim wzbudzeniu, powiązonym z długością fali wynoszącej 310 nm w przypadku fazy gazowej i etanolu bądź 306 dla kationu w środowisku wodnym, pojawiają się procesy transferu elektronu pomiędzy orbitalami HOMO- n i LUMO+1. Jednakże, charakteryzują się one niewielkimi wartościami siły oscylatora oraz współczynnika funkcji falowej. Sytuacja ta ma miejsce we wszystkich badanych kationach. Należy zwrócić uwagę, iż omawiana właściwość może okazać się niepożądana w przypadku niedopasowania energii orbitalnej orbitalu LUMO barwnika do dolnej krawędzi pasma przewodnictwa kryształu TiO₂.

Tabela 4.5. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kationu flawyliowego pelargonidyny *P* w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol *c* oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, *f* siłę oscylatora. *H* i *L* reprezentują kolejno orbital HOMO i LUMO.

Środowisko	Stan elektronowy	Wzbudzenie	<i>c</i>	λ [nm]	<i>f</i>
faza gazowa	S1	H-1 \rightarrow L	0,26310	457	0,4858
		H \rightarrow L	0,65527		
	S2	H-1 \rightarrow L	0,64257	392	0,2757
		H \rightarrow L	-0,26609		
	S3	H-2 \rightarrow L	0,69735	341	0,0124
	S4	H-3 \rightarrow L	0,63446	311	0,0222
		H-1 \rightarrow L	0,10597		
		H-1 \rightarrow L+1	-0,10980		
		H \rightarrow L+1	-0,25694		

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

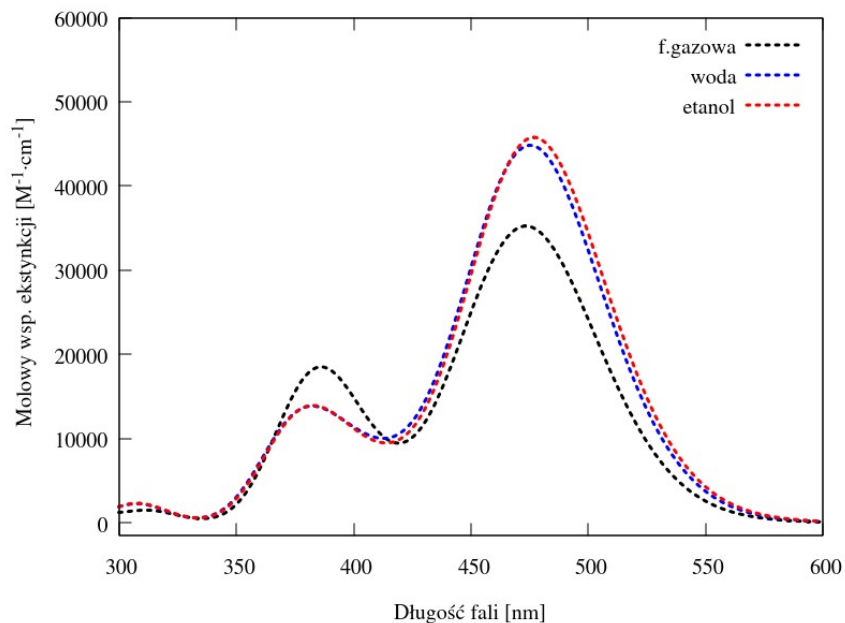
woda	S1	H-1 → L	0,19206	468	0,5630
		H → L	0,67920		
	S2	H-1 → L	0,67115	393	0,3014
		H → L	-0,19565		
	S3	H-2 → L	0,69557	326	0,0143
	S4	H-3 → L	0,64104	306	0,0334
		H-1 → L+1	-0,10555		
		H → L+1	-0,24998		
	etanol	S1	H-1 → L	0,16826	462
H → L			0,68419		
S2		H-1 → L	0,67684	390	0,2426
		H → L	-0,17371		
S3		H-3 → L	0,69677	320	0,0054
S4		H-2 → L	0,64939	311	0,0229
		H → L+1	-0,22597		

Kolejną właściwość kationu polega na swoistej wymianie współczynników c funkcji falowej pomiędzy wzbudzeniami S1 i S2. Niezależnie od środowiska na kompozycję wzbudzenia S1 składają się przede wszystkim człony opisujące przejścia HOMO-1 → LUMO oraz HOMO → LUMO. W przypadku konformeru P w fazie gazowej wspomnianym przejściom odpowiadają kolejno wartości 0,26310 i 0,65527. Tymczasem we wzbudzeniu S2 procesowi HOMO-1 → LUMO odpowiada wartość 0,64257, podczas gdy dla HOMO → LUMO c wynosi -0,26609. Rozumiana w powyższy sposób „wymiana współczynnikowa” może następować w widmach absorpcyjnych wszystkich badanych molekuł pomiędzy różnymi wzbudzeniami oraz ich przejściami. Obserwowana prawidłowość odznacza się jednak dużą niedokładnością. „Wymieniane” współczynniki są sobie równe jedynie w przybliżeniu. Uogólniając, w widmach kationów antocyjanidyn mogą pojawiać się pary przejść uwzględniające „wymianę współczynnikową” w funkcji falowej typu $c_a \rightarrow c_b' / -c_b \rightarrow c_a'$, gdzie $c_a \approx c_a'$ i $c_b \approx c_b'$. Funkcje falowe opisujące wzbudzenia pozostałych kationów mają podobne właściwości. Dlatego też pomija się ich dokładniejszą analizę.

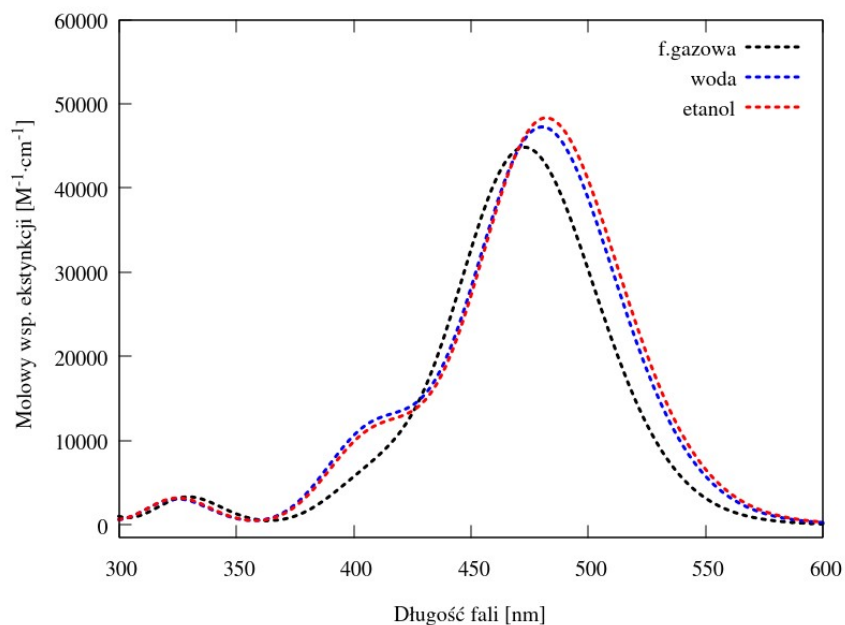
Widma absorpcyjne cyjanidyny P zebrane są na rys. 4.5 (kompozycja elektronowych stanów wzbudzonych wzbudzeń znajduje się w tabeli S.2 na str. 230). Tak jak w przypadku pelargonidyny,

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

w zakresie do 300 nm występują trzy pasma. Największą intensywnością charakteryzuje się kation w środowiskach wody i etanolu.

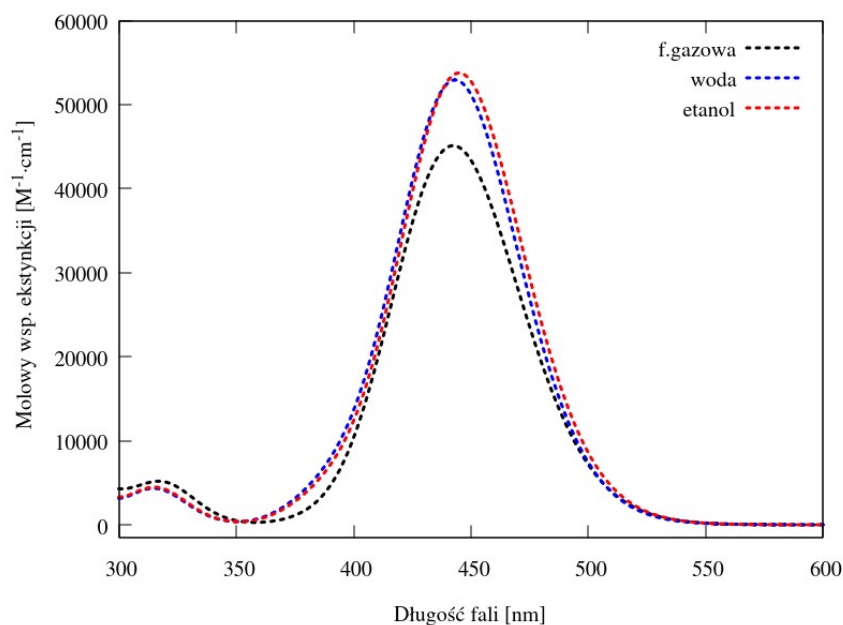


Rys. 4.5. Widma absorpcyjne konformeru P kationu cyjanidyny w fazie gazowej, wodzie i etanolu.



Rys. 4.6. Widma absorpcyjne konformeru P kationu delfinidyny w fazie gazowej, wodzie i etanolu.

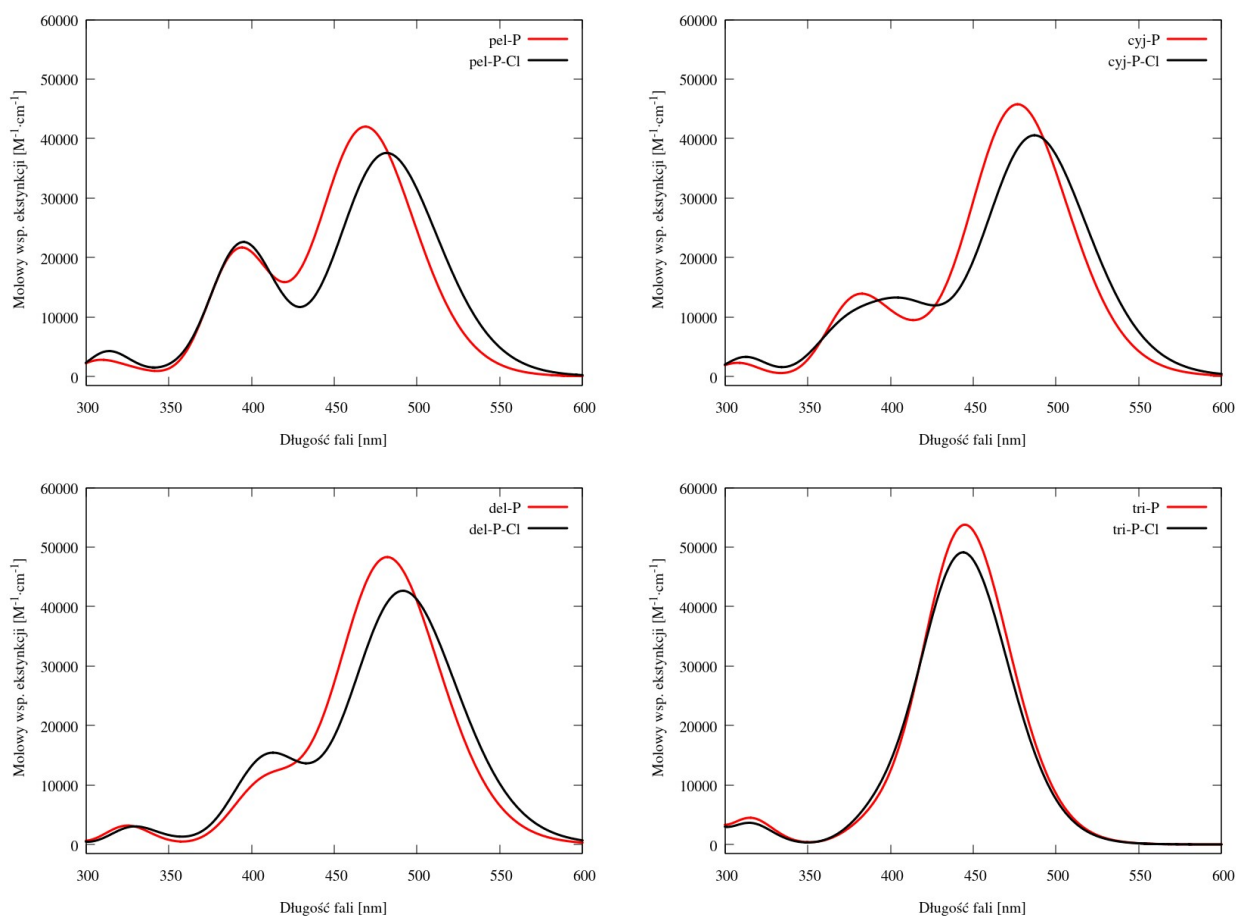
Przypadek delfinidyny prezentuje rys. 4.6. Przy założonej szerokości połówkowej (3000 cm^{-1}) zauważalne jest zanikanie drugiego sygnału, zwłaszcza w fazie gazowej. Ponadto, w kompozycji wzbudzeń częściej pojawia się przejście z orbitalu HOMO-3, co przyczynia się do większej różnorodności „wymian współczynnikowych” (tabela S.3, str. 231).



Rys. 4.7. Widma absorpcyjne konformeru P kationu tricetynidyny w fazie gazowej, wodzie i etanolu.

Widma tricetynidyny zaprezentowane są na rys. 4.7. Należy zauważyć, iż pasmo drugie ulega całkowitemu wygaszeniu przy ustalonej szerokości połówkowej. Zanikanie owego sygnału jest jeszcze wyraźniejsze, niż w przypadku delfinidyny. Można zatem założyć, iż ma to związek z obecnością trzech grup hydroksylowych przy pierścieniu B oraz braku tego podstawnika w pozycji C3. Również i w obecnym przypadku pojawiają się różnorodne „wymiany współczynnikowe” (tabela S.4, str. 232).

4.1. Właściwości kationów flawyliowych



Rys. 4.8. Zależność położenia pasm od obecności anionu Cl^- w widmach absorpcyjnych badanych kationów w etanolu. Skrót pel oznacza pelargonidynę, cyj cyjanidynę, del delfinidynę, tri tricetynidynę, natomiast P odnosi się do konformera płaskiego. Cl odnosi się do uwzględnienia w strukturze barwnika anionu chlorkowego.

Porównanie uzyskanych wyników dla pelargoniiny, cyjanidyny i delfinidyny z danymi eksperymentalnymi [233] ujawnia, iż widma absorpcyjne uzyskane metodami teoretycznymi są przesunięte o 50 – 100 nm w kierunku nadfioletu. Antocyjanidyny dostępne są na rynku jako chlorki [233, 416-418], co nie jest uwzględnione w zaprezentowanych powyżej obliczeniach. Sprawdzone zatem wpływ obecności anionów Cl^- na widma absorpcyjne badanych kationów w etanolu. Uzyskane wyniki zaprezentowano na rys. 4.8. Na skutek umieszczenia anionu Cl^- w sąsiedztwie badanych kationów następuje przesunięcie ich pasm w kierunku podczerwieni (z wyjątkiem trycetynidyny). Jednakże jest ono niewielkie. Prawdopodobnie różnicę pomiędzy wynikami teoretycznymi a doświadczalnymi można zniwelować poprzez uwzględnienie innego funkcyjnego korelacyjno-wymiennego.

4.1.5. Modelowanie fluorescencji

Tabela 4.6 prezentuje długości fali dla wertykalnych procesów absorpcji (λ_{abs}) oraz emisji (λ_{em}), zachodzących pomiędzy elektronowymi stanami S_0 i S_1 badanych kationów. W ramach obliczeń wykorzystano jednocześnie podejścia teoretyczne SS oraz CLR. W przypadku absorpcji różnice pomiędzy wartościami uzyskanymi za pomocą wspomnianych modeli mieszczą się w zakresie od 0 do 12 nm. Dla emisji różnice te wahają się pomiędzy 28 a 70 nm, co wskazuje na dużą zależność uzyskanych wyników od stosowanego podejścia. W literaturze zaleca się aby w ramach modelowania emisji stosować wyłącznie podejście SS (podrozdział 1.7.2, str. 63). Zatem, w celu obliczenia wartości przesunięć Stokesa ($\Delta\lambda_{Stokes}$) uwzględniono jedynie emisję uzyskaną w ramach sugerowanego modelu. Duże wartości $\Delta\lambda_{Stokes}$ w przypadku cyjanidyny, delfinidyny i tricetynidyny w fazie gazowej można tłumaczyć obrotem ich pierścienia B, zachodzącym w następstwie wzbudzenia.

W przypadku środowisk wody i etanolu, swoboda zmiany geometrii kationów na skutek absorpcji promieniowania zostaje ograniczona. Wówczas wartości $\Delta\lambda_{Stokes}$ maleją wraz ze zwiększającą się liczbą grup hydroksylowych przy pierścieniu B. Prawdopodobnie mniejsza liczba podstawników w pierścieniu B prowadzi do większego wewnętrznego transferu ładunku w kationie na skutek wzbudzenia, co jest zgodne z omawianymi wcześniej wartościami momentów dipolowych w stanach S_0 i S_1 (Tabela 4.2, str. 72). Największe przesunięcie jest obserwowane dla struktur pelargonidyny, podczas gdy najmniejsze wartości $\Delta\lambda_{Stokes}$ osiąga tricetynidyna. Prawdopodobnie, obecność większej liczby grup hydroksylowych w pierścieniu B przyczynia się do silniejszego oddziaływania pomiędzy tą częścią kationu a chmurą elektronową pochodzącą od pierścieni A i C. W rezultacie wewnętrzny transfer ładunku zostaje utrudniony. Na podstawie poczynionych obserwacji można wnioskować, iż pelargonidyna powinna być najlepszym fotouczulaczem pośród badanych barwników. Jednakże obecność tylko jednej grupy hydroksylowej w pierścieniu B może skutkować słabszą adsorpcją kationu na powierzchni półprzewodnika. Wynika stąd, iż najlepszym fotouczulaczem jest cyjanidyna. Na końcu warto zauważyć, że w przypadku kationów w wodzie i etanolu wartości $\Delta\lambda_{Stokes}$ są zbliżone. Może to wskazywać na podobny charakter oddziaływań pomiędzy kationami antocyjanidyn a obydwoma rozpuszczalnikami.

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

Tabela 4.6. Długości fali dla procesów absorpcji, λ_{abs} , i emisji, λ_{em} , oraz korespondujące przesunięcia Stokesa, $\Delta\lambda_{Stokes}$, badanych kationów w fazie gazowej, wodzie (w nawiasach) i etanolu (w nawiasach kwadratowych). W przypadku rozpuszczalników uwzględniono podejścia SS oraz CLR. Indeks SS-SS oznacza wartość przesunięcia Stokesa obliczoną jako różnicę pomiędzy emisją a absorpcją modelowanymi za pomocą podejścia SS, indeks SS-CLR odnosi się do wartości przesunięcia Stokesa obliczonej jako różnicę pomiędzy emisją modelowaną za pomocą podejścia SS a absorpcją modelowaną za pomocą podejścia CLR.

Kation	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	$\Delta\lambda_{Stokes}$ [nm]
Pelargonidyna P	457	550	93
	(465 ^{SS})	(575 ^{SS})	(110 ^{SS-SS})
	(458 ^{CLR})	(506 ^{CLR})	(117 ^{SS-CLR})
	[466 ^{SS}]	[571 ^{SS}]	[105 ^{SS-SS}]
Pelargonidyna N	[458 ^{CLR}]	[506 ^{CLR}]	[113 ^{SS-CLR}]
	454	557	102
	(455 ^{SS})	(576 ^{SS})	(120 ^{SS-SS})
	(452 ^{CLR})	(511 ^{CLR})	(124 ^{SS-CLR})
Cyjanidyna P	[456 ^{SS}]	[572 ^{SS}]	[116 ^{SS-SS}]
	[452 ^{CLR}]	[512 ^{CLR}]	[120 ^{SS-CLR}]
	474	1112	638
	(463 ^{SS})	(557 ^{SS})	(94 ^{SS-SS})
Cyjanidyna N	(463 ^{CLR})	(503 ^{CLR})	(94 ^{SS-CLR})
	[463 ^{SS}]	[551 ^{SS}]	[88 ^{SS-SS}]
	[463 ^{CLR}]	[503 ^{CLR}]	[88 ^{SS-CLR}]
	473	850	377
Delfinidyna P	(455 ^{SS})	(549 ^{SS})	(94 ^{SS-SS})
	(462 ^{CLR})	(510 ^{CLR})	(87 ^{SS-CLR})
	[456 ^{SS}]	[545 ^{SS}]	[89 ^{SS-SS}]
	[462 ^{CLR}]	[510 ^{CLR}]	[82 ^{SS-CLR}]
Delfinidyna N	477	1165	688
	(466 ^{SS})	(547 ^{SS})	(81 ^{SS-SS})
	(467 ^{CLR})	(504 ^{CLR})	(80 ^{SS-CLR})
	[466 ^{SS}]	[542 ^{SS}]	[76 ^{SS-SS}]
Delfinidyna N	[467 ^{CLR}]	[503 ^{CLR}]	[75 ^{SS-CLR}]
	477	888	411
	(457 ^{SS})	(539 ^{SS})	(82 ^{SS-SS})
	(465 ^{CLR})	(511 ^{CLR})	(74 ^{SS-CLR})
	[458 ^{SS}]	[535 ^{SS}]	[77 ^{SS-SS}]
	[466 ^{CLR}]	[510 ^{CLR}]	[69 ^{SS-CLR}]

Tricetynidyna P	452	1012	560
	(422 ^{SS})	(478 ^{SS})	(56 ^{SS-SS})
	(434 ^{CLR})	(475 ^{CLR})	(44 ^{SS-CLR})
	[436 ^{SS}]	[477 ^{SS}]	[41 ^{SS-SS}]
	[435 ^{CLR}]	[475 ^{CLR}]	[42 ^{SS-CLR}]

4.1.6. Termodynamika procesów iniekcji i regeneracji

Samorzutność procesów iniekcji elektronu oraz regeneracji utlenionego barwnika w potencjalnym ogniwie barwnikowym można określić, odnosząc się do wartości zmiany entalpii swobodnej, ΔG , danego procesu [419]. W przypadku procesu przeniesienia ładunku między fotouczulaczem a półprzewodnikiem można rozważać wzbudzony barwnik zarówno jako układ zrelaksowany i niezrelaksowany. Dla niezrelaksowanej geometrii zmiana entalpii swobodnej procesu iniekcji, $\Delta G_{inj}^{nr lx}$, zależy od energii absorpcji promieniowania i może być przybliżona poprzez następujące wyrażenie [419]:

$$\Delta G_{inj}^{nr lx} \approx -\left(E_{OX}^{dye*nr lx} - E_{CB}^{TiO_2}\right) = -\left(E_{HOMO}^{dye} + E_{abs}^{dye} - E_{CB}^{TiO_2}\right) \quad (4.4)$$

gdzie $E_{CB}^{TiO_2}$ odnosi się do dolnej granicy pasma przewodnictwa kryształu TiO_2 równej -4,0 eV. $E_{OX}^{dye*nr lx}$ jest wynikiem sumy potencjału oksydacyjnego barwnika w stanie podstawowym (przybliżonego za pomocą energii orbitalu HOMO, E_{HOMO}^{dye}) oraz maksimum absorpcyjnego, E_{abs}^{dye} . Natomiast zmiana entalpii swobodnej procesu iniekcji elektronu ze wzbudzonego barwnika zrelaksowanego, ΔG_{inj}^{rlx} , zależy od energii emisji fotouczulacza. Zamiast wcześniej stosowanej wartości E_{abs}^{dye} , uwzględnia ona maksimum emisyjne, E_{em}^{dye} . Wartość ΔG_{inj}^{rlx} oblicza się zatem następująco [419]:

$$\Delta G_{inj}^{rlx} \approx -\left(E_{OX}^{dye*rlx} - E_{CB}^{TiO_2}\right) = -\left(E_{HOMO}^{dye} + E_{em}^{dye} - E_{CB}^{TiO_2}\right) \quad (4.5)$$

Natomiast zmianę entalpii swobodnej procesu regeneracji utlenionego barwnika, ΔG_{reg} , można przybliżyć następującym wyrażeniem [419]:

$$\Delta G_{reg} \approx -\left(E_{redox}^{I/I_3^-} - E_{HOMO}^{dye}\right) \quad (4.6)$$

gdzie E_{redox}^{I/I_3^-} odnosi się do potencjału redoks układu I/I_3^- . Tabela 4.7 zestawia wielkości pozwalające określić samorzutność iniekcji elektronu oraz regeneracji utlenionego barwnika. Otrzymane wartości wskazują, iż otoczenie barwnika może mieć wpływ na samorzutność iniekcji elektronu. W przypadku kationów antocyjanidyn najniższe wzbudzenie elektronowe może zapewnić iniekcję tylko w obecności rozpuszczalników przed relaksacją ich stanu S_1 .

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

W przeciwieństwie do obliczonych wartości entalpii swobodnej, różnica pomiędzy energią orbitalną poziomów LUMO barwników a dolną krawędzią pasma przewodnictwa TiO₂ dopuszcza taką możliwość dla wszystkich kationów w rozpuszczalnikach, niezależnie od ich konformacji (rys. 4.3, str. 74). W przeciwieństwie do iniekcji elektronu, proces regeneracji utlenionego barwnika jest samorzutny we wszystkich przypadkach.

Tabela 4.7. Wartości opisujące samorzutność reakcji iniekcji i regeneracji antocyjanidyn w fazie gazowej, wodzie (w nawiasach) i etanolu (w nawiasach kwadratowych).

Kation	ΔG_{reg} [eV]	$E_{ox}^{dye*nr1x}$ [eV]	$E_{ox}^{dye*rlx}$ [eV]	ΔG_{inj}^{nr1x} [eV]	ΔG_{inj}^{rlx} [eV]
Pelargonidyna P	-4,774	-6,863	-7,321	2,863	3,321
	(-1,850)	(-3,983)	(-4,495)	(-0,017)	(0,495)
	[-1,928]	[-4,066]	[-4,556]	[0,066]	[0,556]
Pelargonidyna N	-4,922	-6,994	-7,496	2,994	3,496
	(-1,954)	(-4,033)	(-4,600)	(0,033)	(0,600)
	[-2,035]	[-4,118]	[-4,669]	[0,118]	[0,669]
Cyjanidyna P	-4,614	-6,798	-8,299	2,798	4,299
	(-1,777)	(-3,898)	(-4,350)	(-0,102)	(0,350)
	[-1,852]	[-3,975]	[-4,403]	[-0,025]	[0,403]
Cyjanidyna N	-4,770	-6,949	-8,112	2,949	4,112
	(-1,875)	(-3,949)	(-4,418)	(-0,051)	(0,418)
	[-1,953]	[-4,032]	[-4,479]	[0,032]	[0,479]
Delfinidyna P	-4,552	-6,756	-8,288	2,756	4,288
	(-1,743)	(-3,880)	(-4,278)	(-0,120)	(0,278)
	[-1,818]	[-3,958]	[-4,328]	[-0,042]	[0,328]
Delfinidyna N	-4,691	-6,890	-8,096	2,890	4,096
	(-1,833)	(-3,922)	(-4,334)	(-0,078)	(0,334)
	[-1,910]	[-4,006]	[-4,392]	[0,006]	[0,392]
Tricetynidyna P	-4,725	-6,784	-8,299	2,784	4,299
	(-1,919)	(-3,784)	(-4,125)	(-0,216)	(0,125)
	[-1,992]	[-3,948]	[-4,196]	[-0,052]	[0,196]

4.1.7. Modelowanie charakterystyki prądowo-napięciowej potencjalnych ogniw

Najistotniejsze wielkości, opisujące DSSC, dostępne są za pośrednictwem eksperymentalnej postaci charakterystyki prądowo-napięciowej. Zależność ta dostarcza informacje na temat gęstości prądu zwarcia, J_{SC} , napięcia obwodu otwartego, V_{OC} , maksymalnej gęstości prądu, J_{max} , oraz maksymalnego napięcia, V_{max} . Wspominane parametry pozwalają na obliczenie współczynnika wypełnienia, FF , oraz wydajności konwersji ogniwa, η [5]:

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{OC} J_{SC}} \quad (4.7)$$

$$\eta = \frac{V_{max} J_{max}}{P_{sol}} \quad (4.8)$$

P_{sol} oznacza moc padającego promieniowania słonecznego (przy AM1,5 P_{sol} równa się 1000 W/m²). Wielkości eksperymentalne można jednakże oszacować za pomocą obliczeń kwantowochemicznych. Przykładowo, gęstość prądu zwarcia oblicza się, korzystając z poniższego równania [419]:

$$J_{SC} = \int_{\lambda} \frac{LHE(\lambda) \cdot \phi_{inj} \cdot \phi_{coll} \cdot \lambda \cdot P_{sol}}{1240} d\lambda \quad (4.9)$$

Wielkości ϕ_{inj} i ϕ_{coll} odnoszą się odpowiednio do kwantowej wydajności iniekcji oraz efektywności zbierania elektronów. W celu przybliżenia można założyć, iż obydwie parametry są równe jedności [419]. Wielkość λ odpowiada długości fali przypisanego do danego wzbudzenia. LHE uzyskuje się za pomocą następującego przybliżenia [419]:

$$LHE \approx 1 - 10^{-f} \quad (4.10)$$

gdzie f oznacza siłę oscylatora danego wzbudzenia.

Mając do dyspozycji wyniki obliczeń DFT/TD-DFT przeprowadzono symulację charakterystyki prądowo-napięciowej dla badanych kationów antocyjanidyn. Ze względu na nieznaną postać funkcji podcałkowej w równaniu (4.9) przybliżono J_{SC} za pomocą średniej ważonej, wykorzystując znane wartości f i λ :

$$J_{SC} \approx \frac{\sum_i \left(\frac{LHE(\lambda_i) \cdot \lambda_i \cdot P_{sol}}{1240} \cdot \rho(\lambda_i, T=5760 K) \right)}{\sum_i \rho(\lambda_i, T=5760 K)} \quad (4.11)$$

W obliczeniach uwzględniono wszystkie wzbudzenia począwszy od 300 nm. Jako wagę zdecydowano się wykorzystać równanie Plancka dla ciała doskonale czarnego w temperaturze

5760 K odwzorowujące rozkład emisji promieniowania słonecznego (oczywiście należy mieć na uwadze, iż model ciała doskonale czarnego nie uwzględnia luk w widmie słonecznym spowodowanym pochłanianiem poszczególnych jego wycinków przez atmosferę ziemską):

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8 \pi c}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} \quad (4.12)$$

W literaturze obecne jest również przybliżenie pozwalające oszacować wartość napięcia obwodu otwartego [420]:

$$V_{OC} \approx E_{LUMO}^{dye} - E_{CB}^{TiO_2} \quad (4.13)$$

E_{LUMO}^{dye} odnosi się do energii orbitalu LUMO barwnika, podczas gdy $E_{CB}^{TiO_2}$ oznacza dolną granicę pasma przewodnictwa TiO_2 . Charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa słonecznego można natomiast przybliżyć za pomocą równania Shockleya opisującego diodę [421, 422]:

$$J = A \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (4.14)$$

J i V odnoszą się kolejno do gęstości prądu oraz jego napięcia. Wielkość q oznacza ładunek elektronu, podczas gdy n to współczynnik idealizacji krzywej. Odpowiednio przekształcając oraz upraszczając równanie (4.14), otrzymuje się następujące wyrażenie [422, 423]:

$$J = J_{SC} - A \left[\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right] \quad (4.15)$$

Funkcja $J(V)$ w punkcie $V = V_{OC}$ musi mieć wartość równą 0, stąd:

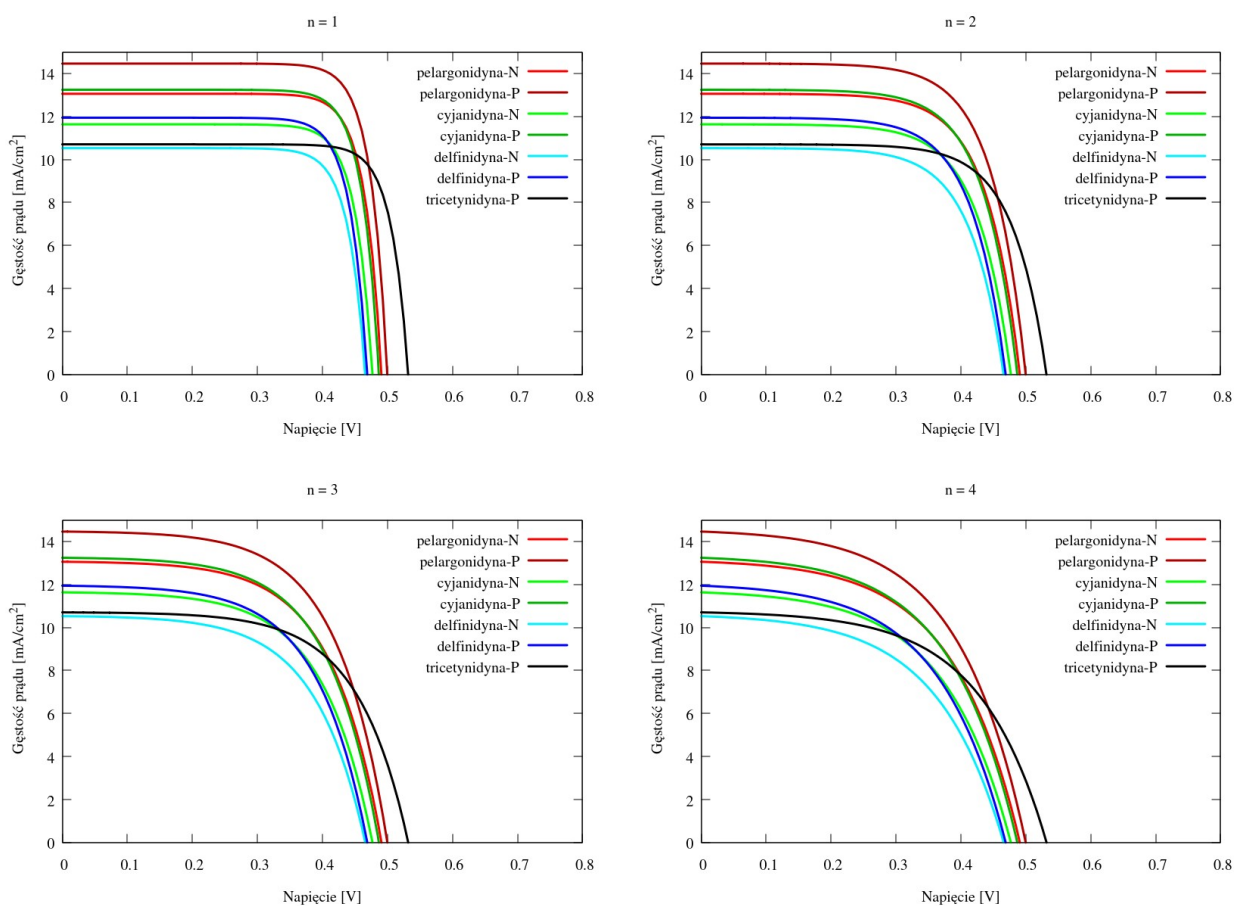
$$A = \frac{J_{SC}}{\exp\left(\frac{qV_{OC}}{nk_B T}\right) - 1} \quad (4.16)$$

Ostateczne równanie przyjmuje postać:

$$J(V) = J_{SC} \left[1 - \frac{\exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{qV_{OC}}{nk_B T}\right) - 1} \right] \quad (4.17)$$

4.1. Właściwości kationów flawyliowych

Rys. 4.9 oraz tabela 4.8 zawierają wyniki zastosowania modelu dla badanych kationów w etanolu przy różnych współczynnikach idealizacji. Zauważalna jest zależność parametrów ogniwa od liczby grup hydroksylowych przy pierścieniu B kationu flawyliowego – im mniej podstawników, tym większe są wartości opisujące ogniwo. Obliczone parametry są większe w porównaniu z wynikami eksperymentalnymi [233]. Przepuszczalnie jest to konsekwencja dużych uproszczeń stosowanych w niniejszej symulacji. Przede wszystkim model ten nie uwzględnia oddziaływania fotoczułaczy z półprzewodnikiem oraz elektrolitem. Jednakże, można założyć, iż obliczone w powyższy sposób parametry nie stanowią górnej granicy dla charakterystyki prądowo-napięciowej rzeczywistych ogniw uczulanych antocyjanidynami w formie flawyliowej.



Rys. 4.9. Charakterystyki prądowo-napięciowe potencjalnych ogniw DSSC opartych na badanych kationach w środowisku etanolu.

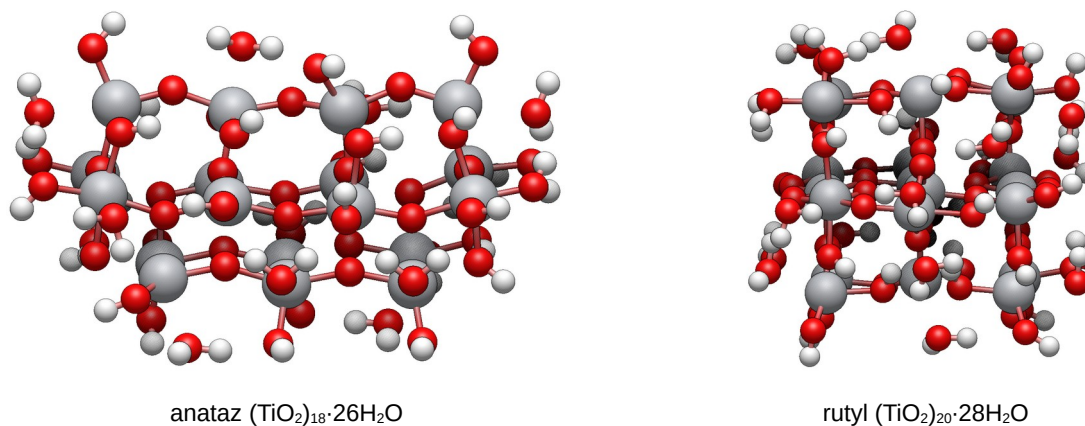
4.1. Właściwości kationów flawyliowych

Tabela 4.8. Parametry potencjalnych ogniw uczulanych badanymi barwnikami obliczone za pomocą proponowanego modelu.

Kation	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	n	V_{max} [V]	J_{max} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
Pelargonidyna P	14,459	0,500	1	0,426	13,642	80,41	5,81
			2	0,390	12,753	68,82	4,97
			3	0,365	11,962	60,41	4,37
			4	0,348	11,245	54,14	3,91
Pelargonidyna N	13,055	0,491	1	0,418	12,296	80,16	5,14
			2	0,381	11,524	68,48	4,39
			3	0,358	10,751	60,03	3,85
			4	0,341	10,109	53,77	3,45
Cyjanidyna P	13,240	0,487	1	0,414	12,452	80,03	5,15
			2	0,378	11,637	68,29	4,40
			3	0,354	10,885	59,82	3,85
			4	0,337	10,238	53,56	3,45
Cyjanidyna N	11,632	0,477	1	0,404	10,952	79,75	4,42
			2	0,369	10,210	67,90	3,77
			3	0,346	9,524	59,39	3,30
			4	0,329	8,961	53,14	2,95
Delfinidyna P	11,941	0,469	1	0,397	11,219	79,51	4,45
			2	0,362	10,456	67,57	3,78
			3	0,339	9,754	59,03	3,31
			4	0,323	9,153	52,78	2,96
Delfinidyna N	10,527	0,466	1	0,394	9,884	79,41	3,89
			2	0,359	9,211	67,43	3,31
			3	0,336	8,593	58,88	2,89
			4	0,320	8,066	52,63	2,58
Tricetynidyna P	10,702	0,532	1	0,457	10,117	81,25	4,62
			2	0,418	9,530	70,01	3,98
			3	0,393	8,940	61,74	3,51
			4	0,374	8,441	55,48	3,16

4.2. Kompleksy kation-półprzewodnik – fizySORPCJA barwnika w fazie gazowej

W ramach symulacji kompleksów kation-półprzewodnik przygotowano dwa klastry TiO_2 : anatazu $(\text{TiO}_2)_{18}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ oraz rutyłu $(\text{TiO}_2)_{20}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ (rys 4.10). Wejściowe struktury kompleksów utworzono poprzez zastąpienie cząsteczki wody znajdującej się na powierzchni kryształu półprzewodnika kationem antocyjanidyny. W przypadku pelargonidyny, delfinidyny oraz tricetynidyny przyłączenie miało miejsce od strony grupy hydroksylowej związanej z atomem węgla C4', natomiast dla cyjanidyny wybrano podstawnik atomu węgla C3' (rys. 4.1, str. 67). Symulację przeprowadzono w fazie gazowej korzystając z metod DFT/TD-DFT z funkcjonałem korelacyjno-wymiennym PBE0. W obliczeniach wykorzystano bazę funkcyjną Duninga cc-pVDZ oraz efektywny potencjał MDF10 dla elektronów rdzenia atomów tytanu. W symulacji TD-DFT uwzględniono 20 stanów singletowych. W celu prawidłowego porównania widm absorpcyjnych omawianych barwników (dla których przeprowadzono wcześniej obliczenia z wykorzystaniem bazy funkcyjnej aug-cc-pVDZ – podrozdział 4.1, str. 68) z wynikami uzyskanymi dla ich kompleksów z klastrem TiO_2 przeprowadzono optymalizację struktury izolowanych kationów oraz symulację ich właściwości spektroskopowych przy zastosowaniu bazy funkcyjnej cc-pVDZ.

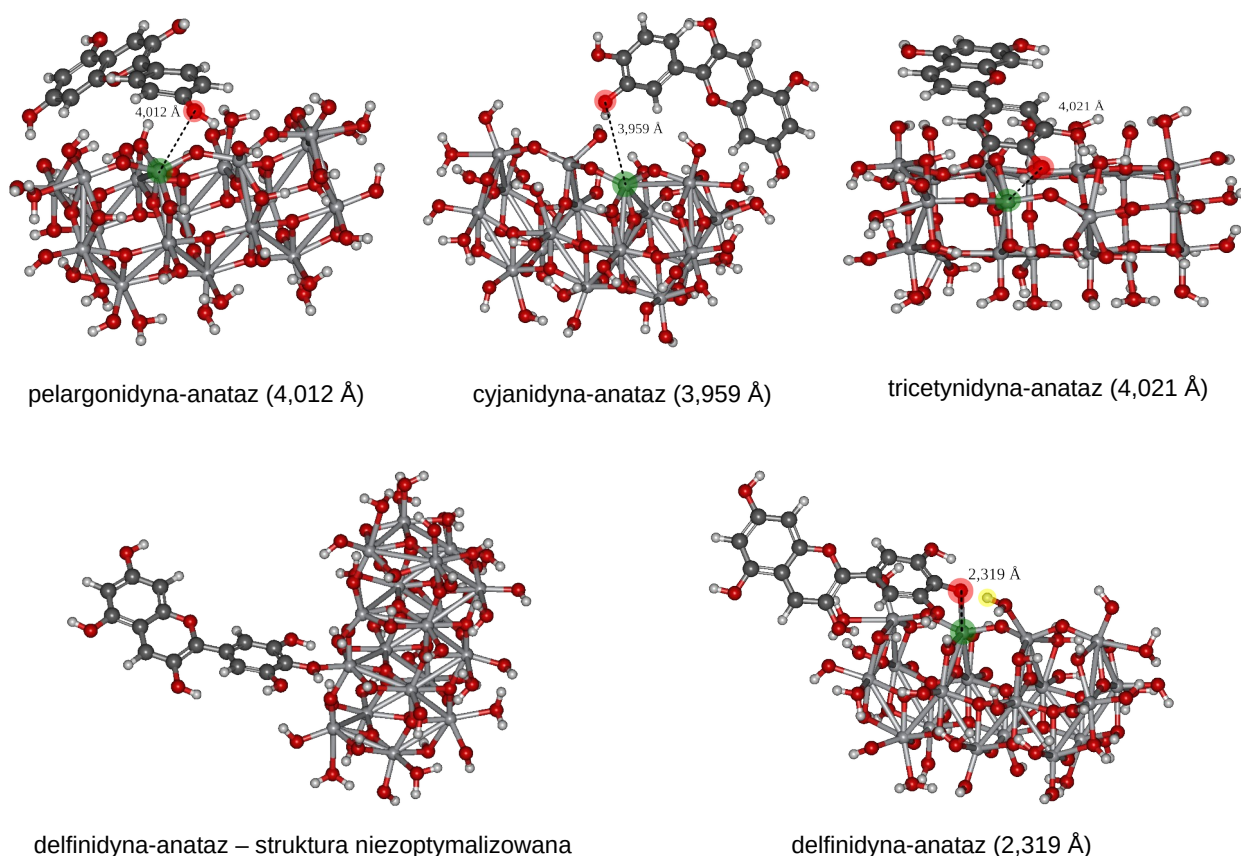


Rys. 4.10. Struktury wybranych klastrów TiO_2 .

4.2.1 Kompleksy kation-anataz

4.2.1.1. Struktura kompleksów

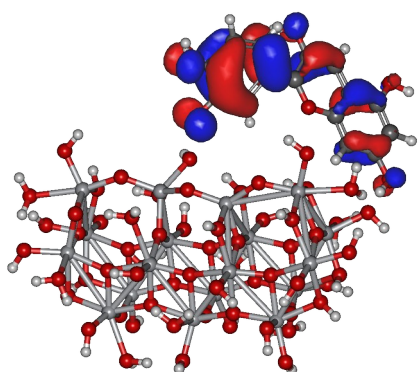
Adsorpcja kationu dotyczy powierzchni (0 0 1) klastra anatazu. Optymalizacja struktur kompleksów przyniosła nieoczywiste rezultaty. Pelargonidyna, cyjanidyna oraz tricetynidyna oddaliły się od założonego miejsca fizysorpcji (rys. 4.11). W przypadku delfinidyny, w trakcie zbliżania się kationu do półprzewodnika, proton pochodzący z grupy hydroksylowej barwnika przemieścił się na sąsiednią grupę wodorotlenową należącą do klastra TiO_2 , co poskutkowało wiązaniem barwnik-anataz o charakterze bliższym chemicznemu. Pomimo nieoczekiwanych rezultatów postanowiono przeanalizować uzyskane wyniki.



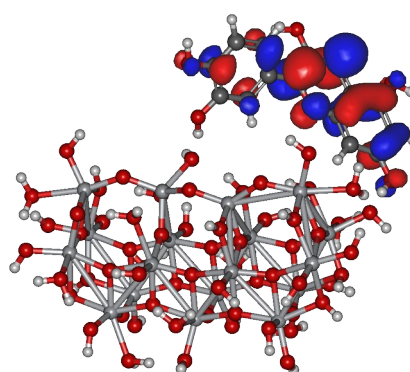
Rys. 4.11. Struktury barwnik-anataz tworzące połączenie na skutek oddziaływania fizycznego. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika, które połączono przed procedurą optymalizacji struktury. W nawiasach podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami. Dodatkowo zaprezentowano kompleks delfinidyny z anataz przed optymalizacją struktury. Żółtym obszarem zaznaczono proton delfinidyny, który przemieścił się do kryształu TiO_2 na skutek optymalizacji.

4.2.1.2. Orbitale frontalne kompleksów

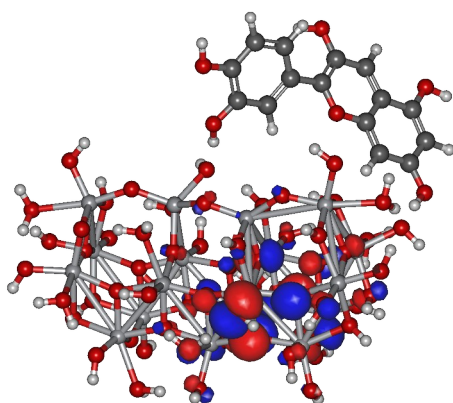
Przed przystąpieniem do omawiania wyników należy odnieść się do pewnego skrótu myślowego, który pojawia się w dalszych częściach rozprawy, a dotyczącego rozpatrywania orbitali frontalnych w kompleksach. Omawiane poniżej graficzne reprezentacje HOMO/LUMO zarówno barwnika jak i półprzewodnika są związane z orbitalami całego układu kation-anataz lub kation-rutyl. HOMO barwnika odnosi się do ostatniego obsadzonego orbitalu kompleksu zlokalizowanego wyłącznie, bądź głównie w obrębie antocyjanidyny. LUMO barwnika odnosi się do pierwszego nieobsadzonego orbitalu kompleksu zlokalizowanego wyłącznie, bądź głównie w obrębie fotouczulacza. HOMO kryształu TiO_2 odnosi się do ostatniego obsadzonego orbitalu kompleksu zlokalizowanego wyłącznie, bądź głównie w obrębie półprzewodnika. LUMO kryształu TiO_2 odnosi się do pierwszego nieobsadzonego orbitalu kompleksu zlokalizowanego wyłącznie, bądź głównie w obrębie klastra.



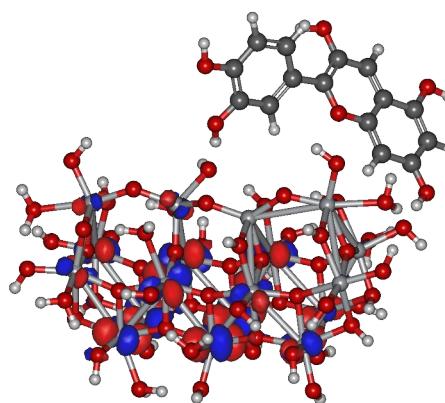
orbital HOMO (HOMO kationu cyjanidyny)



orbital LUMO (LUMO kationu cyjanidyny)



orbital HOMO-3 (HOMO klastra anatazu)



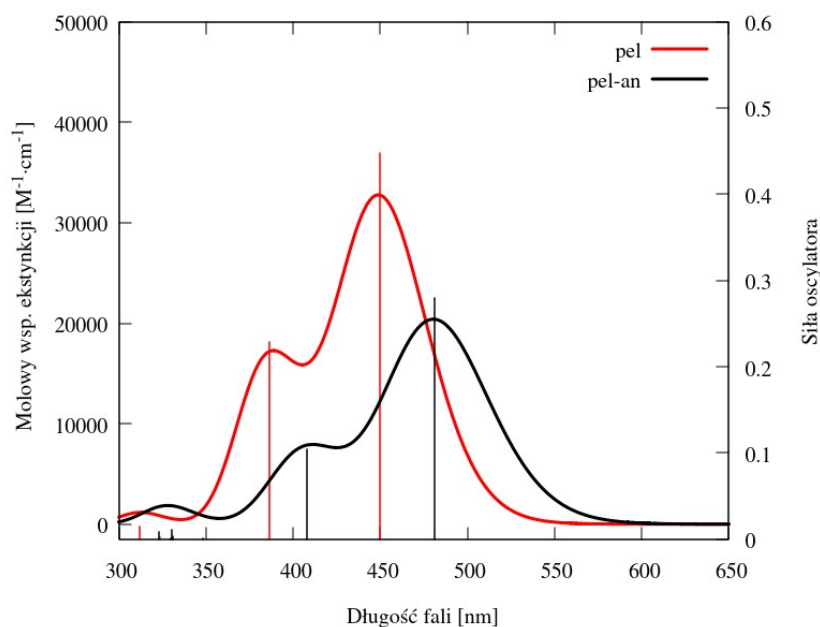
orbital LUMO+1 (LUMO klastra anatazu)

Rys. 4.12. Orbitale frontalne w kompleksie cyjanidyna-anataz z oddziaływaniem fizycznym.

Analiza orbitali molekularnych wykazała, iż orbitale HOMO i LUMO kompleksów zlokalizowane są zawsze na kationach antocyjanidyn. Natomiast HOMO-3 (w przypadku pelargonidyny HOMO-4) oraz LUMO+1 stanowią kolejno ostatni obsadzony oraz pierwszy wirtualny orbital w obrębie półprzewodnika. Rys. 4.12 ilustruje powyższą obserwację na przykładzie kompleksu cyjanidyna-anataz. Z termodynamicznego punktu widzenia, taka kolejność orbitali frontalnych nie gwarantuje poprawnego działania ogniwa na skutek najniższego wzbudzenia elektronowego kationu. Energia tego procesu jest niewystarczająca do zapoczątkowania samorzutnego transferu ładunku z barwnika do anatazu. Transport ten może nastąpić jedynie na skutek wyższych wzbudzeń elektronowych.

4.2.1.3. Widma absorpcyjne

W celu potwierdzenia powyższej hipotezy przeanalizowano widma absorpcyjne badanych kompleksów uzyskane za pomocą symulacji metodą TD-DFT. Rys. 4.13 prezentuje pasma absorpcyjne kationu pelargonidyny oraz jego kompleksu z anatazem powstałego na skutek oddziaływania fizycznego.



Rys. 4.13. Widmo absorpcyjne kationu pelargonidyny (*pel* – linia czerwona) oraz jego kompleksu z anatazem powstałego na skutek oddziaływania fizycznego (*pel-an* – linia czarna).

Porównanie widm sugeruje, iż elektrony walencyjne klastra TiO_2 oddziałującego z barwnikiem nie ulegają wzbudzeniom w zaprezentowanym zakresie, bądź procesy te mają znikomą intensywność. Obecność półprzewodnika ma jednak znaczny wpływ na kształt sygnałów pochodzących od kationu pelargonidyny. W wyniku fizysozpcji następuje znaczne przesunięcie widma w kierunku podczerwieni oraz zmniejszenie intensywności dwóch pierwszych pasm. Wzbudzenie opisujące trzeci sygnał ulega natomiast rozszczepieniu, co może wskazywać na pojawienie się w tym paśmie przejść powiązanych z anatazem. Kompozycja poszczególnych wzbudzeń o sile oscylatora równej co najmniej 0,0100 została zestawiona w tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu pelargonidyna-anataz z oddziaływaniem fizycznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT i CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

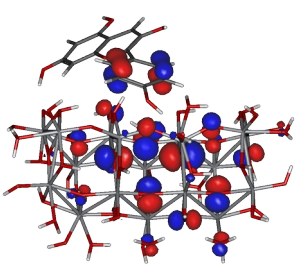
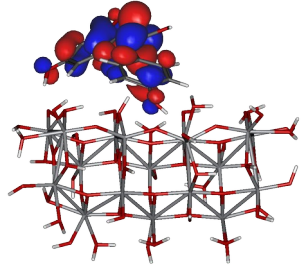
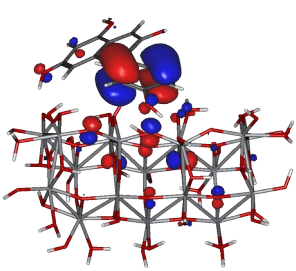
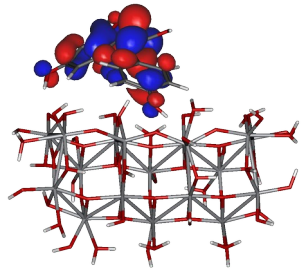
Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,19506	481	0,2798	$1,24 \cdot 10^{-8}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,67510			
S2	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,11018	408	0,1046	$2,38 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,66374			
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,20284			
S9	H-4 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,10661	331	0,0116	$1,41 \cdot 10^{-7}$
	H-3 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,28351			
	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,45345			
	H → L+6 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,23213			
	H → L+7 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,20363			
	H → L+8 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,16070			
	H → L+9 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,15290			
	H → L+35 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,10557			

Na skutek wzbudzenia elektronowej chmury elektronowa może ulec przesunięciu co obrazują graficzne reprezentacje orbitali molekularnych zebrane w tabeli 4.10 (ze względu na oszczędność miejsca, dla innych przypadków kompleksów antocyjanidyn z klastrami TiO_2 nie przedstawiano

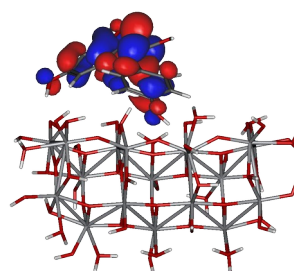
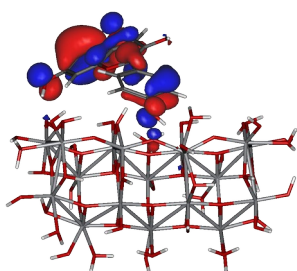
graficznych reprezentacji orbitali molekularnych; autor jest gotów udostępnić pozostałe zbiory drogą elektroniczną). Wzbudzona chmura elektronowa może zachować się następująco:

- pozostać w lokacji początkowej, przykładowo w obrębie barwnika;
- przenieść się z barwnika do półprzewodnika (w tabelach przejścia te oznaczone są skrótem CT – ang. *charge transfer*);
- przenieść się z półprzewodnika do barwnika (w tabelach proces ten oznaczono skrótem rCT – ang. *reverse charge transfer*);
- rozprzestrzenić się z jednej składowej kompleksu na cały układ (gdy wzbudzenie to odnosi się do chmury elektronowej pierwotnie zlokalizowanej na barwniku, w tabelach proces ten również oznaczano skrótem CT);
- przenieść się z całego kompleksu do jego jednej składowej (gdy wzbudzenie to odnosi się do chmury elektronowej migrującej w obręb barwnika, w tabelach proces ten także oznaczano skrótem rCT).

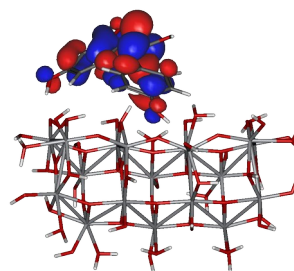
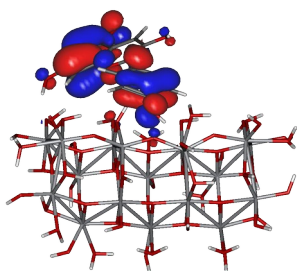
Tabela 4.10. Wzbudzenia chmury elektronowej w kompleksie pelargonidyny z klastrem anatazu zobrazowane za pomocą graficznej reprezentacji orbitali molekularnych. H i L oznaczają kolejno orbitale HOMO i LUMO. Skróty rCT i CT oznaczają kolejno przejścia elektronu z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Wzbudzenie	Orbital początkowy	Orbital końcowy
H-4 → L (rCT)		
H-3 → L (rCT)		

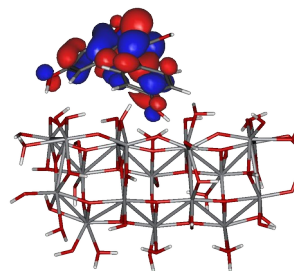
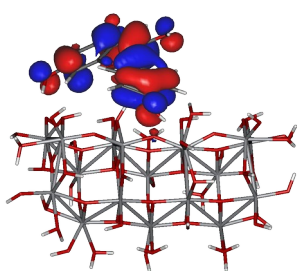
H-2 → L



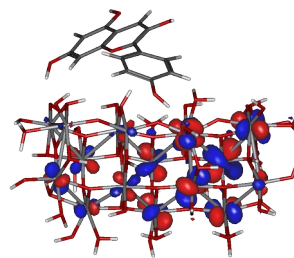
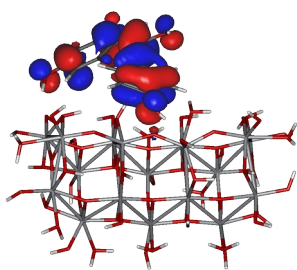
H-1 → L



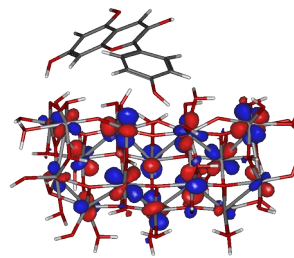
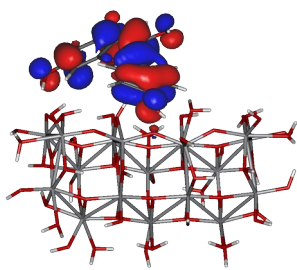
H → L

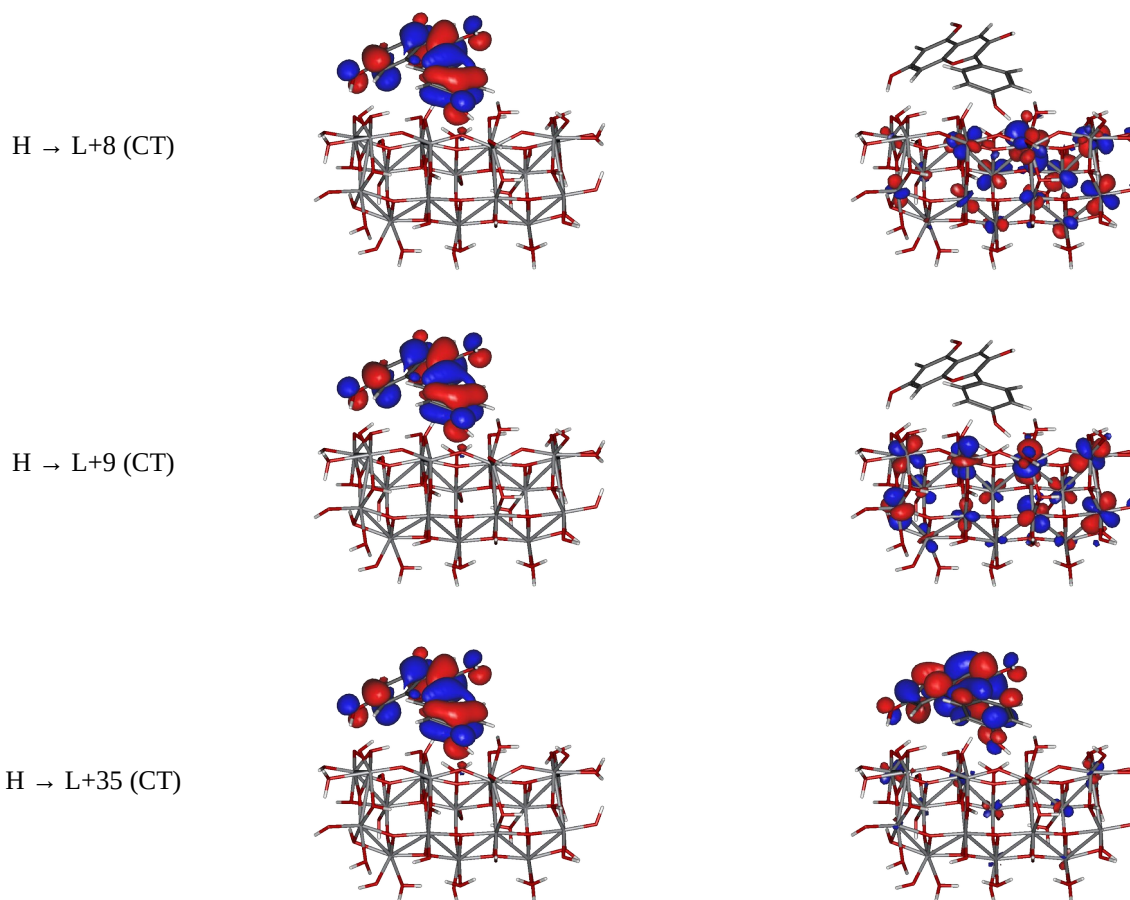


H → L+6 (CT)



H → L+7 (CT)



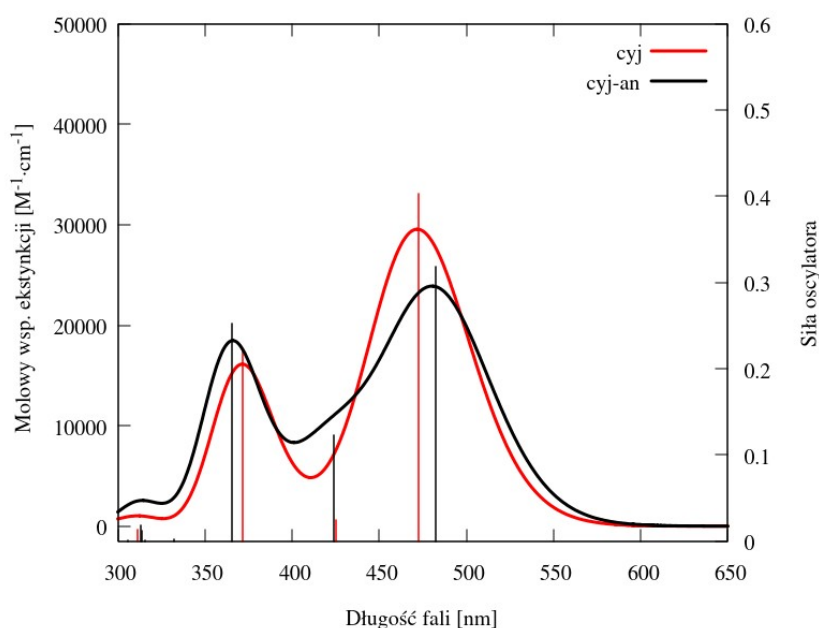


W przypadku pelargonidyny, dla pierwszych dwóch wzbudzonych stanów elektronowych pojawiają się jedynie przejścia elektronowe, które zachodzą w obrębie kationu. Nie mają one zatem żadnego wpływu na pracę potencjalnego ogniwa bazującego na kationie pelargonidyny. Dopiero dla stanu elektronowego S9, związanego z najintensywniejszym wzbudzeniem obecnym w trzecim sygnale widma, możliwe jest osiągnięcie wyższych, nieobsadzonych poziomów, zapewniając tym samym bezpośrednią iniekcję elektronu (CT). Dla wspomnianego stanu pojawiają się również niepożądane procesy „zwrotnego” transferu ładunku z półprzewodnika do fotouczulacza (rCT). Bezpośrednia iniekcja elektronu z kationu do anatazu jest jednak bardziej prawdopodobna, chociaż wciąż konkuruje ona z przejściem elektronowym zachodzącym w obrębie samego kationu, charakteryzującym się największą wartością współczynnika komponentu funkcji falowej. Ponadto, wzbudzenie układu do stanu elektronowego S9 ma niewielką siłę oscylatora, co może utrudniać pracę potencjalnego ogniwa opartego na kationie pelargonidyny.

Na koniec należy wspomnieć o czasie życia stanu wzbudzonego, τ_{ES} . W celu jego wyliczenia skorzystano z następującego wyrażenia [218]:

$$\tau_{ES} = 1,499 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{\lambda^2}{f} \quad (4.18)$$

gdzie λ oznacza długość fali wzbudzającego światła podaną w nm, natomiast f odnosi się do siły oscylatora. Uzyskana wartość τ_{ES} dla wzbudzenia S9 jest rzędu 10^{-7} s. Przy założeniu, że czas transportu elektronu przez kryształ TiO_2 wynosi około 10^{-3} s [5], istnieje duże prawdopodobieństwo rekombinacji stanu wzbudzonego, a tym samym zahamowania pracy ogniwa. Uwzględnienie całego procesu transportu ładunku przez półprzewodnik może być jednak zbyt restrykcyjne. Należy postawić pytanie, czy istnieje pewna graniczna odległość w paśmie przewodnictwa, po pokonaniu której elektron będzie miał znikome prawdopodobieństwo rekombinacji z utlenionym barwnikiem. Jeśli ładunek byłby zdolny osiągnąć wspomnianą wartość progową w czasie porównywalnym do τ_{ES} , wówczas praca ogniwa, a tym samym jego wydajność powinny ulec poprawie.



Rys. 4.14. Widmo absorpcyjne kationu cyjanidyny (cyj – linia czerwona) oraz jego kompleksu z anatazem powstałego na skutek oddziaływania fizycznego (cyj-an – linia czarna).

Porównanie widm kompleksu oraz izolowanego kationu flawyliowego cyjanidyny (rys. 4.14) nie ujawnia znacznych przesunięć poszczególnych sygnałów. Zmianie ulegają natomiast ich intensywności. W następstwie fizySORPCJI pierwszy i trzeci pik maleje, podczas gdy drugie pasmo rośnie. Ponadto proces obecny w trzecim paśmie widma ulega rozszczepieniu, co może świadczyć o silnej ingerencji półprzewodnika. Tabela 4.11 zestawia kompozycję poszczególnych

elektronowych stanów wzbudzonych kompleksu o sile oscylatora równej co najmniej 0,0100. Podobnie do przypadku izolowanego kationu cyjanidyny, dwa pierwsze pasma odpowiadają jedynie wzbudzeniom HOMO-n → LUMO związanym wyłącznie z przejściami $\pi \rightarrow \pi^*$. Trzeci sygnał powiązany jest jednakże z dwoma stanami elektronowymi, S9 i S10, zawierającymi wzbudzenia HOMO → LUMO+n (CT). Przejścia te muszą jednakże rywalizować z wzbudzeniami chmury elektronowej zachodzącymi w obrębie samego barwnika. Ponadto wartości siły oscylatora wzbudzeń do stanów S9 i S10 są niewielkie. Dodatkowo czasy życia poszczególnych stanów elektronowych nie gwarantują efektywnego transportu ładunku przez półprzewodnik.

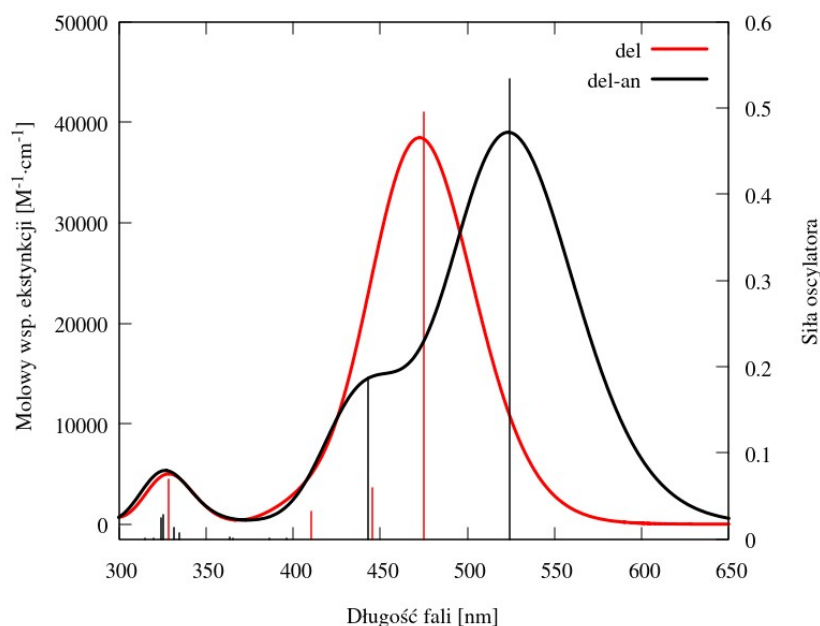
Tabela 4.11. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz z oddziaływaniem fizycznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza wzbudzenie chmury elektronowej z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,14399	483	0,3189	$1,09 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,13960			
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,66888			
S2	H-8 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,14519	424	0,1235	$2,18 \cdot 10^{-8}$
	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,11767			
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,65808			
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,10871			
S3	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,67271	366	0,2527	$7,93 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,15697			
S9	H-8 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,37070	314	0,0125	$1,18 \cdot 10^{-7}$
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,18475			
	H → L+6 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,37071			
	H → L+8 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,28224			
	H → L+9 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11846			
	H → L+10 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13857			
	H → L+24 $\pi \rightarrow \pi^*$	0,13676			

4.2. Kompleksy kation-półprzewodnik – fizySORPCJA barwnika w fazie gazowej

S10	H-8 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,47951	313	0,0187	$7,86 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L+24	$\pi \rightarrow \pi^*$	-0,11227			
	H → L+5	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,18670			
	H → L+6	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,26219			
	H → L+8	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,22680			
	H → L+10	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,10048			
	H → L+24	$\pi \rightarrow \pi^*$	-0,19380			

Przypadek kompleksu delfinidyna-anataz, ilustruje widmo absorpcyjne zamieszczone na rys. 4.15. W następstwie fizySORPCJI barwnika, główny sygnał kompleksu ulega mocnemu przesunięciu w kierunku podczerwieni. Jednocześnie siła oscylatora pozostałego w pozycji początkowej drugiego wzbudzenia wzrasta, skutkując wyodrębnieniem się nowego pasma. Kształt widma sugeruje brak obecności przejść pochodzących od klastra anatazu.



Rys. 4.15. Widmo absorpcyjne kationu delfinidyny (del – linia czerwona) oraz jego kompleksu z anatazem powstałego na skutek oddziaływania fizycznego (del-an – linia czarna).

Kompozycja funkcji falowej poszczególnych stanów elektronowych zestawiona w tabeli 4.12 ujawnia wygaszenie wzbudzenia przy długości fali 411 nm na skutek fizySORPCJI. Podobnie do przypadku kompleksów pelargonidyny oraz cyjanidyny, wzrasta liczba wzbudzeń powiązanych z trzecim sygnałem. Dwa pierwsze pasma w dalszym ciągu odnoszą się do przejść elektronowych

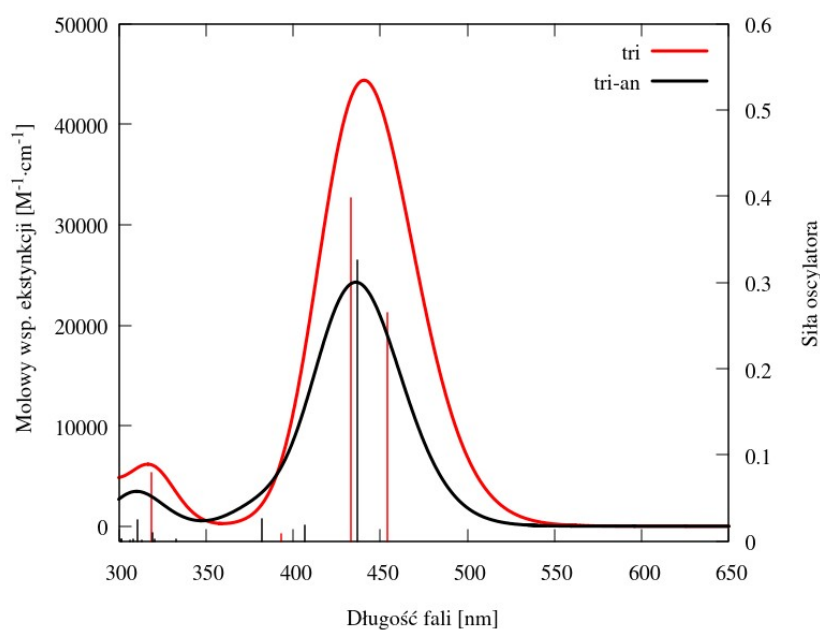
w obrębie kationu. Natomiast trzeci sygnał, bazujący na wzbudzeniach do stanów S10, S12 i S13, zawiera przejścia typu HOMO → LUMO+n odpowiadające transferowi ładunku z barwnika do półprzewodnika (CT). Procesy te charakteryzują się również większymi wartościami siły oscylatora w porównaniu do wcześniej omówionych przypadków. Poprawa oddziaływania kationu delfinidyny z anatazem może wynikać z lepszej jakości wiązania pomiędzy fotouczulaczem a półprzewodnikiem. Jednakże czasy życia elektronowych stanów wzbudzonych mogą w dalszym ciągu być niewystarczające dla efektywnej pracy ogniwa.

Tabela 4.12. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu delfinidyna-anataz z oddziaływaniem fizycznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrótory rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,13530	524	0,5333	$7,72 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69055			
S2	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69034	443	0,1876	$1,57 \cdot 10^{-8}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,13713			
S10	H-7 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10840	332	0,0129	$1,28 \cdot 10^{-7}$
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,17362			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12268			
	H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,30424			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,24993			
	H → L+6 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,29623			
	H → L+9 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,14740			
	H → L+11 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12175			
	H → L+12 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,35006			

4.2. Kompleksy kation-półprzewodnik – fizySORPCJA barwnika w fazie gazowej

S12	H-8 → L	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,19597	326	0,0279	$5,70 \cdot 10^{-8}$
	H-7 → L	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,30310			
	H → L+6	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,17081			
	H → L+7	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,19395			
	H → L+8	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12837			
	H → L+9	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,27929			
	H → L+10	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,25948			
	H → L+12	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,21443			
S13	H-8 → L	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,23086	324	0,0253	$6,22 \cdot 10^{-8}$
	H-7 → L	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,36468			
	H → L+7	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13941			
	H → L+9	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,19543			
	H → L+10	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,13912			
	H → L+12	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,32334			
	H → L+20	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,17327			
	H → L+24	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,12558			



Rys. 4.16. Widmo absorpcyjne kationu tricetynidyny (tri – linia czerwona) oraz jego kompleksu z anatazem powstałego na skutek oddziaływania fizycznego (tri-an – linia czarna).

Widmo absorpcyjne kompleksu tricetynidyna-anataz zaprezentowane jest na rys. 4.16. W prezentowanym zakresie długości fali promieniowania zarówno widmo samego kationu, jak i kompleksu opisywane jest jedynie przez dwa pasma. W wyniku zbliżania się tricetynidyny do powierzchni anatazu intensywność głównego sygnału maleje. Kompozycja widma zaprezentowana jest w tabeli 4.13. Trzy pierwsze elektronowe stany wzbudzone, związane z głównym sygnałem widma, odnoszą się do przejść zachodzących tylko w obrębie kationu. W przypadku drugiego pasma, przeważa odwrotny transfer ładunku (rCT), na skutek czego hipotetyczne ogniwo oparte na kationie tricetynidyny nie powinno podejmować pracy. Może to jednak wynikać z fizycznego charakteru oddziaływania pomiędzy barwnikiem a kryształem TiO₂.

Tabela 4.13. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu pelargonidyna-anataz z oddziaływaniem fizycznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,15126	437	0,3259	$8,78 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68713			
S2	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,12891	407	0,0188	$1,32 \cdot 10^{-7}$
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68922			
S3	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,66862	382	0,0259	$8,45 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,13462			
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,14772			
S7	H-7 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10191	319	0,0103	$1,48 \cdot 10^{-7}$
	H-4 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,12667			
	H-3 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,63377			
S9	H-7 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10582	311	0,0242	$5,98 \cdot 10^{-8}$
	H-5 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,48116			
	H-4 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,40223			
	H → L+18 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,13540			

4.2.1.4. Transfer ładunku

W badaniach nad transferem ładunku można wykorzystać również równanie Marcusa–Husha [419, 424, 425]. Samanta wraz ze współpracownikami w pracy dotyczącej zimnej iniekcji elektronu [419] wskazują, iż w zależności od czasu przeskoku poszczególnych rodzajów ładunków we wzbudzonym kompleksie donor-akceptor, DA, układ może przyjąć formy D^*A , DA^* , D^+A^- bądź D^-A^+ . Symbol „*” odnosi się do przeniesienia całego ekscytonu, „+” powiązany jest z dziurą, h^+ , natomiast „-” z elektronem, e^- . Z perspektywy ogniwa barwnikowego pożądane wydaje się formowanie kompleksu D^+A^- , w którym D odpowiada fotouczulaczowi, natomiast A stanowi półprzewodnik. Równanie Marcusa–Husha dostarcza informacji na temat długości czasu przeskoku ładunku; im dłuższy jest proces, tym stabilniejszy jest nośnik ładunku. Rodzaj powstającego w wyniku wzbudzenia kompleksu zależy zatem od rywalizacji między transferami e^- i h^+ . Omawiane równanie ma następującą postać [419, 424, 425]:

$$k_{e/h} = \frac{J_{DA}^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_{e/h} k_B T}} \exp\left(-\frac{\lambda_{e/h}}{4k_B T}\right) \quad (4.18)$$

Pozwala ono na obliczenie szybkości procesu przeskoku e^- (k_e) bądź h^+ (k_h). Ich odwrotności, τ_e i τ_h , dają informacje na temat długości trwania omawianych procesów. Im proces dłuższy, tym odpowiedni ładunek dłużej nie ulega rekombinacji. Wielkość λ_e (λ_h) zawarta w równaniu (4.18) odnosi się do energii reorganizacji w wyniku przemieszczenia się e^- (h^+):

$$\lambda_e = (E_0^- - E_-^-) + (E_-^0 - E_0^0) \quad (4.19)$$

$$\lambda_h = (E_0^+ - E_+^+) + (E_+^0 - E_0^0) \quad (4.20)$$

E_-^- i E_+^+ oznaczają odpowiednio wartości energii zrelaksowanej struktury anionu i kationu barwnika. E_0^- i E_0^+ odnoszą się kolejno do energii anionu i kationu fotouczulacza w geometrii stanu podstawowego. E_-^0 i E_+^0 reprezentują odpowiednio energie obojętnej cząsteczki barwnika w geometrii anionu i kationu. E_0^0 odnosi się natomiast do energii molekuly fotouczulacza o zerowym ładunku w geometrii stanu podstawowego. Wielkość J_{DA} w równaniu (4.18) odnosi się natomiast do całkowitego sprzężenia elektronowego pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem. Jego wartości dostępne są osiągalne w ramach formalizmu transferu energii Förstera [419, 426-429].

Tabela 4.14. Czas trwania przeskoku nośników ładunków w układach antocyjanidyna-anataz z oddziaływaniem fizycznym dla pierwszego elektronowego stanu wzbudzonego. Symbole λ_e i λ_h oznaczają kolejno energie reorganizacji w wyniku przemieszczenia się e^- i h^+ , natomiast k_e i k_h odnoszą się do szybkości procesu przeskoku e^- i h^+ . Symbole τ_e i τ_h oznaczają czasy przeskoku e^- i h^+ .

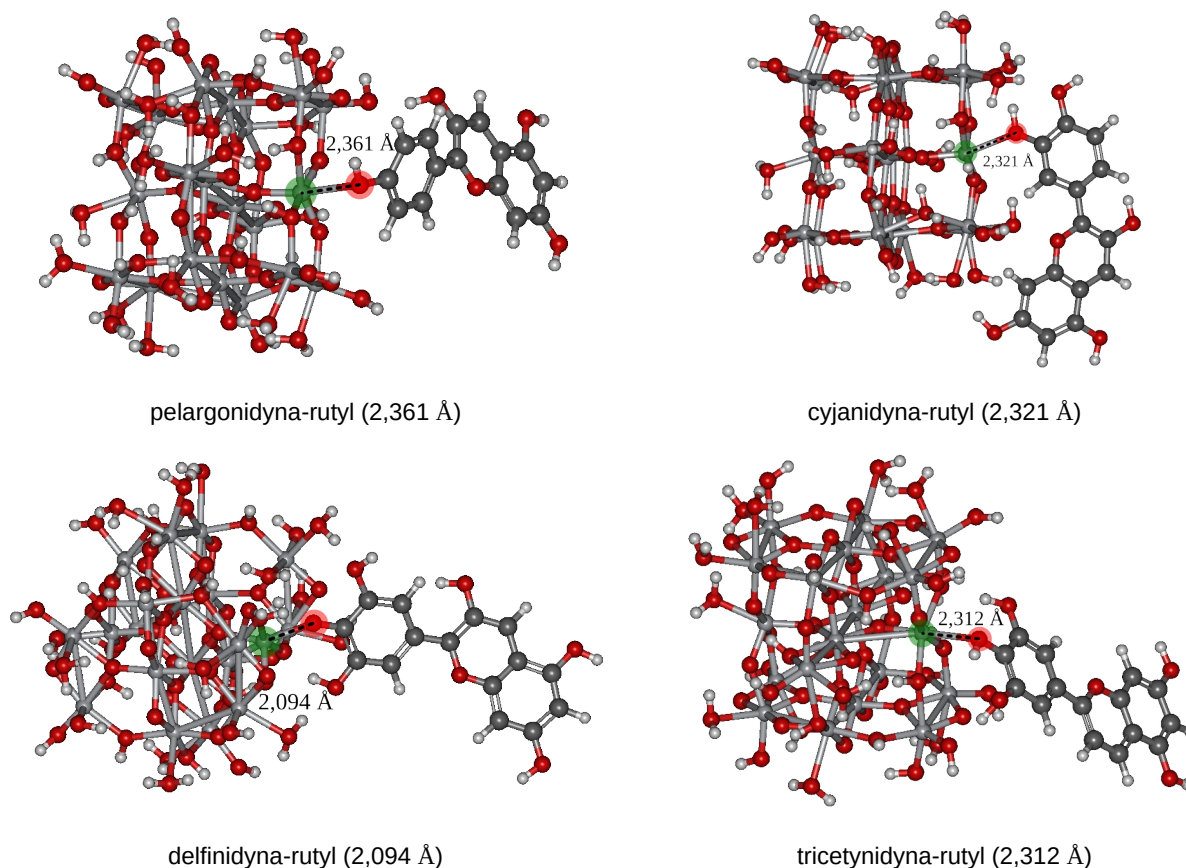
Barwnik	J_{DA} [eV]	λ_e [eV]	λ_h [eV]	k_e [ns ⁻¹]	k_h [ns ⁻¹]	τ_e [ns]	τ_h [ns]	$\tau_h - \tau_e$ [ns]
Pelargonidyna	$1,617 \cdot 10^{-5}$	0,32	0,36	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^3$	$4,69 \cdot 10^3$	$1,76 \cdot 10^3$
Cyjanidyna	$-1,966 \cdot 10^{-3}$	0,33	0,36	4,67	3,39	0,21	0,30	0,08
Delfinidyna	$-3,794 \cdot 10^{-3}$	0,34	0,38	15,93	10,00	0,06	0,10	0,04
Tricetynidyna	$-1,187 \cdot 10^{-3}$	0,31	0,37	2,14	1,03	0,47	0,97	0,50

Tabela 4.14 prezentuje wyniki długości czasów przeskoku e^- i h^+ w przypadku wzbudzenia na pierwszy nieobsadzony poziom elektronowy. Uzyskane wartości wskazują na większe prawdopodobieństwo przeskoku h^+ , zwłaszcza w przypadku pelargonidyny. Prawdopodobnie, w wyniku wzbudzenia badane układy przyjmują formę D^+A^- . W przypadku cyjanidyny, delfinidyny oraz tricetynidyny, różnice między czasami przeskoku e^- i h^+ zdają się być stosunkowo niewielkie, stąd można dodatkowo rozważyć przeniesienie całego ekscytynu z barwnika do półprzewodnika (DA^*). Zatem, dla kompleksów z oddziaływaniem fizycznym, w wyniku najniższego wzbudzenia elektronowego, iniekcja elektronu z antocyjanidyny do anatazu jest mało prawdopodobna. Należy jednak mieć na uwadze, iż wartości czasu przeskoku są wyrażone w nanosekundach. Powstaje zatem pytanie, czy w przypadku każdego kompleksu nie ma rywalizacji pomiędzy formami D^+A^- oraz DA^* .

4.2.2 Kompleksy kation-rutyl

4.2.2.1. Struktura kompleksów

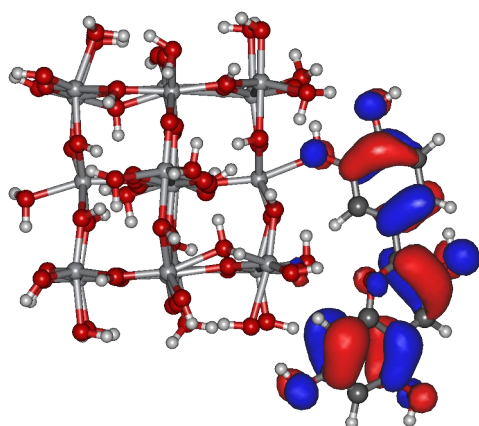
Wszystkie kationy z powodzeniem zaadsorbowano na powierzchni (1 1 0) rutylu. Symulowane układy zaprezentowane są na rys. 4.17. W przypadku kationu delfinidyny, w wyniku optymalizacji struktury następuje ponowna migracja protonu z barwnika do kryształu TiO_2 . Długość wiązania delfinidyna-rutyl jest ponadto o 0,218 – 0,267 Å krótsza względem pozostałych kompleksów, co sugeruje silniejsze oddziaływanie tego kationu z półprzewodnikiem (wynikające najpewniej z utworzenia wiązania chemicznego).



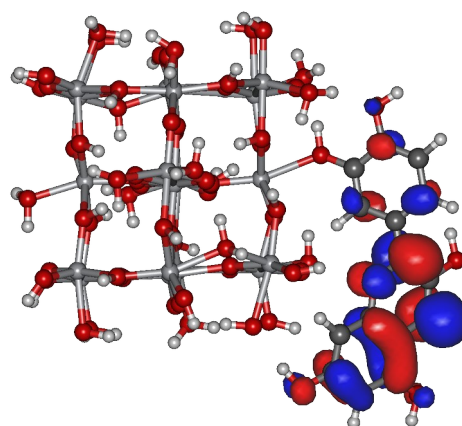
Rys. 4.17. Struktury barwnik-rutyl tworzące połączenie na skutek oddziaływania fizycznego. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika, które połączone przed procedurą optymalizacji struktury. W nawiasach podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami.

4.2.2.2. Orbitale frontalne kompleksów

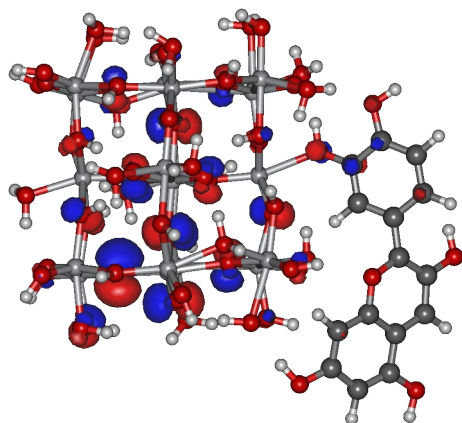
Podobnie do przypadku kompleksów anatazu, orbitale frontalne kationu i rutylu nie mieszają się w następstwie fizysozpcji. Jest to zaprezentowane na przykładzie układu cyjanidyna-rutyl (rys. 4.18). Orbitale frontalne barwnika odpowiadają poziomom HOMO i LUMO całego kompleksu. Natomiast orbitale graniczne rutylu przypadają na orbitale HOMO-1 oraz LUMO+1. Przy tak rozłożonych poziomach energetycznych najniższe wzbudzenie elektronowe kationu może okazać się niewystarczające dla podtrzymania procesów zachodzących w hipotetycznych ogniwach bazujących na kompleksach kation-rutyl z oddziaływaniem fizycznym.



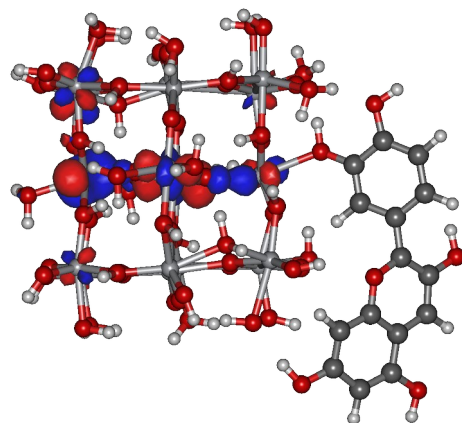
orbital HOMO (HOMO kationu cyjanidyny)



orbital LUMO (LUMO kationu cyjanidyny)



orbital HOMO-1 (HOMO klastra rutyłu)

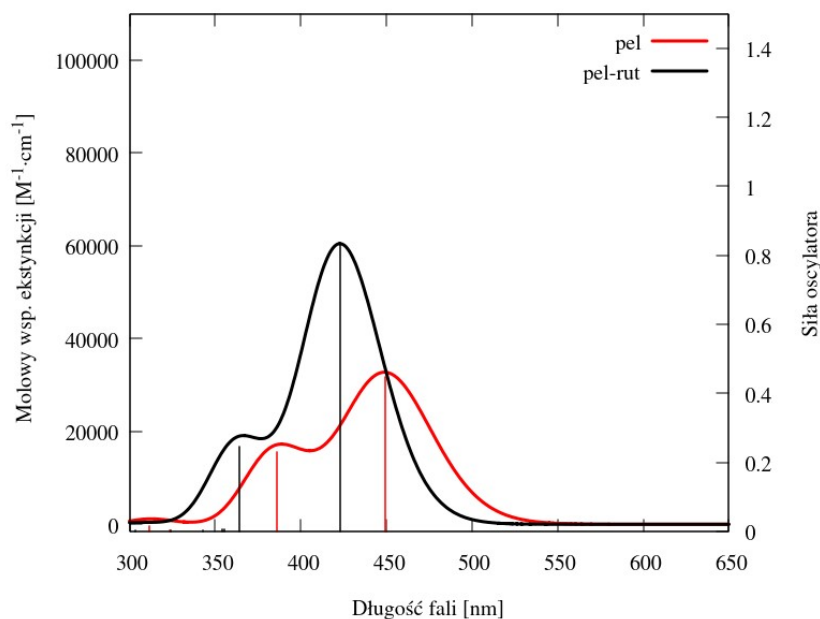


orbital LUMO+1 (LUMO klastra rutyłu)

Rys. 4.18. Orbitale frontalne w kompleksie cyjanidyna-rutyl z oddziaływaniem fizycznym.

4.2.2.3. Widma absorpcyjne

W celu potwierdzenia powyższych przypuszczeń przeprowadzono analizę widm absorpcyjnych uzyskanych za pomocą metody TD-DFT. Rezultat symulacji dla kompleksu pelargonidyna-rutyl przedstawiony jest na rys. 4.19. Widma izolowanego kationu oraz kompleksu są do siebie podobne, co sugeruje znikomy udział wzbudzeń elektronów pochodzących z pasma walencyjnego półprzewodnika. W wyniku fizysorpcji kationu na powierzchnię klastra rutyłu dwa główne pasma absorpcyjne zostają przesunięte w kierunku nadfioletu, natomiast ich intensywność rośnie. Sygnały te odnoszą się przede wszystkim do przejść elektronowych w obrębie barwnika, co jest zaprezentowane w tabeli 4.15. Ostatni, przypuszczalnie kluczowy dla iniekcji elektronu, sygnał ulega niemalże całkowitej degeneracji.



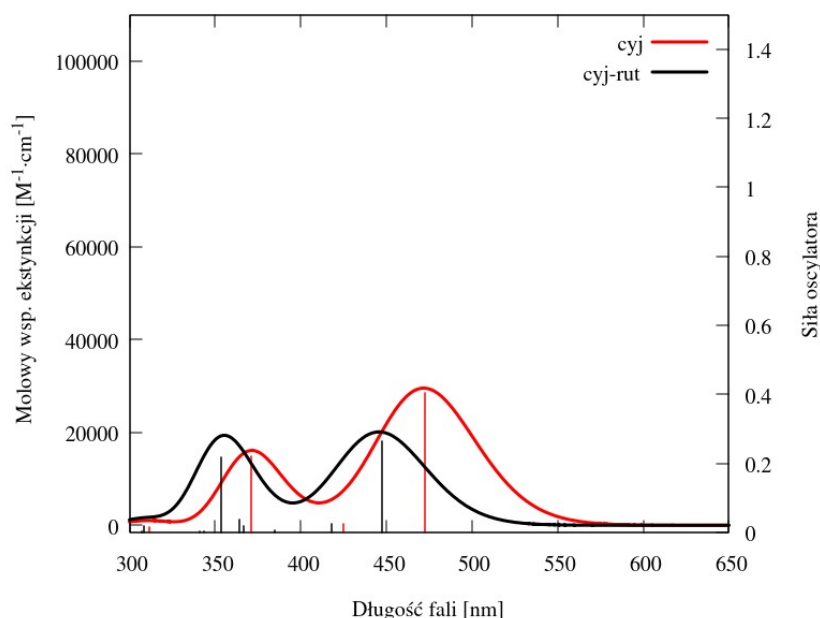
Rys. 4.19. Widmo absorpcyjne kationu pelargonidyny (pel – linia czerwona) oraz jego kompleksu z rutytem powstałego na skutek oddziaływania fizycznego (pel-rut – linia czarna).

Tabela 4.15. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu pelargonidyna-rutyl z oddziaływaniem fizycznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,14754	423	0,8310	$3,23 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,66919			
S2	H-22 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10153	364	0,2446	$8,13 \cdot 10^{-9}$
	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,65649			
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,16447			

Widmo absorpcyjne kompleksu cyjanidyna-rutyl z oddziaływaniem fizycznym prezentuje rys. 4.20. W wyniku fizySORPCJI następuje przesunięcie dwóch głównych pasm widma kationu w kierunku nadfioletu. Pierwszy sygnał ulega osłabieniu, podczas gdy intensywność drugiego wzrasta. Przeciwnie do wcześniej omawianego kompleksu cyjanidyna-anataz, w obecnym układzie rozszczepieniu ulega wzbudzenie stanowiące podstawę drugiego pasma. Kompozycja

poszczególnych stanów elektronowych (tabela 4.16) ujawnia dużą liczbę przejść elektronowych z klastra TiO₂ do kationu cyjanidyny (rCT). Jest to zjawisko niekorzystne z punktu widzenia efektywnego działania ogniwa.



Rys. 4.20. Widmo absorpcyjne kationu cyjanidyny (cyj – linia czerwona) oraz jego kompleksu z rutytem powstałego na skutek oddziaływania fizycznego (cyj-rut – linia czarna).

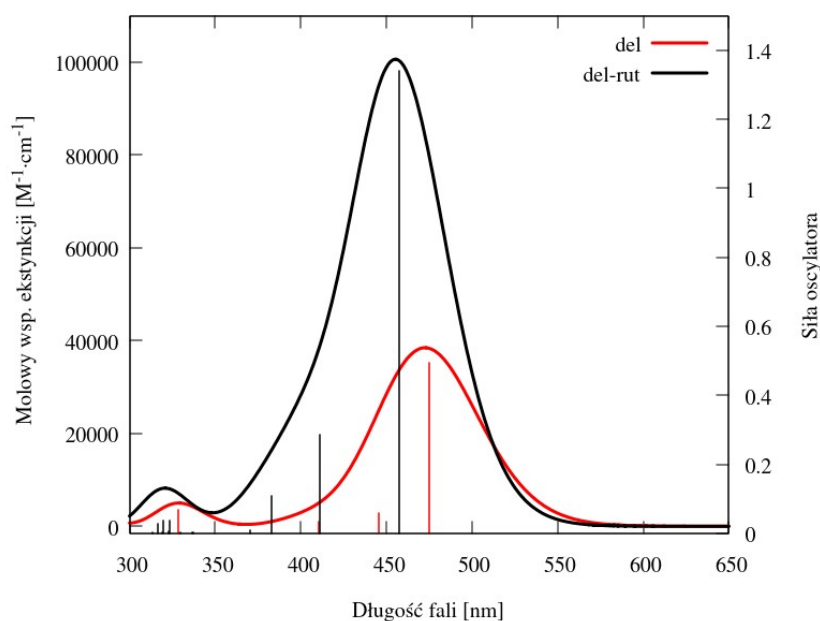
Tabela 4.16. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-rutyl z oddziaływaniem fizycznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol *c* oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, *f* siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. *H* i *L* odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót *rCT* oraz *CT* oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	<i>c</i>	λ [nm]	<i>f</i>	τ_{ES} [s]
S1	H-12 → L n,π → π* (rCT)	-0,11230	447	0,2654	1,13·10 ⁻⁸
	H-10 → L n,π → π* (rCT)	-0,12954			
	H → L π → π*	0,65233			
S2	H-2 → L π → π*	0,64559	418	0,0247	1,06·10 ⁻⁷
	H-1 → L n → π* (rCT)	-0,23440			
	H → L π → π*	0,11162			

4.2. Kompleksy kation-półprzewodnik – fizySORPCJA barwnika w fazie gazowej

S4	H-12 → L	n,π → π* (rCT)	0,10103	366	0,0167	1,21·10 ⁻⁷
	H-9 → L	n → π* (rCT)	-0,11633			
	H-6 → L	n → π* (rCT)	0,15015			
	H-5 → L	n → π* (rCT)	-0,41221			
	H-3 → L	n → π* (rCT)	0,44411			
	H-1 → L	n → π* (rCT)	0,22166			
S5	H-9 → L	n → π* (rCT)	0,11643	364	0,0379	5,25·10 ⁻⁸
	H-6 → L	n → π* (rCT)	-0,13743			
	H-5 → L	n → π* (rCT)	0,40655			
	H-3 → L	n → π* (rCT)	0,51896			
S6	H-13 → L	n → π* (rCT)	-0,11639	354	0,2159	8,68·10 ⁻⁹
	H-12 → L	n,π → π* (rCT)	0,30320			
	H-11 → L	n → π* (rCT)	0,15082			
	H-10 → L	n,π → π* (rCT)	0,51539			
	H-7 → L	n → π* (rCT)	0,10636			
	H-6 → L	n → π* (rCT)	-0,10313			
	H → L	π → π*	0,15987			
S19	H-29 → L	n → π* (rCT)	0,14847	308	0,0173	8,23·10 ⁻⁸
	H-28 → L	n,π → π* (rCT)	0,52646			
	H-27 → L	n → π* (rCT)	-0,17460			
	H-19 → L	n → π* (rCT)	0,10960			
	H-16 → L	n → π* (rCT)	-0,12467			
	H → L+10	π → d,π* (CT)	-0,13566			
	H → L+11	π → d,π* (CT)	-0,17776			

Widmo kompleksu delfinidyna-rutyl prezentuje rys. 4.21. FizySORPCJA kationu na powierzchni klastra TiO₂ powoduje przesunięcie głównego pasma absorpcyjnego barwnika w kierunku nadfioletu. Jednocześnie intensywność sygnału rośnie. Rozszczepienie pojawia się jedynie dla wzbudzenia w zakresie 300 – 350 nm. Kompozycja (tabela 4.17) funkcji falowych elektronowych stanów wzbudzonych ponownie ujawnia procesy odwrotnego transferu ładunku z półprzewodnika do fotouczulacza (rCT). Jednakże, w przeciwieństwie do kompleksu cyjanidyna-rutyl, towarzyszy im duża liczba przejść umożliwiających iniekcję (CT).



Rys. 4.21. Widmo absorpcyjne kationu delfinidyny (del – linia czerwona) oraz jego kompleksu z rutylem powstałego na skutek oddziaływania fizycznego (del-rut – linia czarna).

Tabela 4.17. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu delfinidyna-rutyl z oddziaływaniem fizycznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

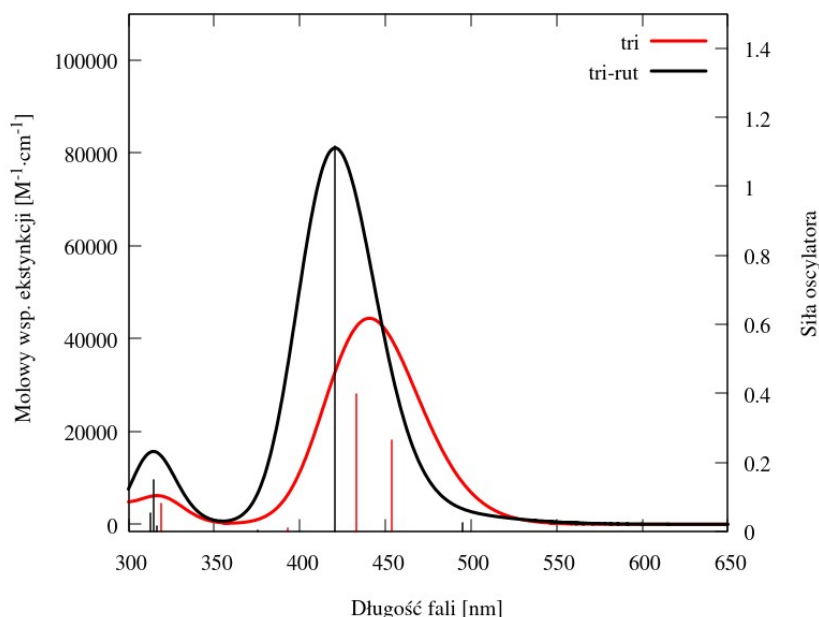
Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-4 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,19309	457	1,3396	$2,34 \cdot 10^{-9}$
	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,10585			
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,65083			
S2	H-4 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,14362	411	0,2858	$8,86 \cdot 10^{-9}$
	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,64605			
	H-1 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,13883			
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,14475			
S3	H-22 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10011	383	0,1073	$2,05 \cdot 10^{-8}$
	H-4 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,63211			
	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,13212			
	H-1 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10479			
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,15485			

4.2. Kompleksy kation-półprzewodnik – fizysorpcja barwnika w fazie gazowej

S12	H-22 → L	n,π → π* (rCT)	0,16625	323	0,0366	4,28·10 ⁻⁸
	H-21 → L	n,π → π* (rCT)	-0,12494			
	H-11 → L	n → π* (rCT)	-0,16839			
	H-10 → L	n → π* (rCT)	-0,31150			
	H → L+1	π → d (CT)	-0,33690			
	H → L+2	π → d (CT)	-0,19636			
	H → L+4	π → d (CT)	0,23714			
	H → L+5	π → d (CT)	-0,18822			
	H → L+7	π → d,π* (CT)	-0,11700			
S14	H-22 → L	n,π → π* (rCT)	0,15636	320	0,0354	4,33·10 ⁻⁸
	H-21 → L	n,π → π* (rCT)	-0,15139			
	H-18 → L	n → π* (rCT)	0,11772			
	H-16 → L	n → π* (rCT)	0,10472			
	H-12 → L	n → π* (rCT)	-0,24809			
	H-11 → L	n → π* (rCT)	-0,36155			
	H-9 → L	n → π* (rCT)	-0,11772			
	H → L+1	π → d (CT)	0,23796			
	H → L+2	π → d (CT)	0,21664			
	H → L+6	π → d (CT)	0,11765			
	H → L+7	π → d,π* (CT)	-0,13452			
	S16	H-23 → L	n,π → π* (rCT)			
H-22 → L		n,π → π* (rCT)	0,22445			
H-21 → L		n,π → π* (rCT)	-0,12853			
H-15 → L		n → π* (rCT)	0,10683			
H-12 → L		n → π* (rCT)	0,31566			
H-11 → L		n → π* (rCT)	0,23235			
H-10 → L		n → π* (rCT)	0,16437			
H-9 → L		n → π* (rCT)	0,14607			
H → L+1		π → d (CT)	0,12156			
H → L+2		π → d (CT)	0,15097			
H → L+6		π → d (CT)	0,16169			
H → L+7		π → d,π* (CT)	-0,17532			
H → L+8		π → d,π* (CT)	0,14273			

Widmo absorpcyjne kompleksu tricetynidyna-rutyl ilustruje rys. 4.22. W następstwie fizysorpcji kationu na powierzchnię klastra TiO₂ główne pasmo absorpcyjne kationu zostaje wzmocnione oraz przesunięte w kierunku wyższych energii. Intensywność drugiego sygnału również wzrasta,

natomiast obecne w nim wzbudzenie ulega rozszczepieniu. Kompozycja widm jest zestawiona w tabeli 4.18. Podobnie do przypadku kompleksu cyjanidyna-rutyl procesy obecne w widmie odnoszą się przede wszystkim do przejść wewnątrz barwnika, oraz transferu elektronu z półprzewodnika do fotouczulacza, sugerując nieefektywność ogniwa opartego na kationie tricetynidyny oddziałującej na sposób fizyczny z rutylem.



Rys. 4.22. Widmo absorpcyjne kationu tricetynidyny (tri – linia czerwona) oraz jego kompleksu z rutylem powstałego na skutek oddziaływania fizycznego (tri-rut – linia czarna).

Tabela 4.18. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu tricetynidyna-rutyl z oddziaływaniem fizycznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,58583	495	0,0239	$1,54 \cdot 10^{-7}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,38506			
S2	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,37798	421	1,1173	$2,37 \cdot 10^{-9}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,56353			

4.2. Kompleksy kation-półprzewodnik – fizySORPCJA barwnika w fazie gazowej

S16	H-18 → L	n → π* (rCT)	-0,13010	316	0,0144	1,04·10 ⁻⁷
	H-15 → L	n → π* (rCT)	-0,15492			
	H-14 → L	n → π* (rCT)	-0,29989			
	H-13 → L	n → π* (rCT)	0,54938			
	H-12 → L	n → π* (rCT)	0,16103			
S17	H-26 → L	n → π* (rCT)	0,15702	315	0,1490	9,98·10 ⁻⁹
	H-25 → L	n,π → π*	0,25822			
	H-24 → L	n → π* (rCT)	0,17815			
	H-23 → L	n → π* (rCT)	-0,20106			
	H-22 → L	n → π* (rCT)	-0,16442			
	H-18 → L	n → π* (rCT)	-0,12082			
	H-14 → L	n → π* (rCT)	-0,31776			
	H-12 → L	n → π* (rCT)	0,12708			
	H → L+2	π → d,π* (CT)	-0,31763			
S18	H-25 → L	n,π → π*	0,15079	313	0,0513	2,85·10 ⁻⁸
	H-18 → L	n → π* (rCT)	0,14939			
	H-17 → L	n → π* (rCT)	-0,14147			
	H-14 → L	n → π* (rCT)	0,38165			
	H-13 → L	n → π* (rCT)	0,35559			
	H-12 → L	n → π* (rCT)	-0,12676			
	H → L+2	π → d,π* (CT)	-0,27023			

Widma absorpcyjne w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu sugerują słabe oddziaływanie kationu barwnika z półprzewodnikiem. Prawdopodobnie jest to wynik słabego wiązania pomiędzy fotoczułaczem a klastrem TiO₂. Inną przyczyną może być niedopasowanie symetrii orbitali kationu i rutyłu.

4.2.2.4. Transfer ładunku

Tabela 4.19 prezentuje wyniki długości czasów przeskoku e⁻ i h⁺ w kompleksie kation-rutył przy najniższym wzbudzeniu elektronowym. Wartości czasu trwania procesu wskazują na większą stabilność formy D⁺A⁺. Jednakże różnica pomiędzy τ_e i τ_h spada wraz ze wzrostem grup hydroksylowych obecnych w pierścieniu B kationu, co może sprzyjać pojawianiu się innych form. W przypadku tricetynidyny różnica pomiędzy τ_e i τ_h jest największa.

Tabela 4.19. Czas trwania przeskoku nośników ładunków w układach antocyjanidyna-rutyl z oddziaływaniem fizycznym dla pierwszego stanu wzbudzonego. Symbole λ_e i λ_h oznaczają kolejno energie reorganizacji w wyniku przemieszczenia się e^- i h^+ , natomiast k_e i k_h odnoszą się do szybkości procesu przeskoku e^- i h^+ . Symbole τ_e i τ_h oznaczają czasy przeskoku e^- i h^+ .

Barwnik	J_{DA} [eV]	λ_e [eV]	λ_h [eV]	k_e [ns ⁻¹]	k_h [ns ⁻¹]	τ_e [ns]	τ_h [ns]	$\tau_h - \tau_e$ [ns]
Pelargonidyna	$-2,286 \cdot 10^{-4}$	0,3209	0,3629	0,07	0,04	14,65	23,43	8,78
Cyjanidyna	$1,174 \cdot 10^{-3}$	0,3278	0,3565	1,67	1,21	0,60	0,83	0,23
Delfinidyna	$-8,572 \cdot 10^{-3}$	0,3356	0,3774	81,33	51,06	0,01	0,02	0,01
Tricetynidyna	$-2,463 \cdot 10^{-4}$	0,3073	0,3725	0,09	0,04	10,82	22,46	11,64

Podsumowując, w prezentowanych widmach nie stwierdzono obecności pasm odpowiadających przejściom w obrębie klastra TiO₂. Obecność półprzewodnika powoduje jedynie zmiany w widmie absorpcyjnym barwnika. Natomiast niedopasowanie poziomów energetycznych uniemożliwia samorzutność zachodzenia iniekcji elektronu w konwencjonalny sposób (rys. 1.4, str. 22 – proces (2)). Ponadto, bezpośrednie przeniesienie elektronu pomiędzy kationem a półprzewodnikiem jest mało prawdopodobne, co wskazuje na niewielką przydatność antocyjanidyn jako fotouczulaczy w ogniwach barwnikowych, zarówno w przypadku anatazu jak i rutylu. Pomijając różnice w symetrii orbitali kryształu TiO₂ oraz kationów antocyjanidyn, może to wynikać ze słabego oddziaływania między fotouczulaczami a półprzewodnikiem w kompleksach powstałych na skutek fizysorpcji. Wymagane są zatem dalsze badania (m.in. uwzględniające chemisorpcję barwników) w celu potwierdzenia wysuniętej hipotezy.

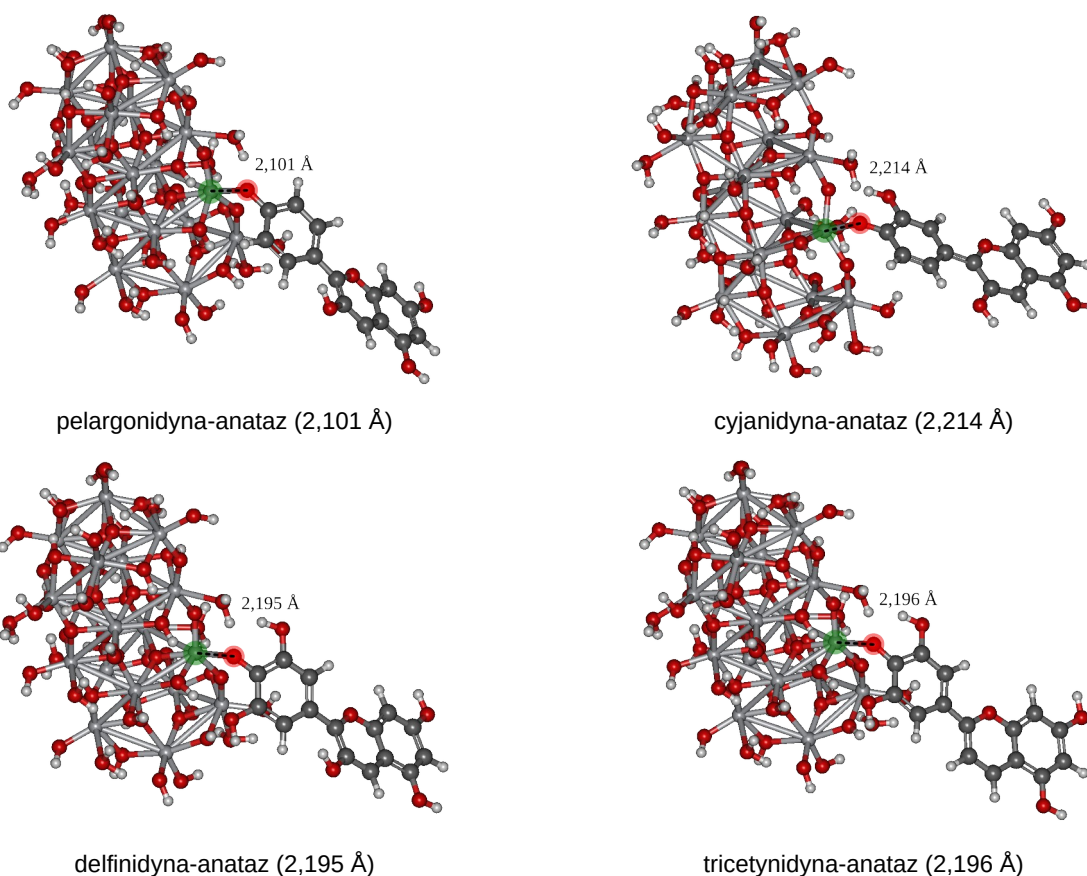
4.3. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w fazie gazowej

W niniejszym podrozdziale opisano rezultaty uzyskane dla kationów badanych antocyjanidyn zaadsorbowanych na powierzchni kryształu TiO₂ na drodze chemisorpcji, symulowanej za pomocą wiązania jednokleszczowego (rys. 1.9, str. 37). Wejściowe struktury kompleksów utworzono poprzez zastąpienie grupy hydroksylowej znajdującej się na powierzchni kryształu TiO₂ kationem antocyjanidyny. Przyłączenie miało miejsce od strony grupy hydroksylowej związanej z atomem węgla C4' (rys. 4.1, str. 67) po wcześniejszym usunięciu z niej atomu wodoru. Główną przyczyną uwzględnienia wiązania jednokleszczowego była możliwość porównania pelargonidyny z pozostałymi antocyjanidynami.

4.3.1. Kompleksy kation-anataz

4.3.1.1. Struktura kompleksów

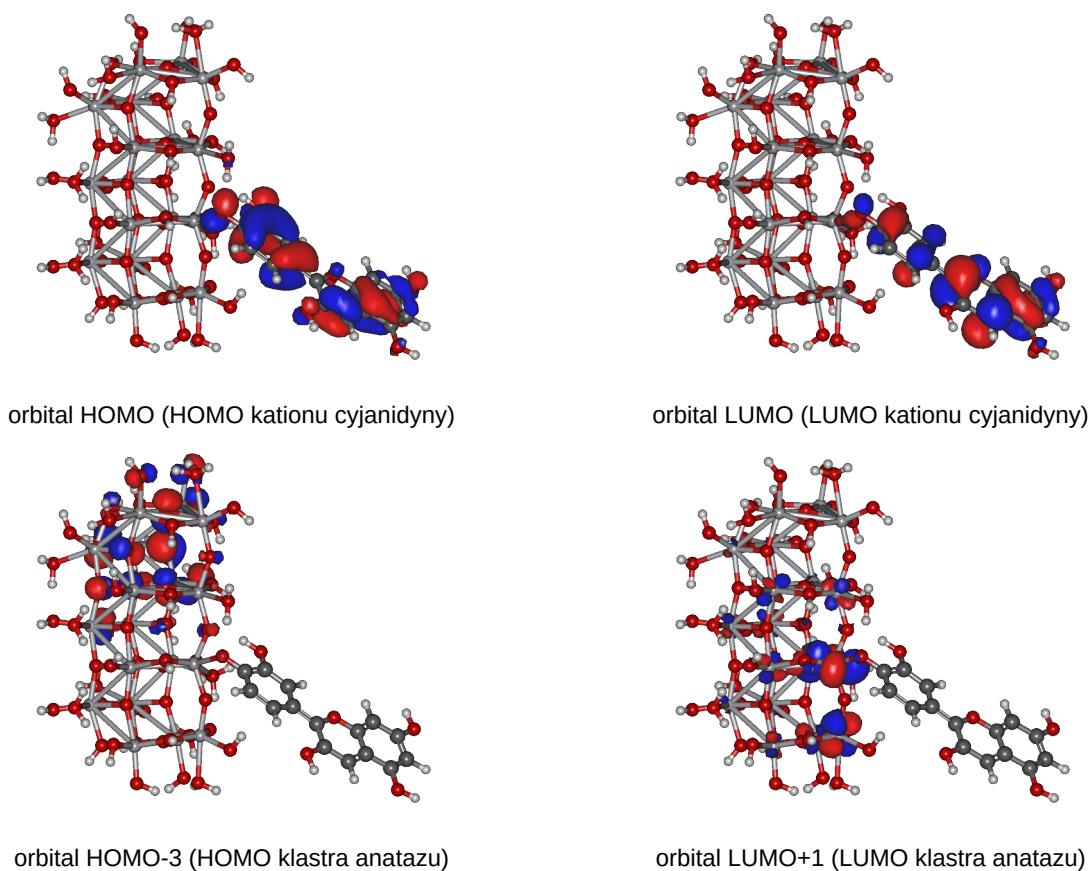
Kationy barwników zostały przyłączone do powierzchni (0 0 1) klastra anatazu. Uzyskane struktury przedstawiono na rys. 4.23. Przy porównaniu poszczególnych kompleksów zauważalny jest wpływ efektów sterycznych na długość wiązania między kationem a klastrem TiO_2 . Wraz ze zwiększającą się liczbą grup hydroksylowych w pierścieniu B wiązanie to ulega wydłużeniu. Nadmiarowa obecność podstawników w pobliżu miejsca chemisorpcji może negatywnie wpływać na oddziaływanie między anatazem a antocyjanidynami. Zatem pelargonidyna powinna być najodpowiedniejszym fotouczulaczem spośród badanych kationów. Obserwacja ta dotyczy jednakże tylko wiązania jednokleszczowego. W przypadku chelatu, wyniki mogą sugerować, iż najlepszym fotouczulaczem jest cyjanidyna.



Rys. 4.23. Struktury kompleksów barwnik-anataz powstałych na skutek chemisorpcji. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika, które połączono przed procedurą optymalizacji struktury. W nawiasach podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami.

4.3.1.2. Orbitale frontalne kompleksów

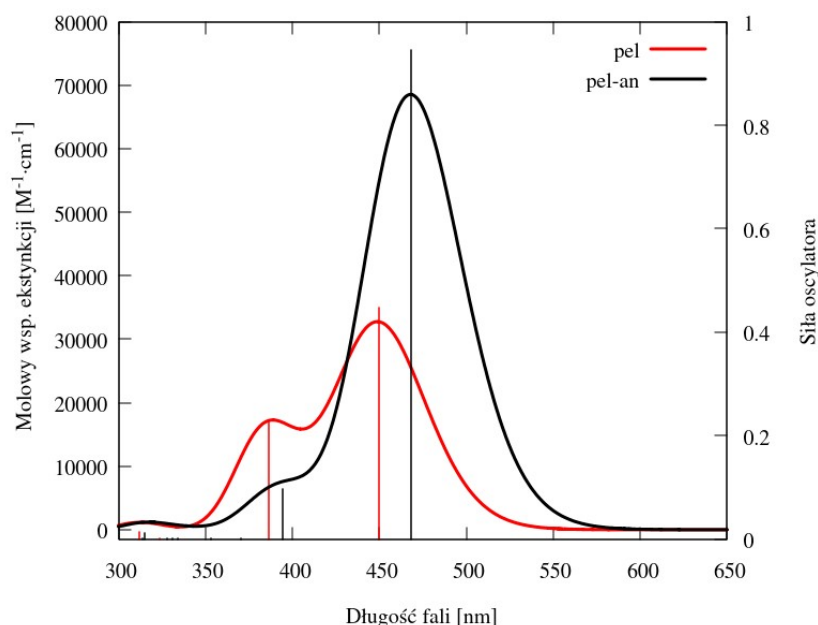
Rozłożenie orbitali frontalnych kompleksów powstałych w rezultacie chemisorpcji kationów na powierzchni klastra anatazu nie odbiega znacząco od przypadku fizysorpcji. Orbitale HOMO i LUMO modelowanych układów są w dalszym ciągu zlokalizowane w obrębie barwników, natomiast pierwszy nieobsadzony poziom krysztalu TiO_2 przypada na orbital LUMO+1. Położenie ostatniego obsadzonego poziomu elektronowego zlokalizowanego na klastrze anatazu zależy od przyłączonego kationu. Dla pelargonidyny poziom ten odpowiada orbitalowi HOMO-1, podczas gdy dla cyjanidyny jest to orbital HOMO-3. Dla kompleksów delfinidyny i tricetynidyny, ostatni obsadzony poziom elektronowy zlokalizowany na klastrze TiO_2 przypada natomiast na orbital HOMO-2. Rys. 4.24 prezentuje orbitale frontalne na przykładzie kompleksu anatazu z kationem cyjanidyny. Powyższe obserwacje wskazują, iż przejście elektronowe pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO w kompleksach antocyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym jest niewystarczające do podtrzymania pracy ogniwa barwnikowego.



Rys. 4.24. Orbitale frontalne w kompleksie cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym.

4.3.1.3. Widma absorpcyjne

Widmo absorpcyjne układu pelargonidyna-anataz z wiązaniem chemicznym jest przedstawione na rys. 4.25. W wyniku kompleksowania, pierwsze pasmo absorpcyjne kationu ulega wyraźnemu wzmocnieniu podczas gdy intensywność drugiego sygnału maleje. Ponadto widmo przesuwają się w kierunku podczerwieni. Tabela 4.20 raportuje kompozycję funkcji falowych opisujących poszczególne elektronowe stany wzbudzone. Jedyne przejście elektronowe umożliwiające transfer ładunku z kationu pelargonidyny do klastra TiO_2 (CT) jest powiązane ze stanem S18. Przeniesienie elektronu zachodzi pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO+5 kompleksu. Jednakże siła oscylatora wzbudzenia do stanu S18 jest niewielka, ponadto wspomniane przejście charakteryzuje się małym współczynnikiem komponentu funkcji falowej. Ponadto ze wspomnianym stanem związane są wzbudzenia elektronowe z klastra anatazu do kationu pelargonidyny (rCT), co utrudnia efektywne działanie ogniwa barwnikowego.

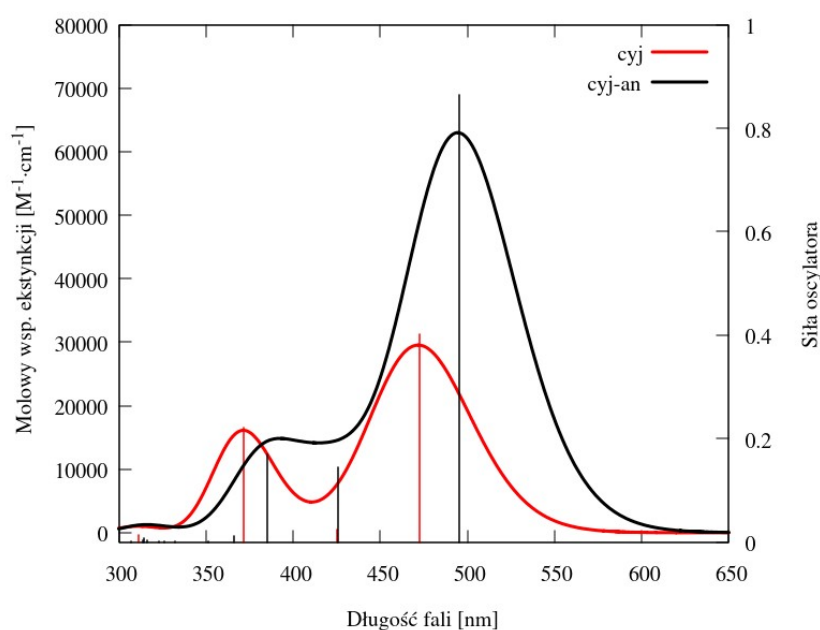


Rys. 4.25. Widmo absorpcyjne kationu pelargonidyny (pel – linia czerwona) oraz jego kompleksu z anatazem powstałego na skutek chemisorpcji (pel-an – linia czarna).

Tabela 4.20. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu pelargonidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-5 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,12495	468	0,9445	$3,48 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69355			
S2	H-5 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,64880	394	0,0970	$2,40 \cdot 10^{-8}$
	H-4 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,18296			
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,13249			
S18	H-33 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,12184	315	0,0114	$1,31 \cdot 10^{-7}$
	H-32 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,24066			
	H-30 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,39519			
	H-28 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,10334			
	H-27 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,11246			
	H-25 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,13683			
	H-21 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,10976			
	H-14 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,20702			
	H-13 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,12817			
	H-10 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10298			
	H-5 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,10295			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,18296			

Uzyskane rezultaty modelowania kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym przedstawiono na rys. 4.26. Chemisorpcja kationu na powierzchni kryształu anatazu powoduje przesunięcie widma absorpcyjnego barwnika w kierunku podczerwieni oraz wzrost intensywności jego głównego pasma. Kompozycję funkcji falowych opisujących poszczególne wzbudzenia zestawiono w tabeli 4.21. Wzbudzenia związane z dwoma pierwszymi pasmami absorpcyjnych dotyczą przede wszystkim transferu ładunku zachodzącego w obrębie kationu cyjanidyny. W widmie pojawiają się ponadto wzbudzenia do stanów elektronowych S4 i S14 opisywane przez przejścia pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO+n. Umożliwiają one transfer ładunku z kationu cyjanidyny do klastra anatazu (CT). Jednakże siła oscylatora tych wzbudzeń jest niewielka.



Rys. 4.26. Widmo absorpcyjne kationu cyjanidyny (cyj – linia czerwona) oraz jego kompleksu z anatazem powstałego na skutek chemisorpcji (cyj-an – linia czarna).

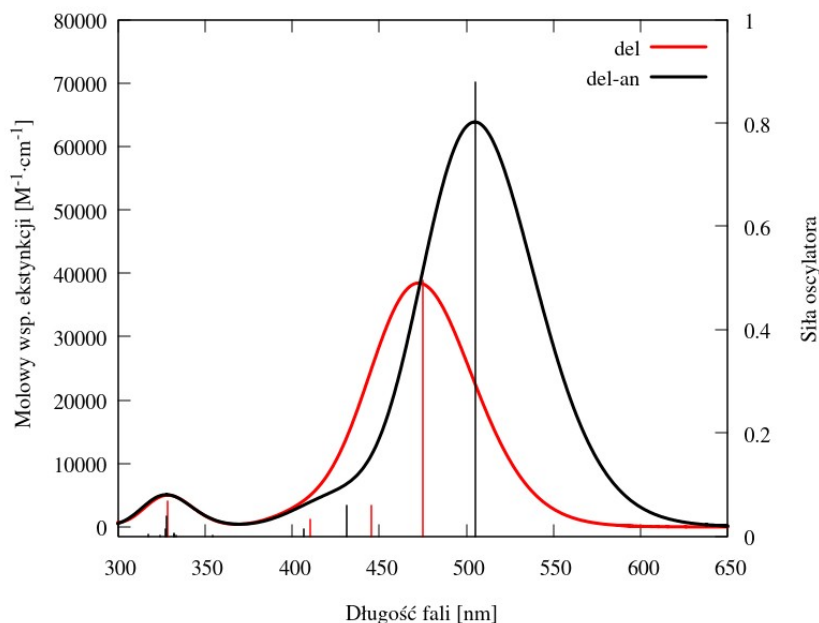
Tabela 4.21. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,13960	495	0,8634	$4,25 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69054			
S2	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69316	426	0,1447	$1,88 \cdot 10^{-8}$
S3	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,67559	385	0,1697	$1,31 \cdot 10^{-8}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,12765			
S4	H → L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,59689	366	0,0121	$1,66 \cdot 10^{-7}$
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,30299			

4.3. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w fazie gazowej

S14	H-19 → L	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,15250	315	0,0072	$2,06 \cdot 10^{-7}$
	H-17 → L	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,37974			
	H → L+3	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,14947			
	H → L+4	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,24084			
	H → L+5	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,30744			
	H → L+6	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,19234			
	H → L+14	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,18782			

Widmo kompleksu delfinidyna-anataz z wiązaniem chemicznym prezentuje rys. 4.27. Na skutek formowania się kompleksu barwnik-półprzewodnik pierwsze pasmo absorpcyjne kationu barwnika przesuwa się w kierunku podczerwieni, a jego intensywność rośnie. Wzbudzenie ostatniego sygnału ulega natomiast rozszczepieniu. Kompozycja funkcji falowych opisujących poszczególne stany elektronowe zestawiona jest w tabeli 4.22. Pierwszy sygnał odnosi się do transferu ładunku pomiędzy orbitalami zlokalizowanymi w obrębie kationu delfinidyny. Według stosowanego modelu pasmo to nie ma wpływu na pracę ogniwa. Natomiast stany elektronowe S12 i S13, odnoszące się do ostatniego pasma widma absorpcyjnego, odnoszą się przede wszystkim do transportu elektronu z półprzewodnika do kationu (rCT). Powyższe obserwacje sugerują więc nieefektywność ogniw barwnikowych bazujących na kationie delfinidyny.



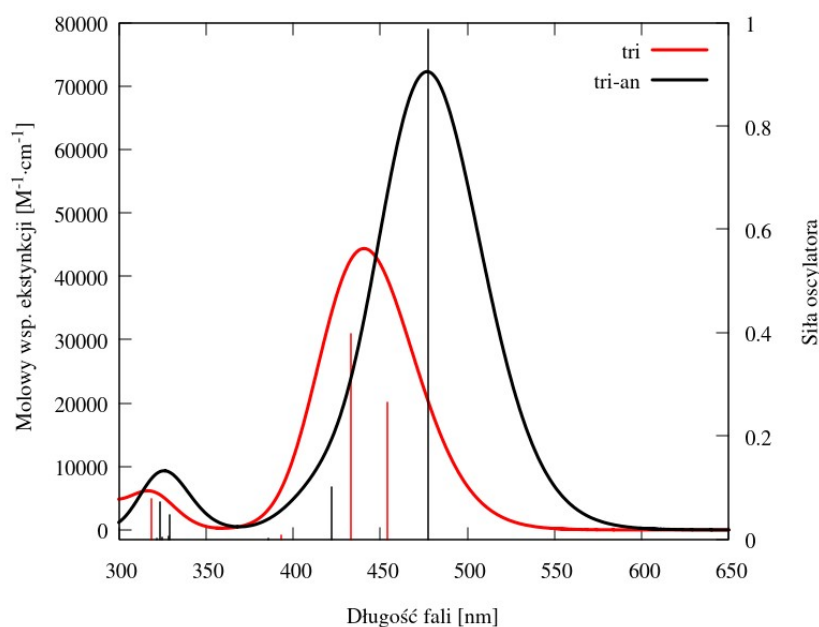
Rys. 4.27. Widmo absorpcyjne kationu delfinidyny (del – linia czerwona) oraz jego kompleksu z anatazem powstałego na skutek chemisorpcji (del-an – linia czarna).

Tabela 4.22. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu delfinidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,70025	505	0,8788	$4,35 \cdot 10^{-9}$
S2	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,13172	431	0,0603	$4,63 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68879			
S3	H-24 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,11275	407	0,0139	$1,78 \cdot 10^{-7}$
	H-4 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,17074			
	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,64529			
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,12595			
S12	H-24 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,43325	328	0,0398	$4,05 \cdot 10^{-8}$
	H-23 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,17286			
	H-21 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,14872			
	H-19 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10614			
	H-9 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,14307			
	H-8 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,29836			
	H-6 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,10481			
	H → L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,12493			
	H → L+6 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,10199			
	H → L+7 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,14826			
S13	H-24 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,26975	327	0,0133	$1,21 \cdot 10^{-7}$
	H-23 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,14545			
	H-16 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,11486			
	H-15 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,15662			
	H-9 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,16362			
	H-8 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,51923			

Kompleks tricetynidyna-anataz z wiązaniem chemicznym stanowi ostatni przypadek rozważanej podgrupy. Widmo absorpcyjne układu uzyskane na drodze symulacji TD-DFT przedstawione jest na rys. 4.28. W wyniku chemisorpcji tricetynidyny na powierzchni kryształu anatazu pierwsze pasmo absorpcyjne układu ulega wzmocnieniu oraz przesunięciu w kierunku podczerwieni.

Opisujące je wzbudzenia (tabela 4.23) odnoszą się do przejść elektronowych zachodzących w obrębie barwnika. Procesy transferu ładunku z kationu tricetynidyny do kryształu anatazu (CT) pojawiają się natomiast przy wzbudzeniach do stanów elektronowych S10 i S13, przypadających na ostatnie pasmo absorpcyjne. Charakteryzują się one ponadto większymi siłami oscylatora w porównaniu z pozostałymi kompleksami. Pomimo obecności niepożądanych procesów transferu ładunku z półprzewodnika do kationu (rCT), odpowiadające za iniekcję elektronu przejścia pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO+n (CT) mają stosunkowo duże prawdopodobieństwo wystąpienia. Biorąc pod uwagę wszystkie, omówione powyżej kompleksy, kompleks tricetynidyna-anataz z wiązaniem chemicznym stanowi najbardziej obiecującą fotoanodę ogniwa barwnikowego.



Rys. 4.28. Widmo absorpcyjne kationu tricetynidyny (tri – linia czerwona) oraz jego kompleksu z anatazem powstałego na skutek chemisorpcji (tri-an – linia czarna).

4.3. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w fazie gazowej

Tabela 4.23. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu tricetynidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69558	478	0,9866	$3,47 \cdot 10^{-9}$
S2	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69705	422	0,1014	$2,63 \cdot 10^{-8}$
S10	H-28 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,11775	329	0,0467	$3,48 \cdot 10^{-8}$
	H-16 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,12306			
	H-9 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,14191			
	H → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$	0,46047			
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,16507			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12043			
	H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,32440			
S13	H-28 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,20309	324	0,0718	$2,19 \cdot 10^{-8}$
	H-27 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,18710			
	H-25 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,11193			
	H-8 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,15210			
	H → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,31291			
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,30519			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12310			
H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,37729				

4.3.1.4. Transfer ładunku

Tabela 4.24 prezentuje czas trwania przeskoku ładunków w badanych układach. We wszystkich przypadkach wartości τ_h są większe od τ_e , co wskazuje na formowanie się kompleksów $D^{\cdot-}A^+$ na skutek wzbudzenia elektronowego do poziomu S_1 , co uniemożliwia transfer ładunku z kationów antocyjanidyn do kryształu anatazu.

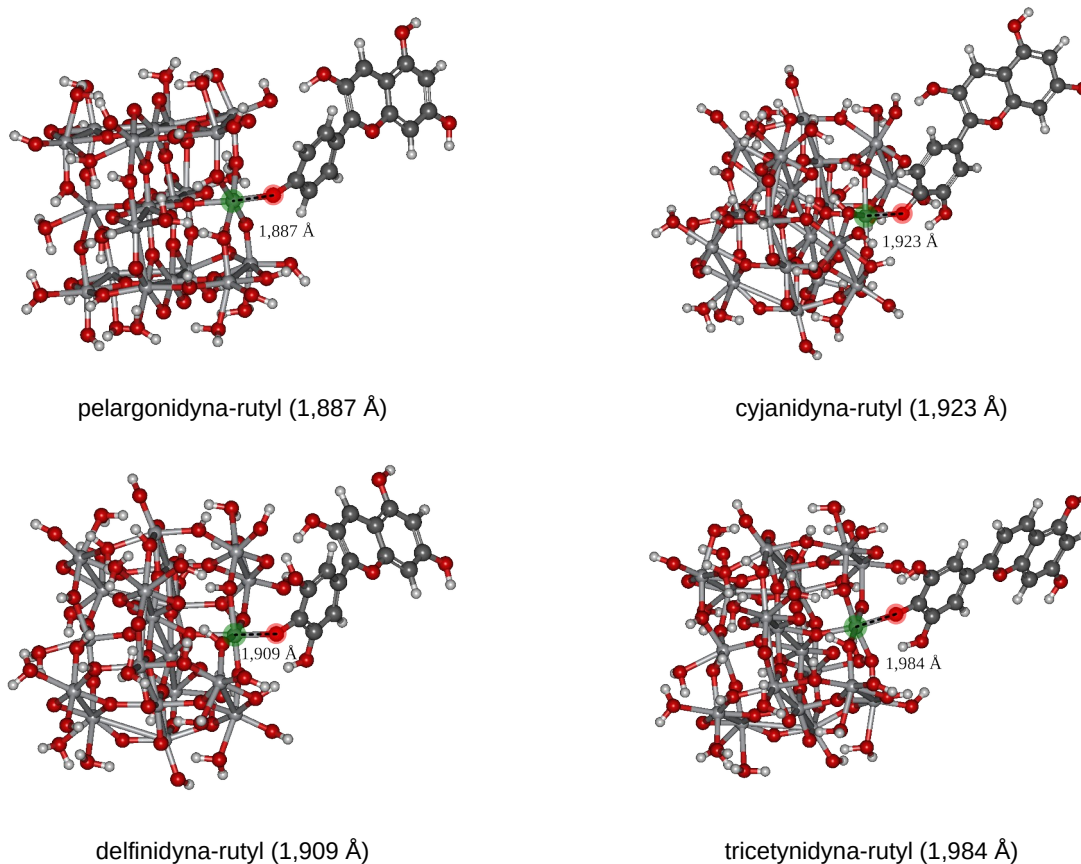
Tabela 4.24. Czas trwania przeskoku nośników ładunków w układach antocyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym dla pierwszego elektronowego stanu wzbudzonego. Symbole λ_e i λ_h oznaczają kolejno energie reorganizacji w wyniku przemieszczenia się e^- i h^+ , natomiast k_e i k_h odnoszą się do szybkości procesu przeskoku e^- i h^+ . Symbole τ_e i τ_h oznaczają czasy przeskoku e^- i h^+ .

Barwnik	J_{DA} [eV]	λ_e [eV]	λ_h [eV]	k_e [ns ⁻¹]	k_h [ns ⁻¹]	τ_e [ns]	τ_h [ns]	$\tau_h - \tau_e$ [ns]
Pelargonidyna	$5,087 \cdot 10^{-4}$	0,3209	0,3629	0,34	0,21	2,96	4,73	1,77
Cyjanidyna	$-5,468 \cdot 10^{-3}$	0,3278	0,3565	36,13	26,19	0,03	0,04	0,01
Delfinidyna	$-6,819 \cdot 10^{-3}$	0,3356	0,3774	51,46	32,31	0,02	0,03	0,01
Tricetynidyna	$3,330 \cdot 10^{-3}$	0,3073	0,3725	16,89	8,14	0,06	0,12	0,06

4.3.2. Kompleksy kation-rutyl

4.3.2.1. Struktura kompleksów

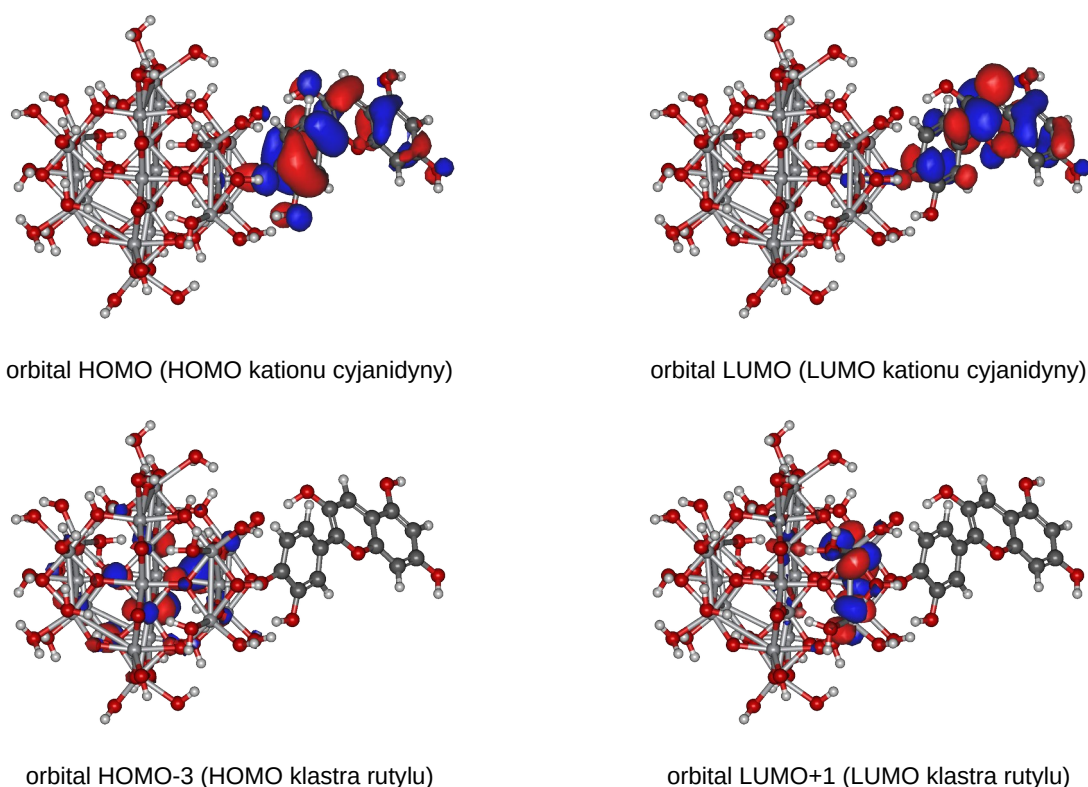
Kationy badanych barwników zaadsorbowano na powierzchni (1 1 0) kryształu rutylu. Uzyskane struktury kompleksów zaprezentowane są na rys. 4.29. Wiązania barwnik-rutyl są krótsze od tych tworzących układy fotouczulacz-anataz, co wskazuje na silniejsze oddziaływanie pomiędzy antocyjanidynami a rutylem. W omawianym przypadku nie ma natomiast wyraźnej zależności między liczbą podstawników obecnych w pierścieniu B kationu a długością wiązania pomiędzy fotouczulaczem a klastrem TiO_2 .



Rys. 4.29. Struktury kompleksów barwnik-rutyl powstałych na skutek chemisorpcji. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika, które połączono przed procedurą optymalizacji struktury. W nawiasach podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami.

4.3.2.2. Orbitale frontalne kompleksów

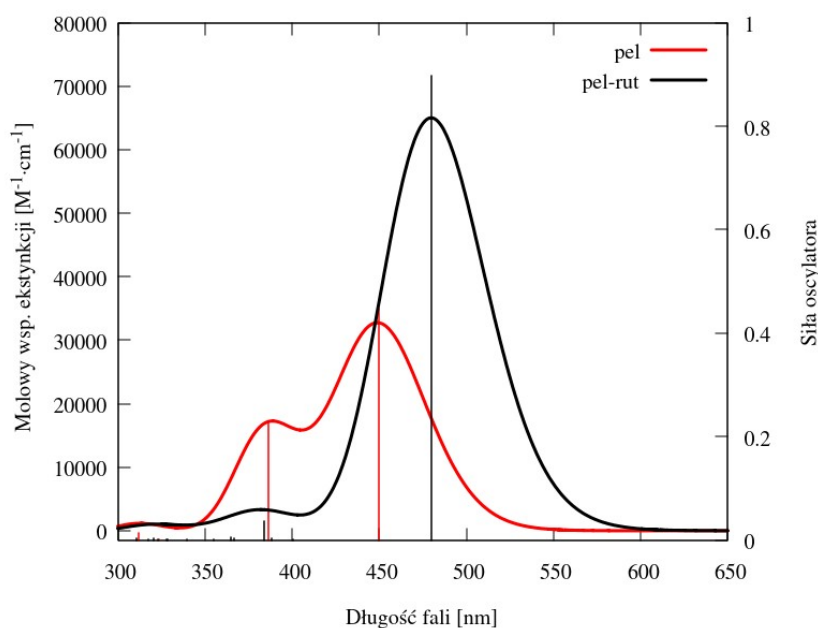
Podobnie do wcześniej rozważanych przypadków, orbitale frontalne badanych kompleksów zlokalizowane są w obrębie antocyjanidyn. Pierwszy wirtualny poziom elektronowy kryształu rutylu odpowiada orbitalowi LUMO+1 układu. Ostatnie obsadzone poziomy elektronowe zlokalizowane na klastrze TiO_2 ponownie zależą od przyłączonego barwnika. W przypadku kompleksów pelargonidyny i tricetynidyny poziom ten odpowiada orbitalowi HOMO-2, natomiast dla układów z cyjanidyną i delfinidyną przypada on na orbital HOMO-3. W ramach przykładu zaprezentowano kompleks kationu cyjanidyny (rys. 4.30). Rozłożenie poziomów energetycznych w układach antocyjanidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym uniemożliwia transport ładunku z kationu barwnika do kryształu rutylu na skutek przejścia elektronowego pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO.



Rys. 4.30. Orbitale frontalne w kompleksie cyjanidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym.

4.3.2.3. Widma absorpcyjne

Rys. 4.31 przedstawia widmo absorpcyjne kompleksu pelargonidyna-rutyl powstałego na skutek chemisorpcji. W następstwie kompleksowania główne pasmo kationu ulega wzmocnieniu oraz przesunięciu w kierunku niższych energii. Pozostałe dwa sygnały ulegają wygaszeniu. Tabela 4.25 prezentuje kompozycję funkcji falowych opisujących poszczególne stany elektronowe obecne w widmie absorpcyjnym. W przypadku kompleksu pelargonidyny z rutyłem transfer ładunku pomiędzy barwnikiem a klastrem TiO_2 (CT) pojawia się już we wzbudzeniu do stanu S4, stanowiącym podstawę drugiego pasma. Można to tłumaczyć lepszym oddziaływaniem kryształu rutyłu z kationem pelargonidyny. Jednakże przejście elektronowe, odpowiadające za transfer ładunku, charakteryzuje się niewielkim współczynnikiem komponentu funkcji falowej. Wzbudzenia opisujące ostatni sygnał mają natomiast znikome wartości siły oscylatora, stąd absorpcja promieniowania w zakresie nadfioletu jest ograniczona.



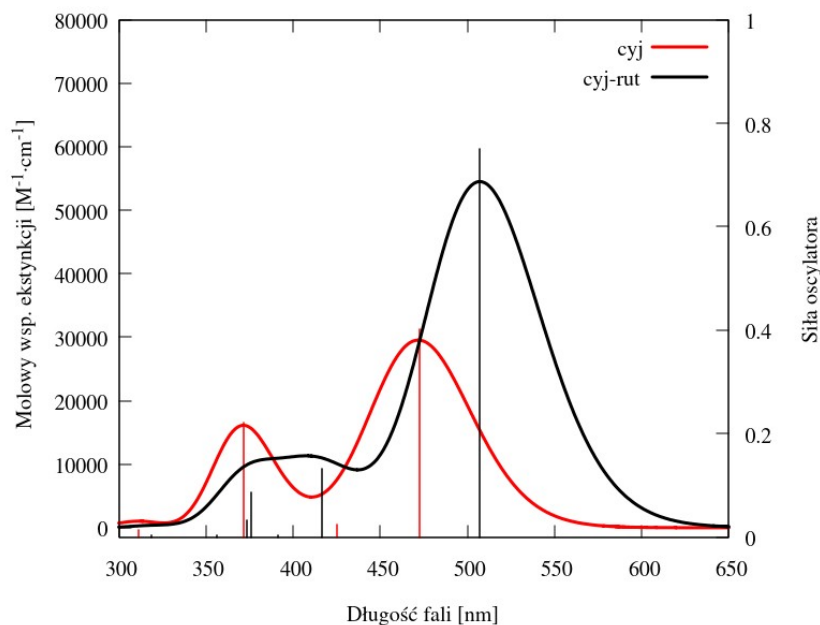
Rys. 4.31. Widmo absorpcyjne kationu pelargonidyny (pel – linia czerwona) oraz jego kompleksu z rutytem powstałego na skutek chemisorpcji (pel-rut – linia czarna).

Tabela 4.25. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu pelargonidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza wzbudzenie chmury elektronowej z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69961	480	0,8966	$3,85 \cdot 10^{-9}$
S4	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,66620	384	0,0367	$6,03 \cdot 10^{-8}$
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,10174			

Rezultaty symulacji kompleksu cyjanidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym zaprezentowane są na rys. 4.32 oraz w tabeli 4.26. W następstwie chemisorpcji pierwszy sygnał widma absorpcyjnego kationu zwiększa swoją intensywność oraz przesuwają się w kierunku podczerwieni. Związany jest on z transferem ładunku występującym wyłącznie w zakresie barwnika. Drugi sygnał ulega natomiast poszerzeniu. W powstałym paśmie absorpcyjnym obecna jest duża liczba przejść elektronowych, związana z transferem ładunku z kationu cyjanidyny do kryształu rutyłu. Procesy te charakteryzują

się ponadto stosunkowo dużymi wartościami siły oscylatora, co powinno sprzyjać poprawnemu działaniu ogniwa barwnikowego opartego na kompleksie rutylu z kationem cyjanidyny.



Rys. 4.32. Widmo absorpcyjne kationu cyjanidyny (cyj – linia czerwona) oraz jego kompleksu z rutylem powstałego na skutek chemisorpcji (cyj-rut – linia czarna).

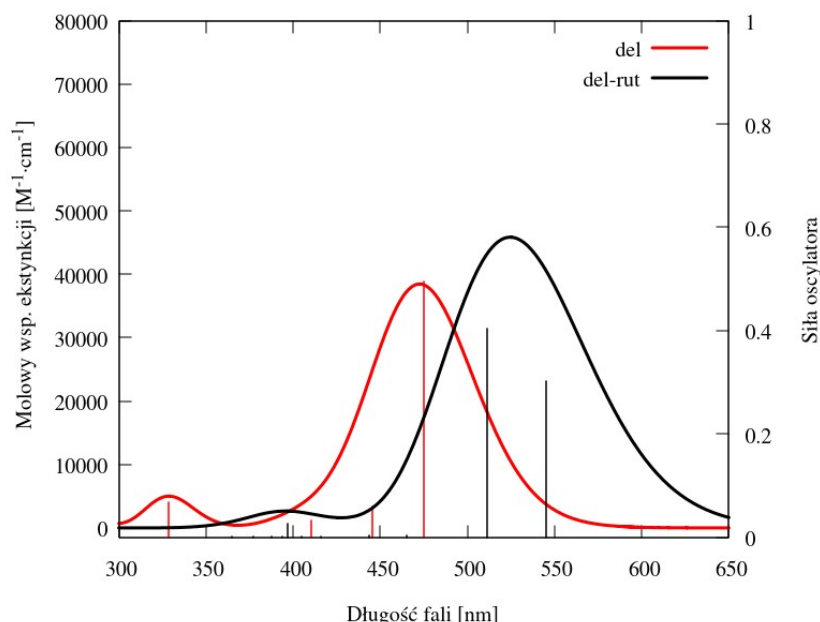
Tabela 4.26. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza wzbudzenie chmury elektronowej z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69813	507	0,7512	$5,13 \cdot 10^{-9}$
S3	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68963	416	0,1333	$1,95 \cdot 10^{-8}$
S6	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,56198	376	0,0873	$2,43 \cdot 10^{-8}$
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,23090			
	H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,18739			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,16719			

4.3. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w fazie gazowej

S7	H-2 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	-0,37068	373	0,0320	$6,53 \cdot 10^{-8}$
	H → L+1	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11060			
	H → L+3	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,27091			
	H → L+4	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,37860			
	H → L+5	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,23380			
	H → L+8	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,16230			
	H → L+9	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10523			

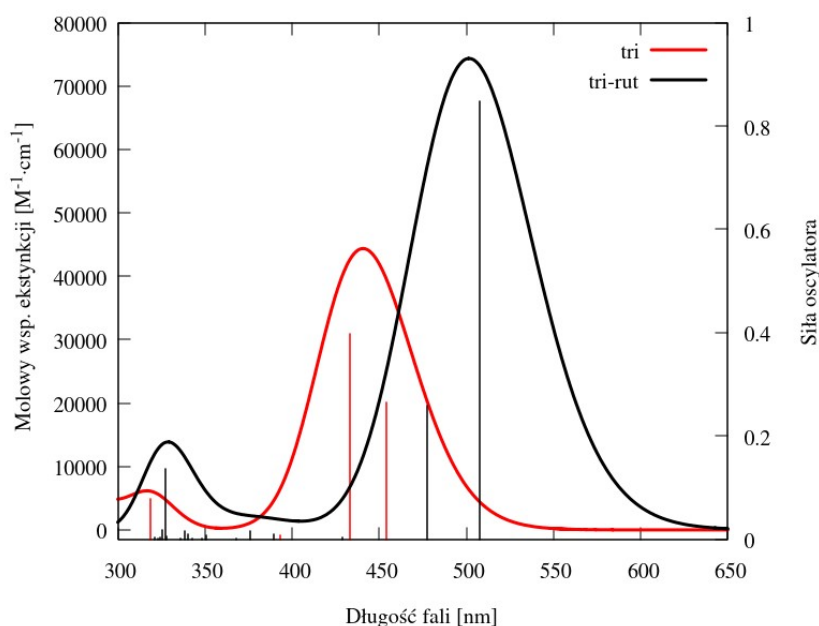
Kolejny przypadek dotyczy przedstawionych na rys. 4.33 oraz w tabeli 4.27 rezultatów modelowania układu delfinidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym. Na skutek formowania się kompleksu na skutek chemisorpcji widmo absorpcyjne fotouczulacza ulega przesunięciu w kierunku podczerwieni, a intensywność jego pierwszego pasma wzrasta. Ponadto, sygnały zmieniają swą wewnętrzną strukturę. Pomimo pojawiającego się w drugim paśmie rozszczepienia wzbudzenia, sugerującego silne oddziaływanie między kationem barwnika a półprzewodnikiem, powiązany z najintensywniejszym wzbudzeniem stan elektronowy S8 (tabela 4.27) nie zawiera w swej kompozycji żadnych znaczących przejść z kationu delfinidyny do kryształu rutylu. Dotychczasowe rezultaty uzyskane za pomocą stosowanego modelu wskazują na nieprzydatność delfinidyny jako fotouczulacza w ogniwach barwnikowych.



Rys. 4.33. Widmo absorpcyjne kationu delfinidyny (*del* – linia czerwona) oraz jego kompleksu z rutyłem powstałego na skutek chemisorpcji (*del-rut* – linia czarna).

Tabela 4.27. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu delfinidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,43733	545	0,3028	$1,47 \cdot 10^{-8}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,55241			
S2	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,55267	511	0,4032	$9,72 \cdot 10^{-9}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,43112			
S8	H-4 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,12005	397	0,0272	$8,67 \cdot 10^{-8}$
	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68355			



Rys. 4.34. Widmo absorpcyjne kationu tricyanidyny (tri – linia czerwona) oraz jego kompleksu z rutylem powstałego na skutek chemisorpcji (tri-rut – linia czarna).

Widmo absorpcyjne układu tricyanidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym przedstawia rys. 4.34. W wyniku chemisorpcji barwnika intensywność jego pasm ulega wzmocnieniu oraz przesunięciu w kierunku podczerwieni. Kompozycja funkcji falowej opisującej poszczególne wzbudzenia elektronowe zestawiona jest w tabeli 4.28. Według uzyskanych rezultatów pierwsze pasmo odnosi się jedynie do transferu ładunku zachodzącego w obrębie kationu tricyanidyny. Transport ładunku

(CT) pojawia się natomiast we wzbudzeniu do stanu elektronowego S16, obecnym w drugim sygnale widma. Ponadto przejście to charakteryzuje się dużą wartością siły oscylatora.

Tabela 4.28. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu tricetynidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skróty rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,26171	507	0,8484	$4,55 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,64806			
S2	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,65438	478	0,2579	$1,33 \cdot 10^{-8}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,25226			
S16	H-12 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10174	328	0,1363	$1,18 \cdot 10^{-8}$
	H-10 → L $n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,21170			
	H → L+6 $\pi \rightarrow d$, (CT)	0,10923			
	H → L+7 $\pi \rightarrow d$, (CT)	-0,21146			
	H → L+8 $\pi \rightarrow d$, (CT)	-0,10332			
	H → L+9 $\pi \rightarrow d$, (CT)	-0,15779			
	H → L+10 $\pi \rightarrow d$, (CT)	0,12788			
	H → L+11 $\pi \rightarrow d$, (CT)	0,20834			
	H → L+13 $\pi \rightarrow d$, (CT)	-0,16425			
	H → L+14 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,47647			

4.3.2.4. Transfer ładunku

Tabela 4.29 prezentuje czas trwania przeskoku ładunków w badanych układach. W przypadku kompleksów pelargonidyny i tricetynidyny różnica czasu przeskoku h^+ i e^- wskazuje na formowanie się struktury $D^{\cdot-}A^+$ w następstwie absorpcji promieniowania. Dla cyjanidyny i delfinidyny różnica pomiędzy τ_h i τ_e jest znacznie mniejsza, co zwiększa prawdopodobieństwo przeniesienia całego ekscytonu z barwnika do półprzewodnika na skutek najniższego wzbudzenia elektronowego.

Tabela 4.29. Czas trwania przeskoku nośników ładunków w układach antocyjanidyna-rutył z wiązaniem chemicznym dla pierwszego stanu wzbudzonego. Symbole λ_e i λ_h oznaczają kolejno energie reorganizacji w wyniku przemieszczenia się e^- i h^+ , natomiast k_e i k_h odnoszą się do szybkości procesu przeskoku e^- i h^+ . Symbole τ_e i τ_h oznaczają czasy przeskoku e^- i h^+ .

Barwnik	J_{DA} [eV]	λ_e [eV]	λ_h [eV]	k_e [ns ⁻¹]	k_h [ns ⁻¹]	τ_e [ns]	τ_h [ns]	$\tau_h - \tau_e$ [ns]
Pelargonidyna	$4,768 \cdot 10^{-3}$	0,3209	0,3629	29,68	18,56	0,03	0,05	0,02
Cyjanidyna	$2,465 \cdot 10^{-2}$	0,3278	0,3565	734,52	532,39	0,001	0,002	0,001
Delfinidyna	$-1,595 \cdot 10^{-2}$	0,3356	0,3774	281,54	176,76	0,004	0,006	0,002
Tricetynidyna	$1,122 \cdot 10^{-3}$	0,3073	0,3725	1,92	0,92	0,52	1,08	0,56

4.3.2.5. Energia dysocjacji kompleksów powstałych na skutek fizysorpcji i chemisorpcji

W celu porównania energii oddziaływania pomiędzy składnikami kompleksów powstałych na skutek fizysorpcji oraz chemisorpcji obliczono ich energie dysocjacji, D . Zakładając, iż adsorpcja barwnika przebiega następująco (*ant-OH* oznacza antocyjanidynę z wyróżnioną grupą wodorotlenową):

- fizysorpcja: $Ti_n O_{2n+m} H_{2m} + ant-OH \Leftrightarrow Ti_n O_{2n+m-1} H_{2m-2} \cdots HO-ant + H_2O$,
- chemisorpcja: $Ti_n O_{2n+m} H_{2m} + ant-OH \Leftrightarrow Ti_n O_{2n+m-1} H_{2m-1} -O-ant + H_2O$;

wykorzystano z poniższego wyrażenia:

$$D = E_{ant} + E_{TiO_2} - E_{kpl} - E_{H_2O} \quad (4.21)$$

gdzie E_{ant} – energia danej antocyjanidyny, E_{TiO_2} – energia klastra TiO_2 , E_{kpl} – energia kompleksu, E_{H_2O} – energia cząsteczki wody. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 4.30. Zaskakujące okazują się rezultaty w przypadku kompleksów z kryształem anatazu. Przypuszczano, iż energie dysocjacji w przypadku układów z oddziaływaniem fizycznym będą niższe względem wartości obliczonych dla kompleksów powstałych na skutek chemisorpcji. Tymczasem wartości energii dysocjacji wskazują, iż adsorpcja fizyczna jest faworyzowana w przypadku powierzchni (0 0 1) anatazu, co w następstwie może utrudniać proces iniekcji elektronu. Jednakże uzyskiwane wyniki mogą być zależne od struktury klastra TiO_2 uwzględnionego w symulacji kompleksów. Problem dysocjacji barwników na powierzchni kryształu anatazu wymaga zatem głębszej analizy z uwzględnieniem różnych struktur klastra, jak również obecności defektów. W przypadku rutyłu rezultaty są zgodne z założeniami. Energia dysocjacji kompleksów z oddziaływaniem fizycznym jest we wszystkich przypadkach mniejsza względem układów z wiązaniem chemicznym, co stanowi o silniejszym oddziaływaniu barwnik-rutył w układach powstałych w rezultacie chemisorpcji.

Tabela 4.30. Energje dysocjacji kompleksów kationów antocyjanidyny z klastrem TiO_2 powstałych na skutek fizysorpcji, D_F , oraz chemisorpcji, D_{Ch} .

Kation	Kryształ TiO_2	D_F [kcal/mol]	D_{Ch} [kcal/mol]
Pelargonidyna	anataz	28,1	8,2
	rutyl	14,0	20,3
Cyjanidyna	anataz	18,7	17,1
	rutyl	19,5	32,3
Delfinidyna	anataz	28,5	18,3
	rutyl	18,6	30,8
Tricetynidyna	anataz	33,5	18,1
	rutyl	19,0	31,0

Omówione dotychczas wyniki sugerują, iż niezależnie od charakteru oddziaływania, na skutek formowania się kompleksu kation-półprzewodnik, orbitale frontalne barwnika lokują się w paśmie wzbronionym klastra TiO_2 . Zatem najniższe wzbudzenie elektronowe kompleksu nie uczestniczy w iniekcji ładunku. Ponadto wszystkie wyższe wzbudzenia, zachodzące w obrębie antocyjanidyn są przejściami do orbitalu LUMO, a przeniesienie elektronu pomiędzy orbitalami kationu i kryształu TiO_2 ma zazwyczaj znikomą intensywność. W pasmach absorpcyjnych układu nie pojawiają się również procesy transferu ładunku, zachodzące w obrębie samego półprzewodnika. Obecność w kompleksie klastra TiO_2 wpływa jedynie na zdolności adsorpcyjne kationu. Pozostaje pytanie czy zachowanie kompleksu nie zmieni się na skutek uwzględnienia w modelu efektów rozpuszczalnikowych, innych sposobów wiązania pomiędzy fotouczulaczem a półprzewodnikiem, zmiany formy antocyjanidyny z kationu flawyliowego na zasadę chinoidalną, bądź wprowadzenia do barwnika grupy cukrowej. Należy mieć również na uwadze, iż stosowany model nie odtwarza charakteru pasmowego półprzewodnika oraz nie uwzględnia oddziaływań barwnik-barwnik. Istnieje bowiem możliwość, iż na skutek nagromadzenia się dużej liczby kationów fotouczulacza na powierzchni kryształu TiO_2 dojdzie do powstania *quasi*-pasm energetycznych pokrywających się z pasmami półprzewodnika [4].

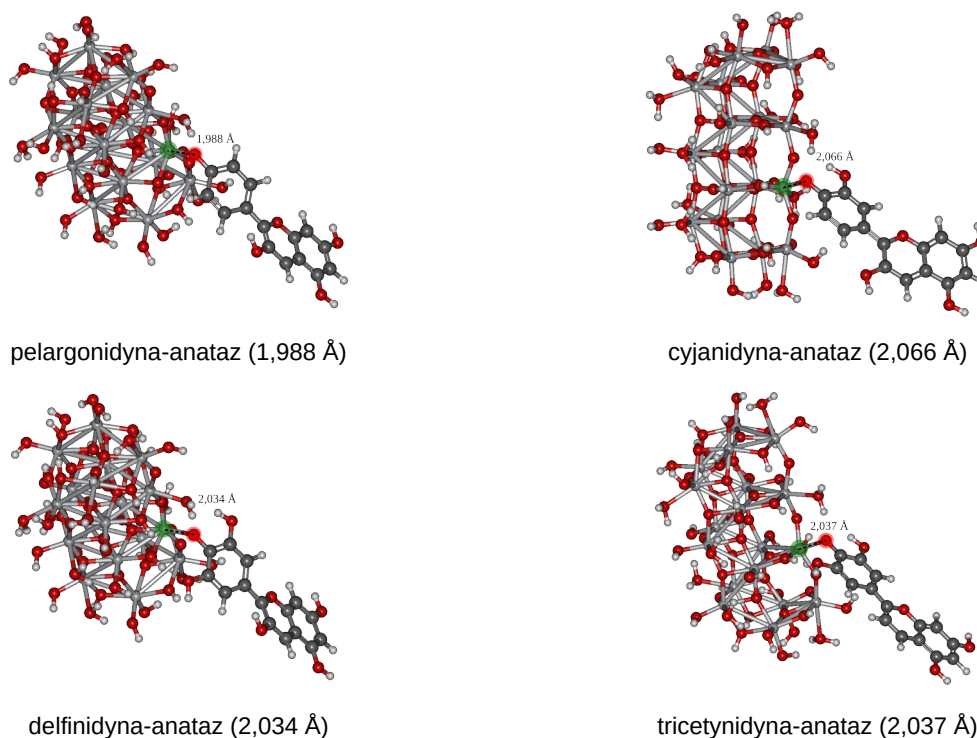
4.4. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w środowisku wodnym

W niniejszym podrozdziale omówiono rezultaty symulacji kompleksów kation-półprzewodnik z wiązaniem chemicznym. Rozważania mają na celu ustalić wpływ efektów rozpuszczalnikowych na zdolności absorpcyjne układów oraz wzajemne rozmieszczenie poziomów energetycznych ich składników. W ramach modelu rozpuszczalnika wybrano wodę, która odznacza się stosunkowo dużą wartością względnie przenikalności elektrycznej, ϵ_r ($\epsilon_{r,H_2O} = 78,3553$ [430]).

4.4.1. Kompleksy barwnik-anataz

4.4.1.1. Struktura kompleksów

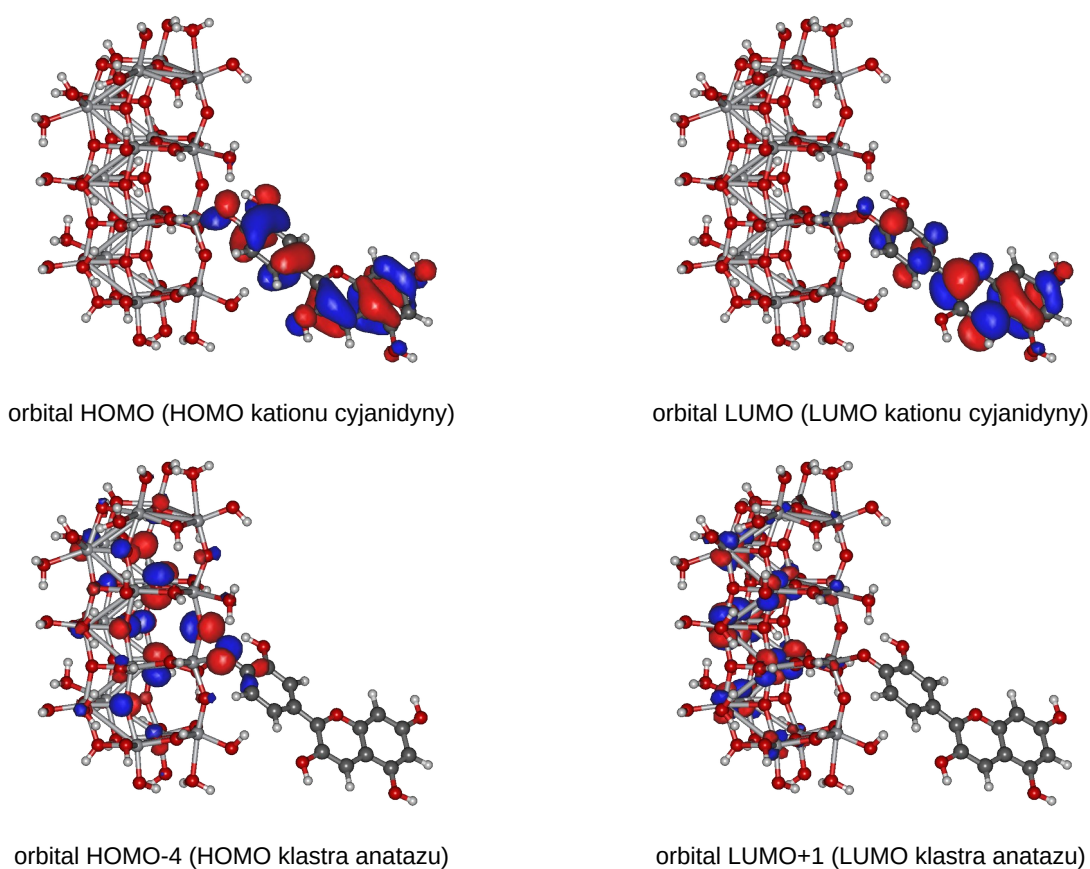
Zoptymalizowane struktury kompleksów barwnik-anataz zaprezentowane są na rys. 4.35. W wyniku uwzględnienia efektów rozpuszczalnikowych długości wiązań pomiędzy kationami a krysztalem TiO_2 ulegają skróceniu. Obecność rozpuszczalnika w układzie wpływa więc na oddziaływanie pomiędzy fotoczułaczem a półprzewodnikiem.



Rys. 4.35. Struktury kompleksów barwnik-anataz powstałych na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika, które połączono przed procedurą optymalizacji struktury. W nawiasach podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami.

4.4.1.2. Orbitale frontalne kompleksów

Rys. 4.36 prezentuje orbitale frontalne modelowanych kompleksów na przykładzie cyjanidyny. Uwzględnienie efektów rozpuszczalnikowych w symulowanych układach wpływa przede wszystkim na orbital HOMO anatazu, który może zamienić się miejscami z innym obsadzonym orbitalem, HOMO-n, barwnika. Pomimo to, orbitale frontalne kationów w dalszym ciągu lokują się w przerwie energetycznej kryształu TiO_2 . Uwzględnienie w układzie efektów rozpuszczalnikowych okazuje się więc niewystarczające do zmiany charakteru najniższego wzbudzenia elektronowego badanych kompleksów.

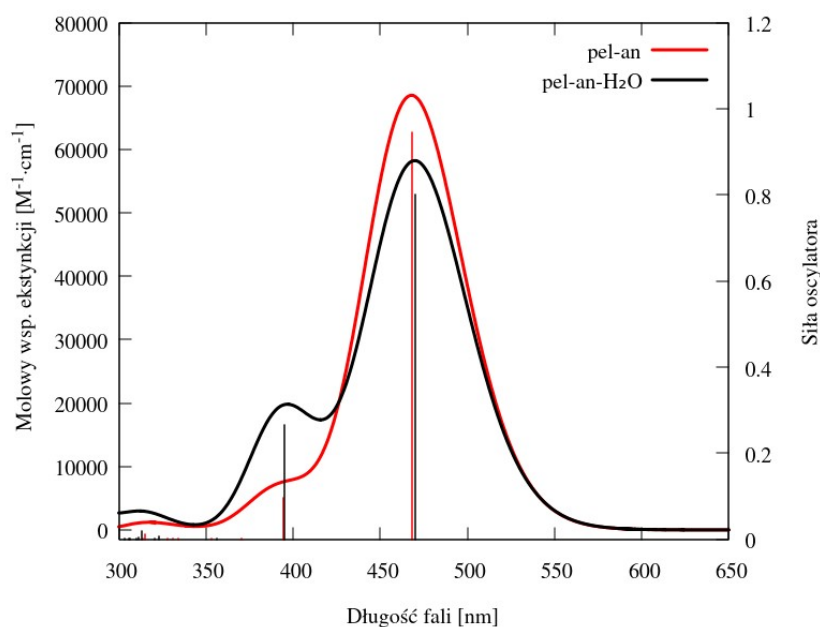


Rys. 4.36. Orbitale frontalne w kompleksie cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym.

4.4.1.3. Widma absorpcyjne

Widmo absorpcyjne kompleksu pelargonidyna-anataz w środowisku wodnym przedstawiono na rys. 4.37. Na skutek uwzględnienia efektów rozpuszczalnikowych intensywność pierwszego pasma absorpcyjnego ulega obniżeniu, natomiast pozostałe sygnały rosną. Kompozycja funkcji falowych

opisujących poszczególne wzbudzenia została zestawiona w tabeli 4.31. Zarówno w obecnym przypadku jak i dla pozostałych, omawianych w niniejszym podrozdziale kompleksów anatazu widma absorpcyjne składają się głównie z przejść elektronowych zachodzących w obrębie kationu antocyjanidyny, natomiast udział procesów związanych z kryształem TiO_2 jest zanedbywalnie mały. Transfer ładunku (CT) pomiędzy kationem a półprzewodnikiem pojawia się dopiero we wzbudzeniu do stanu elektronowego S10, jednakże nie stanowi on jego głównej składowej. Ponadto, proces ten charakteryzuje się znikomą siłą oscylatora. Pomimo to, w widmie absorpcyjnym kompleksu pelargonidyna-anataz zmniejsza się liczba niepożądanych przejść elektronu z półprzewodnika do fotouczulacza.

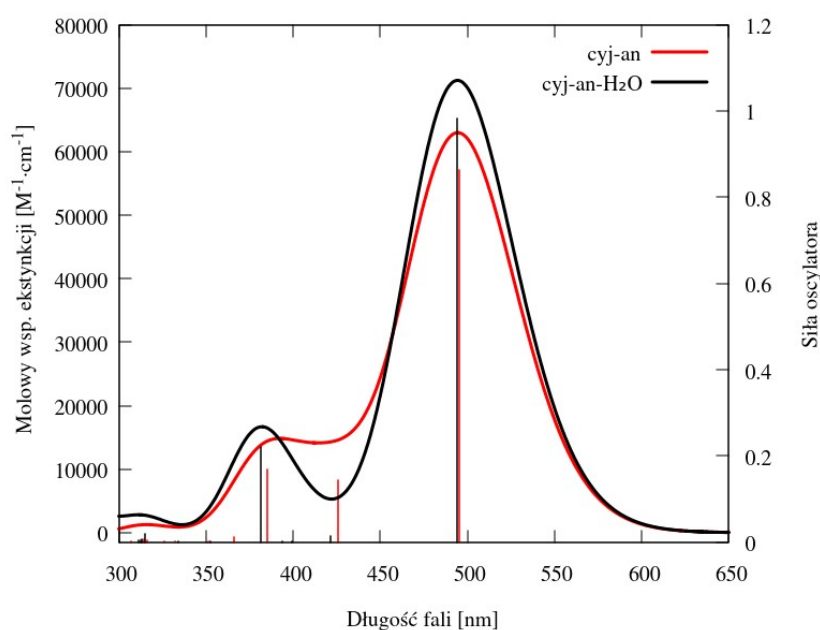


Rys. 4.37. Widmo absorpcyjne kompleksu pelargonidyna-anataz powstałego na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym (*pel-an-H₂O* – linia czarna) oraz w fazie gazowej (*pel-an* – linia czerwona).

Tabela 4.31. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu pelargonidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT oraz CT oznaczają kolejno wzbudzenie chmury elektronowej z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,13097	470	0,8013	$4,13 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69155			
S2	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68413	395	0,2670	$8,77 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,13439			
S10	H-3 → L $\pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,25210	313	0,0199	$7,38 \cdot 10^{-8}$
	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,56872			
	H → L+7 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11873			
	H → L+8 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11292			
	H → L+35 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13087			

Widmo absorpcyjne kompleksu cyjanidyna-anataz w środowisku wodnym zaprezentowane jest na rys. 4.38. Efekty rozpuszczalnikowe przyczyniają się do wzrostu intensywności wszystkich pasm absorpcyjnych z wyjątkiem zakresu 400 – 450 nm. Wewnętrzna struktura widm zaprezentowana jest w tabeli 4.32. Powiązane z bezpośrednią iniekcją elektronu (CT) przejścia pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO+n występują przede wszystkim w ostatnim paśmie. Stanowią one komponenty funkcji falowej wzbudzenia do stanu elektronowego S19, charakteryzującego się jednakże niewielką siłą oscylatora.



Rys. 4.38. Widmo absorpcyjne kompleksu cyjanidyna-anataz powstałego na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym (cyj-an-H₂O – linia czarna) oraz w fazie gazowej (cyj-an – linia czerwona).

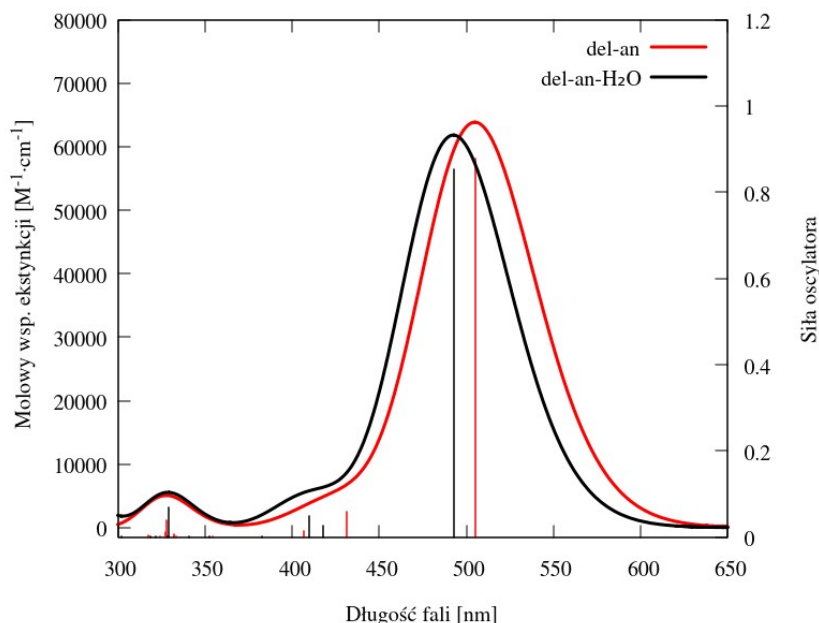
Tabela 4.32. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza wzbudzenie chmury elektronowej z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69482	494	0,9819	$3,73 \cdot 10^{-9}$
S2	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68738	421	0,0139	$1,91 \cdot 10^{-7}$
S5	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68719	382	0,2221	$9,83 \cdot 10^{-9}$
S19	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,55469	315	0,0190	$7,84 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L+1 $\pi \rightarrow d, (CT)$	-0,15332			
	H-1 → L+3 $\pi \rightarrow d, (CT)$	0,17725			
	H-1 → L+4 $\pi \rightarrow d, (CT)$	0,14621			
	H → L+41 $\pi \rightarrow d, \pi^* (CT)$	0,13515			

Widmo absorpcyjne kompleksu delfinidyna-anataz zamieszczono na rys. 4.39. Na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym główne pasmo absorpcyjne kompleksu ulega lekkiemu przesunięciu w kierunku ultrafioletu, podczas gdy jego intensywność maleje. Drugi sygnał widma

4.4. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w środowisku wodnym

ulega natomiast wzmocnieniu. Szczegółowy opis elektronowych stanów wzbudzonych zaprezentowany jest w tabeli 4.33. Jedyne przejście elektronowe umożliwiające transfer ładunku pomiędzy kationem a półprzewodnikiem, HOMO → LUMO+36, pojawia się we wzbudzeniu do stanu S10. Jednakże, ze względu na niewielką wartość jego współczynnika oraz znikomą siłę oscylatora, iniekcja elektronu z delfinidyny do anatazu jest mało prawdopodobna.



Rys. 4.39. Widmo absorpcyjne kompleksu delfinidyna-anataz powstałego na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym (*del-an-H₂O* – linia czarna) oraz w fazie gazowej (*del-an* – linia czerwona).

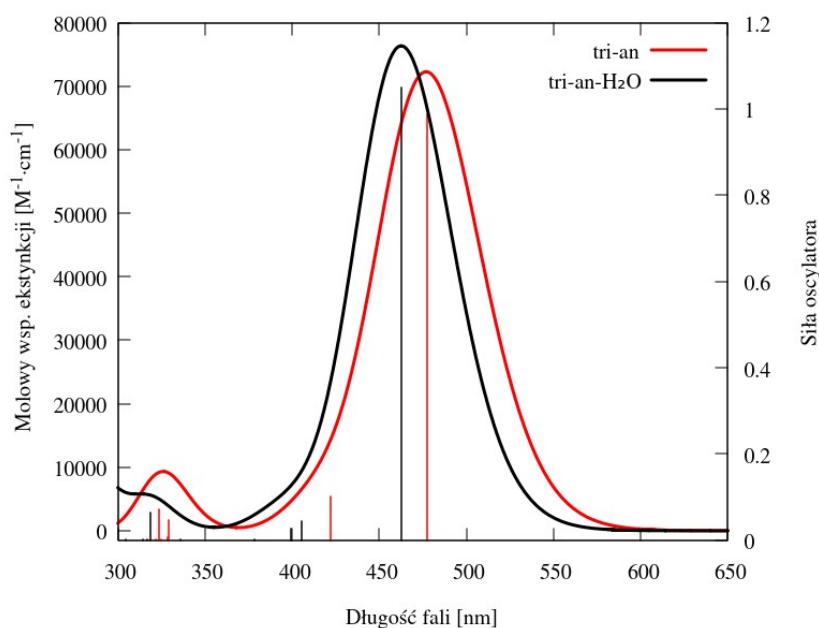
Tabela 4.33. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu delfinidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol *c* oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, *f* siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. *H* i *L* odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót *CT* oznacza wzbudzenie chmury elektronowej z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	<i>c</i>	λ [nm]	<i>f</i>	τ_{ES} [s]
S1	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,10323	493	0,8519	$4,27 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69469			
S2	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,11308	418	0,0258	$1,01 \cdot 10^{-7}$
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68142			

4.4. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w środowisku wodnym

S3	H-2 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,69435	410	0,0506	$4,98 \cdot 10^{-8}$
S10	H-3 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,64431	329	0,0691	$2,35 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	-0,11818			
	H → L+36	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,10060			

Widmo absorpcyjne układu tricetynidyna-anataz przedstawiono na rys. 4.40. Uwzględnienie efektów rozpuszczalnikowych w stosowanym modelu powoduje niewielkie wzmocnienie głównego sygnału absorpcyjnego kompleksu oraz jego przesunięcie w kierunku wyższych energii. Tabela 4.34 prezentuje kompozycję funkcji falowej opisujących poszczególne stany elektronowe układu. Według zebranych wyników, w widmie pojawia się tylko jedno przejście elektronowe, HOMO → LUMO+27, odpowiadające za przeniesienie ładunku z kationu do półprzewodnika (CT). Jest ono częścią wzbudzenia do stanu elektronowego S13. Jednakże opisywane przejście charakteryzuje się niewielkim wkładem.



Rys. 4.40. Widmo absorpcyjne kompleksu tricetynidyna-anataz powstałego na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym (*tri-an-H₂O* – linia czarna) oraz w fazie gazowej (*tri-an* – linia czerwona).

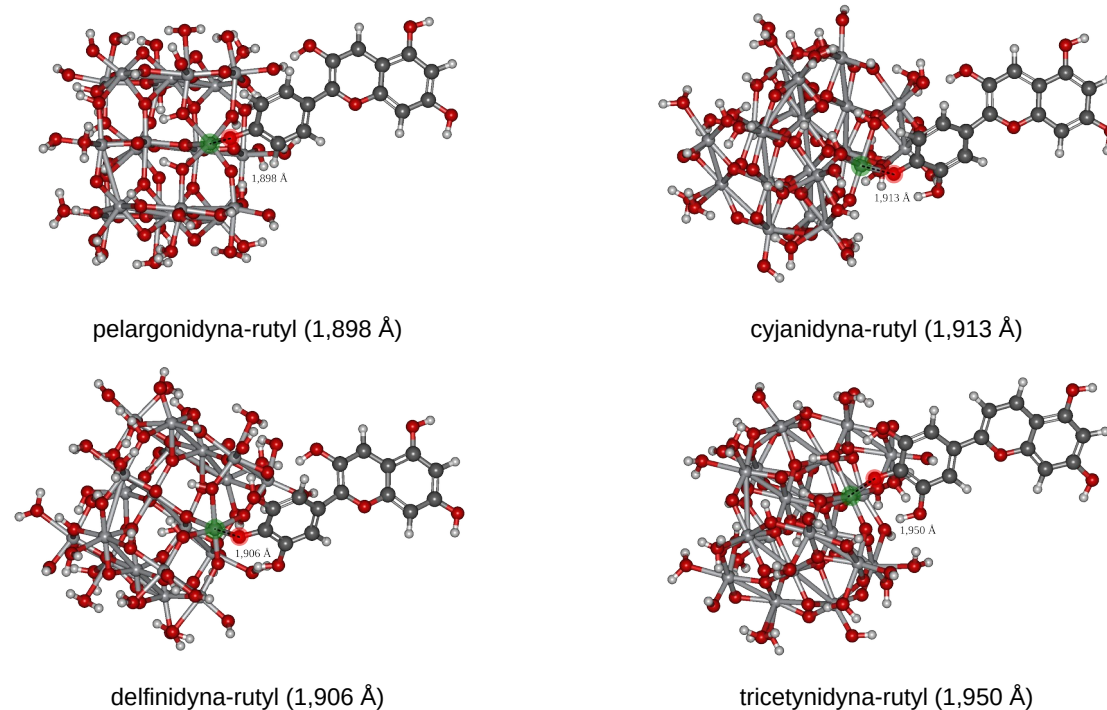
Tabela 4.34. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu tricetynidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza wzbudzenie chmury elektronowej z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,13944	463	1,0497	$3,06 \cdot 10^{-9}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68812			
S2	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,70192	406	0,0433	$5,69 \cdot 10^{-8}$
S3	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68089	400	0,0279	$8,58 \cdot 10^{-8}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,13786			
S13	H-3 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,63778	319	0,0653	$2,33 \cdot 10^{-8}$
	H \rightarrow L+26 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,12321			

4.4.2. Kompleksy barwnik-rutyl

4.4.2.1. Struktura kompleksów

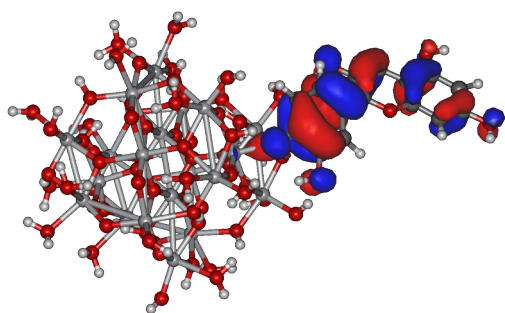
Zoptymalizowane struktury kompleksów barwnik-rutyl zebrano na rys. 4.41. W przypadku pelargonidyny, uwzględnienie efektów środowiskowych powoduje wydłużenie wiązania pomiędzy fotouczulaczem a rutylem, podczas gdy dla cyjanidyny oraz tricetynidyny staje się ono krótsze. W przypadku delfinidyny długość wiązania zmienia się nieznacznie.



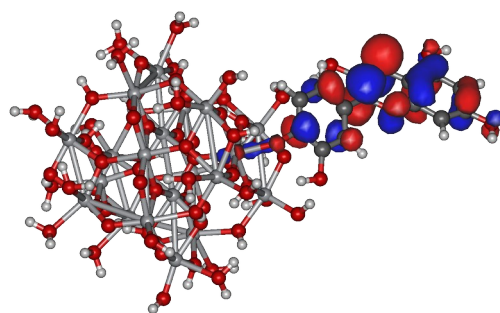
Rys. 4.41. Struktury kompleksów barwnik-rutyl powstałych na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika, które połączono przed procedurą optymalizacji struktury. W nawiasach podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami.

4.4.2.2. Orbitale frontalne kompleksów

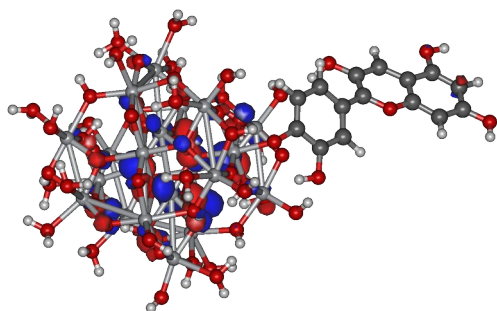
Na rys. 4.42 przedstawiono orbitale frontalne modelowanych kompleksów na przykładzie cyjanidyny. Orbitale HOMO oraz LUMO układu zlokalizowane są w obrębie barwnika, podczas gdy LUMO+1 znajduje się na kryształce rutylu. Uwzględnienie efektów rozpuszczalnikowych nie zmienia więc położenia kluczowych poziomów energetycznych kompleksu. Wynika stąd, iż jego najniższe wzbudzenie elektronowe jest w dalszym ciągu niewystarczające do podtrzymania prawidłowej pracy ogniwa barwnikowego.



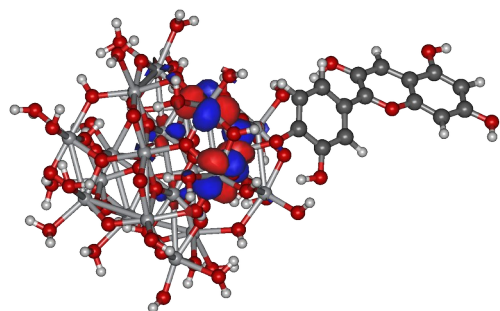
orbital HOMO (HOMO kationu cyjanidyny)



orbital LUMO (LUMO kationu cyjanidyny)



orbital HOMO-4 (HOMO klastra rutylu)

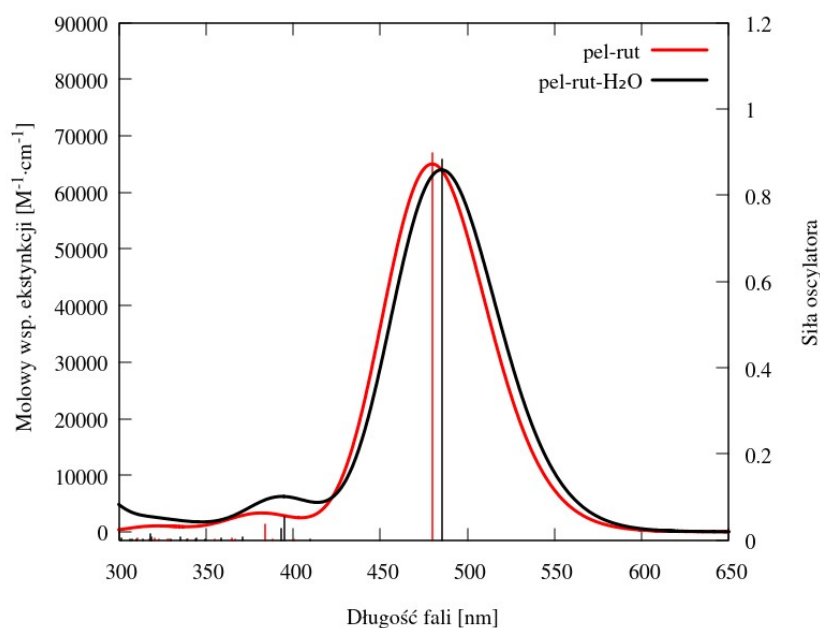


orbital LUMO+1 (LUMO klastra rutylu)

Rys. 4.42. Orbitale frontalne w kompleksie cyjanidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym.

4.4.2.3. Widma absorpcyjne

Na rys. 4.43 zamieszczono widmo absorpcyjne kompleksu pelargonidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym. Uwzględnienie efektów rozpuszczalnikowych w układzie nie wpływa znacząco na zmianę głównego pasma absorpcyjnego. Pozostałe sygnały ulegają natomiast przesunięciu w kierunku podczerwieni. Tabela 4.35 zestawia przejścia elektronowe tworzące widmo kompleksu. Kompozycja stanów wzbudzonych układu zmienia się diametralnie. Zauważalna jest duża liczba procesów transferu ładunku z fotouczulacza do półprzewodnika (CT). Przejścia te nie są jednak dominujące. Pomimo to, obecność rozpuszczalnika może mieć znaczny wpływ na zdolność kompleksu do transferu ładunku z kationu do kryształu TiO_2 .



Rys. 4.43. Widmo absorpcyjne kompleksu pelargonidyna-rutyl powstałego na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym (pel-rut-H₂O – linia czarna) oraz w fazie gazowej (pel-rut – linia czerwona).

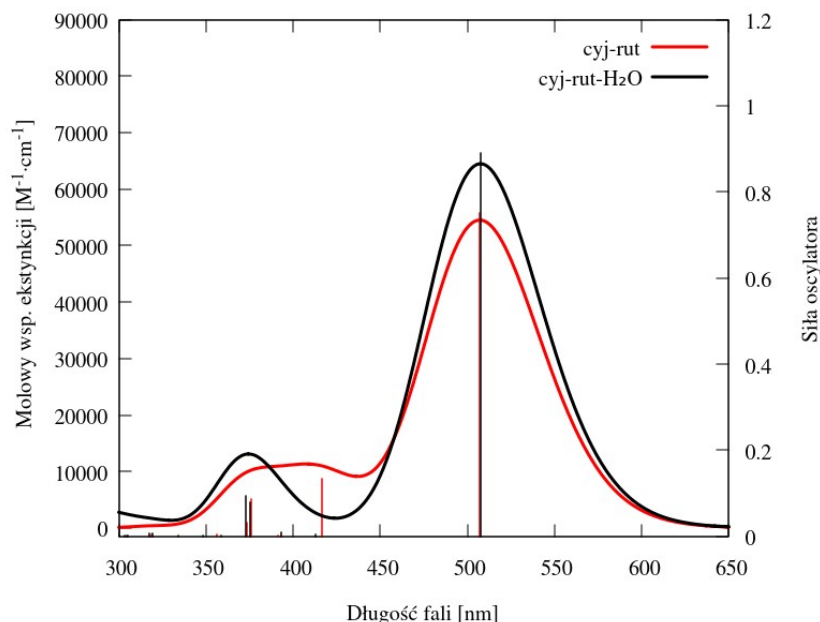
Tabela 4.35. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu pelargonidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza wzbudzenie chmury elektronowej z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69955	485	0,8825	$4,00 \cdot 10^{-9}$
S3	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,55575	395	0,0537	$4,35 \cdot 10^{-8}$
	H → L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10525			
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,28609			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,19196			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12172			
S4	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,39465	393	0,0267	$8,68 \cdot 10^{-8}$
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,35758			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,33232			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,19305			

4.4. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w środowisku wodnym

S17	H-4 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,52136	318	0,0138	$1,10 \cdot 10^{-7}$
	H → L+12	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,23848			
	H → L+13	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,21107			
	H → L+14	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,17873			

Rys. 4.44 przedstawia widmo absorpcyjne kompleksu cyjanidyna-rutyl w środowisku wodnym. Na skutek uwzględnienia w modelowanym układzie rozpuszczalnika intensywność zarówno pierwszego jak i trzeciego sygnału widma ulega wzmocnieniu, podczas gdy pasmo z zakresu 400 – 450 nm zostaje wygaszone. Kompozycja funkcji falowych opisujących poszczególne stany elektronowe została zebrana w tabeli 4.36. Przejścia zapewniające transfer ładunku z kationu do kryształu rutylu (CT) obecne są we wzbudzeniach do wszystkich stanów elektronowych oprócz S1.

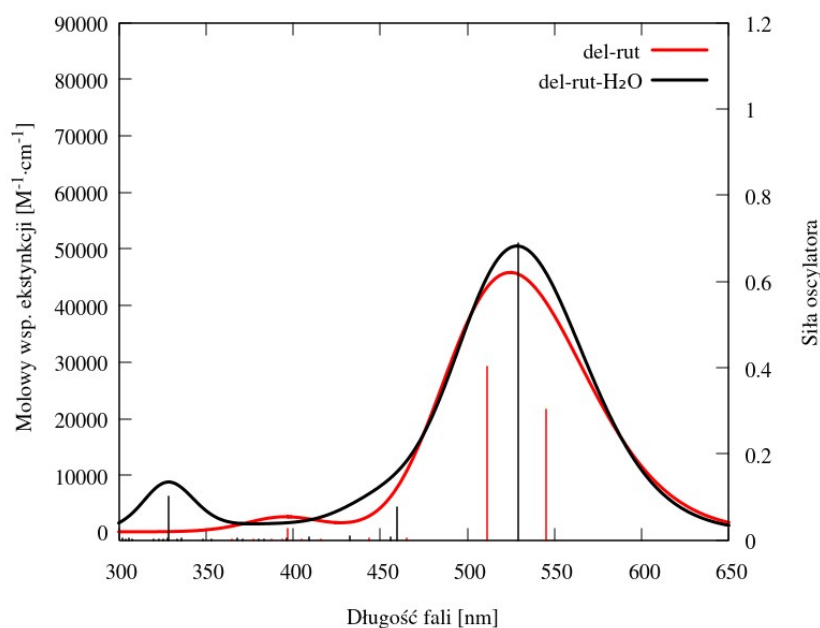


Rys. 4.44. Widmo absorpcyjne kompleksu cyjanidyna-rutyl powstałego na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym (cyj-rut- H_2O – linia czarna) oraz w fazie gazowej (cyj-rut – linia czerwona).

Tabela 4.36. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza wzbudzenie chmury elektronowej z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,70148	508	0,8892	$4,34 \cdot 10^{-9}$
S5	H → L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,14969	393	0,0108	$2,15 \cdot 10^{-7}$
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,47663			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,25213			
	H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,19832			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,12765			
	H → L+6 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,24132			
	H → L+9 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10052			
S6	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,42374	375	0,0782	$2,70 \cdot 10^{-8}$
	H → L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12371			
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,10981			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,20882			
	H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,40473			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13585			
	H → L+11 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,15656			
S7	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,54421	373	0,0932	$2,23 \cdot 10^{-8}$
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,12780			
	H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,35170			
	H → L+11 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11717			

Przypadek kompleksu delfinidyna-rutyl zaprezentowany jest na rys. 4.45. Na skutek uwzględnienia rozpuszczalnika w układzie sygnały jego widma absorpcyjnego ulegają wzmocnieniu. Jednocześnie drugie pasmo przesuwają się w kierunku wyższych energii. Kompozycja funkcji falowych poszczególnych stanów elektronowych zestawiona jest w tabeli 4.37. W widmie występują tylko dwa procesy przeniesienia elektronu pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO+n, które odnoszą się do transferu ładunku z barwnika do klastra TiO₂ (CT). Przejścia te charakteryzują się ponadto małymi współczynnikami. Dotychczasowe wyniki potwierdzają niewielką przydatność kationu delfinidyny w ogniwach barwnikowych.



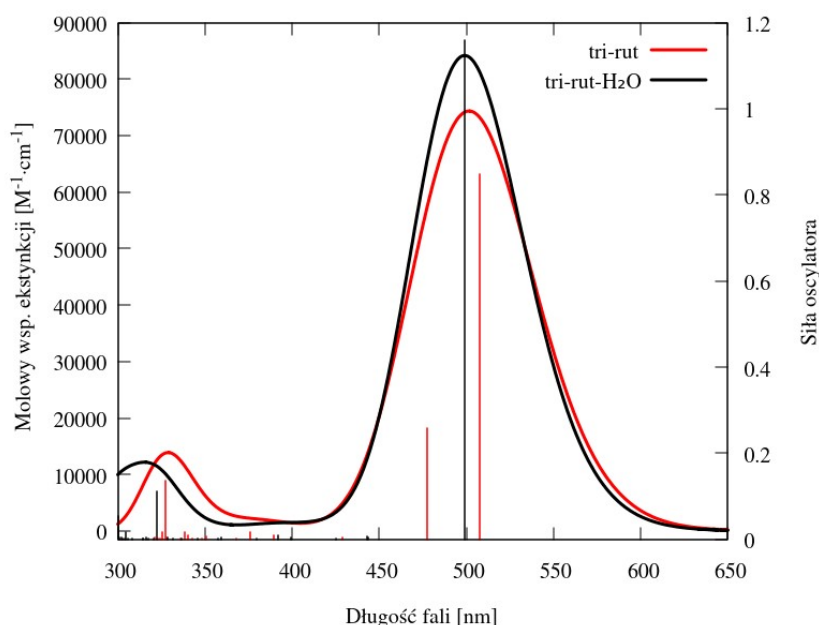
Rys. 4.45. Widmo absorpcyjne kompleksu delfinidyna-rutyl powstałego na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym (*del-rut-H₂O* – linia czarna) oraz w fazie gazowej (*del-rut* – linia czerwona).

Tabela 4.37. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu delfinidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol *c* oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, *f* siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. *H* i *L* odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót *CT* i *rCT* oznaczają kolejno przejścia elektronu z kationu do półprzewodnika oraz z półprzewodnika do kationu.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	<i>c</i>	λ [nm]	<i>f</i>	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69534	529	0,6896	$6,09 \cdot 10^{-9}$
S3	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68804	460	0,0775	$4,09 \cdot 10^{-8}$
	H → L+2 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,11104			
S27	H-4 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,11509	329	0,1010	$1,61 \cdot 10^{-8}$
	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,61053			
	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,12860			
	H → L+40 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,12159			

4.4. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w środowisku wodnym

Widmo absorpcyjne kompleksu tricetynidyna-rutyl zaprezentowane jest na rys. 4.46. Chemisorpcja fotouczulacza na powierzchnię klastra rutylu w środowisku wodnym powoduje wzmocnienie głównego pasma widma oraz przesunięcie drugiego sygnału w kierunku ultrafioletu. Szczegółowy opis wzbudzeń zestawiony jest w tabeli 4.38. Główne pasmo absorpcyjne związane jest z przejściami elektronowymi zachodzącymi w tylko obrębie barwnika. Natomiast funkcje falowe pozostałych stanów elektronowych zawierają w swej strukturze dużą liczbę komponentów odnoszących się do procesów przeniesienia ładunku pomiędzy orbitalami kationu a półprzewodnika (CT). Jednakże wzbudzenia te są położone w zakresie ultrafioletu oraz charakteryzują się niskimi intensywnościami.



Rys. 4.46. Widmo absorpcyjne kompleksu tricetynidyna-rutyl powstałego na skutek chemisorpcji w środowisku wodnym (*tri-rut-H₂O* – linia czarna) oraz w fazie gazowej (*tri-rut* – linia czerwona).

Tabela 4.38. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu tricetynidyna-rutyl z wiązaniem chemicznym w środowisku wodnym w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT i rCT oznaczają kolejno przejścia elektronu z kationu do półprzewodnika oraz z półprzewodnika do kationu.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69075	499	1,1590	$3,22 \cdot 10^{-9}$
S6	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,30613	392	0,0106	$2,17 \cdot 10^{-7}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,11542			
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,38321			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,36884			
	H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13584			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,15786			
	H → L+6 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,15038			
	H → L+7 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12317			
S20	H-4 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,59685	322	0,1113	$1,40 \cdot 10^{-8}$
	H-3 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,17049			
	H → L+17 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10450			
	H → L+23 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,11414			
	H → L+27 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,15296			
S32	H-1 → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,17616	304	0,0163	$8,54 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,23049			
	H-1 → L+7 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,14673			
	H → L+18 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13010			
	H → L+19 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,29471			
	H → L+20 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,16316			
	H → L+21 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,36184			
	H → L+24 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13455			
	H → L+27 $\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,15185			

4.4. Kompleksy kation-półprzewodnik – chemisorpcja barwnika w środowisku wodnym

S37	H-4 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	-0,13638	300	0,0554	$2,44 \cdot 10^{-8}$
	H → L+15	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,12796			
	H → L+20	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,17518			
	H → L+23	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,21182			
	H → L+24	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10061			
	H → L+25	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,19683			
	H → L+26	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,29997			
	H → L+27	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,25841			
	H → L+28	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,30286			
	H → L+30	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10959			
	H → L+32	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10187			

W podrozdziałach 4.2 – 4.4 omówiono rezultaty modelowania singletowych wzbudzeń elektronowych kompleksów kationów antocyjanidyn z kryształami TiO_2 . Uzyskane wyniki są konsystentne z danymi obecnymi w literaturze [233, 256]). Niezależnie od rodzaju układu, jego główne pasmo absorpcyjne odnosi się wyłącznie do przejść elektronowych typu $\pi \rightarrow \pi^*$, zachodzących w obrębie barwnika. Rozmieszczenie poszczególnych poziomów energetycznych sugeruje, iż wzbudzenie to jest niewystarczające do podtrzymania pracy ogniwa (jednakże Meng i współpracownicy wskazują na możliwość iniekcji ładunku z pierwszego elektronowego stanu wzbudzonego poprzez obecne w układzie ruchy termalne). Z kolei transfer ładunku z kationu do kryształu TiO_2 zachodzi na skutek wysokoenergetycznych wzbudzeń elektronowych, charakteryzujących się niewielką intensywnością [256]. Nieefektywne przeniesienie elektronu pomiędzy kationem a półprzewodnikiem może wynikać z:

- obecności ładunku dodatniego w fotouczulaczach;
- nietypowej struktury antocyjanidyn (ze względu na pochodzenie naturalne, barwniki te nie mają budowy D- π -A, charakterystycznej dla fotouczulaczy niemetalicznych);
- niedopasowania poziomów energetycznych poszczególnych składników kompleksu;
- niewielkiej obecności przejść elektronowych na orbitale LUMO+n w widmach absorpcyjnych izolowanych barwników;
- różnicy symetrii orbitali frontalnych fotouczulaczy i kryształów TiO_2 .

Rozbieżność pomiędzy wynikami eksperymentalnymi a teoretycznymi może również wynikać z wadliwości stosowanego modelu. Manipulując otoczeniem oraz sposobem adsorpcji barwnika, wymusza się jedynie zwiększoną obecność przejść elektronowych pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO+n w kompleksie, podczas gdy kolejność jego frontalnych poziomów energetycznych

pozostaje niezmienną. Ponadto procesy przeniesienia ładunku pomiędzy kationem a półprzewodnikiem zachodzą zwykle na skutek absorpcji promieniowania ultrafioletowego. Niewielka zdolność antocyjanidyn do podtrzymywania działania ogniwa barwnikowego przejawia się również w występowaniu w widmie przejść elektronowych z klastra TiO_2 do fotouczulacza. Procesy tego typu nasilają się przede wszystkim w przypadku kompleksów w próżni, natomiast obecność wody powoduje ich zahamowanie. Zatem obecność rozpuszczalnika ma istotny wpływ na poprawny przebieg procesów. Należy również zwrócić uwagę na różnice wynikające ze stosowania różnych odmian polimorficznych kryształu TiO_2 . Zaprezentowane powyżej wyniki wskazują na lepsze zdolności transferu ładunku antocyjanidyn zaadsorbowanych na powierzchni rutyłu, co odbiega od powszechnego stanowiska świadczącego o przewadze anatazu [358, 359]. Jednakże problem ten wymaga dalszych badań. Na koniec warto przyjrzeć się zachowaniu kationu tricetynidyny w kompleksach. W przypadku anatazu uzyskiwane wyniki są podobne do delfinidyny. Jednakże, dla kompleksów rutyłu, tricetynidyna daje rezultaty zbliżone do cyjanidyny. Należy zauważyć, iż tricetynidyna jest izomerem cyjanidyny. Jednocześnie ma ona taką samą liczbę grup hydroksylowych w pierścieniu B co delfinidyna.

4.5. Wpływ różnych rozpuszczalników na właściwości kompleksu cyjanidyna-anataz

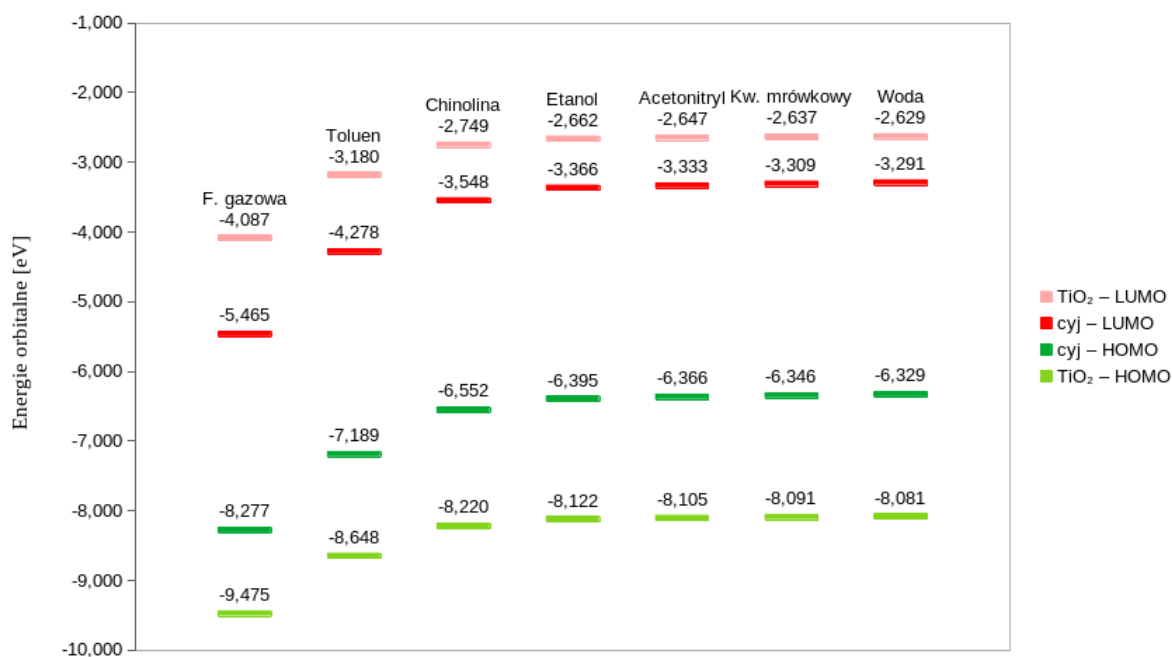
Dotychczas przeprowadzone symulacje wskazują na niewielką przydatność antocyjanidyn jako fotouczulaczy w ogniwach barwnikowych. Jednakże, uwzględnienie w badanych układach obecności rozpuszczalnika przyczynia się do zwiększenia liczby procesów przeniesienia elektronu z fotouczulacza do klastra TiO_2 . Efekt ten jest widoczny przede wszystkim w kompleksach z kryształem rutyłu. Powstaje pytanie, czy wybór innego rozpuszczalnika może mieć równie korzystny wpływ na kationy związane z powierzchnią kryształu anatazu. W celu zbadania problemu przeprowadzono symulację kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w kilku środowiskach różniących się między sobą względną przenikalnością elektryczną, ϵ_r . Obliczenia wykonano dla następujących rozpuszczalników [430]:

- toluen ($\epsilon_r = 2,3741$);
- chinolina ($\epsilon_r = 9,16$);
- etanol ($\epsilon_r = 24,852$);
- acetonitryl ($\epsilon_r = 35,688$);
- kwas mrówkowy ($\epsilon_r = 51,1$).

Rezultaty przeprowadzonych symulacji porównano z wynikami uzyskanymi dla środowiska wodnego oraz dla fazy gazowej.

4.5.1. Właściwości energetyczne orbitali frontalnych

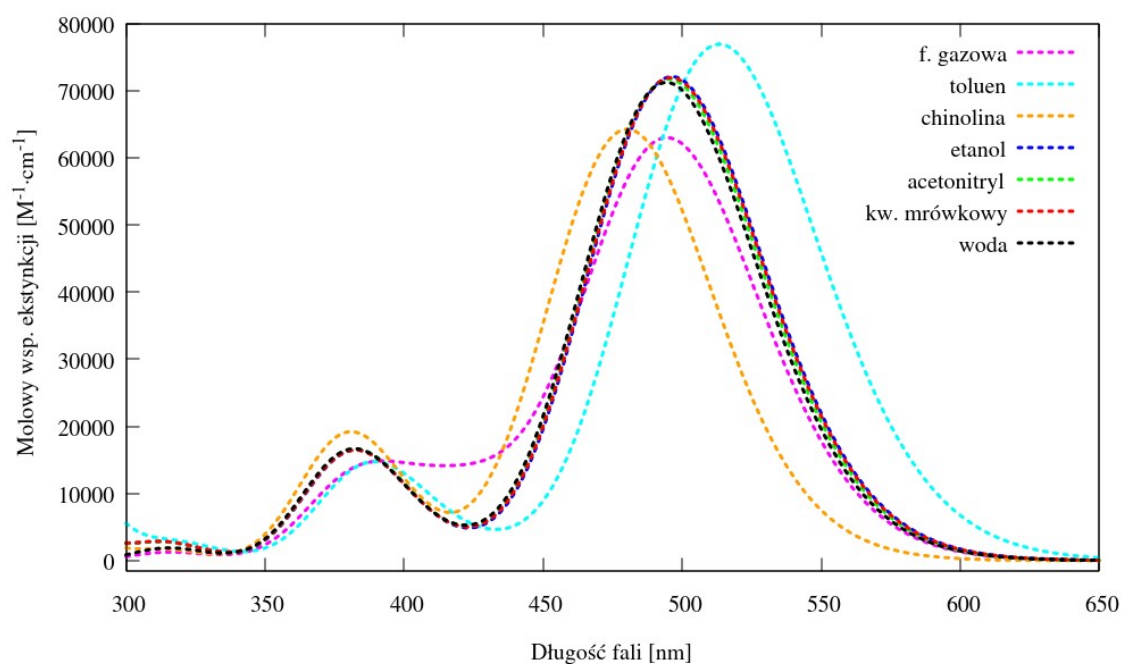
Rys. 4.47 przedstawia rozkład energii orbitalnych orbitali frontalnych w kompleksie cyjanidyna-anataz w obecności różnych środowisk. Widoczne jest ich przesuwanie się w kierunku wyższych energii wraz ze wzrostem przenikalności elektrycznej rozpuszczalnika. Ponadto zwiększaniu ulega przerwa HOMO – LUMO. W przypadku kationu barwnika zmiany te są wyraźniejsze. Prawdopodobnie fotouczulacz charakteryzuje się większą czułością na zmiany otoczenia kompleksu niż kryształ TiO_2 . Zależność wysokości energii orbitalnych od wartości ϵ_r nie jest liniowa. Wraz ze wzrostem ϵ_r różnica między wartościami energii orbitalnej orbitali LUMO fotouczulacza i półprzewodnika spada, podczas gdy dla orbitali HOMO rośnie. W żadnym z omawianych przypadków nie dochodzi jednak do zmiany kolejności nieobsadzonych poziomów energetycznych barwnika i klastra TiO_2 .



Rys. 4.47. Rozkład energii orbitalnych orbitali frontalnych w kompleksie cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w różnych środowiskach. Oznaczenia TiO_2 i cyj odnoszą się kolejno do orbitali kompleksu zlokalizowanych na części klastra anatazu i kationu cyjanidyny.

4.5.2. Widma absorpcyjne

Rys. 4.48 przedstawia zebrane widma absorpcyjne kompleksu cyjanidyna-anataz w różnych środowiskach. Charakterystyczne jest wygaszanie wzbudzeń elektronowych z zakresu 400 – 450 nm dla wszystkich rozpuszczalników. Widma kompleksu w etanolu, acetonitrylu i kwasie mrówkowym pokrywają się, co jest zapewne skorelowane z niewielkimi różnicami ich energii orbitalnych. Ze względu na nakładanie się tych sygnałów z pasmami absorpcyjnymi kompleksu w środowisku wodnym nie ma potrzeby ich dokładniejszej analizy (kompozycja funkcji falowych ich elektronowych stanów wzbudzonych została zawarta w suplemencie – tabele S.5 – S.7, str. 234). Natomiast, w przypadku toluenu i chinoliny, główny sygnał widma przesuwają się odpowiednio w kierunku podczerwieni i ultrafioletu.



Rys. 4.48. Widma absorpcyjne kompleksu cyjanidyna-anataz w różnych środowiskach.

Kompozycja funkcji falowych opisujących poszczególne wzbudzenia kompleksu w toluenie zestawiona jest w tabeli 4.39. Pierwsze dwa elektronowe stany wzbudzone są powiązane z transferem ładunku zachodzącego w obrębie kationu. Przeniesienie elektronu pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem (CT) następuje przede wszystkim na skutek absorpcji światła o długości fali 379 nm. Jednakże wzbudzenie to charakteryzuje się niewielką siłą oscylatora. Ostatnie

4.5. Wpływ różnych rozpuszczalników na właściwości kompleksu cyjanidyna-anataz

wzbudzenie, zachodzące przy długości fali równej 316 nm, opisywane jest przez rywalizujące ze sobą transfery ładunku z barwnika do półprzewodnika i z półprzewodnika do barwnika.

Tabela 4.39. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku toluenu w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skróty CT i rCT oznaczają kolejno przejścia elektronu z kationu do półprzewodnika oraz z półprzewodnika do kationu.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69983	513	1,0603	$3,73 \cdot 10^{-9}$
S2	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69669	427	0,0213	$1,29 \cdot 10^{-7}$
S3	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68075	390	0,1814	$1,26 \cdot 10^{-8}$
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11174			
S4	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,14115	379	0,0199	$1,08 \cdot 10^{-7}$
	H → L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,25406			
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,34701			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,45661			
	H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,17407			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11069			
S13	H-11 → L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,14210	316	0,0193	$7,74 \cdot 10^{-8}$
	H-8 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,15157			
	H-7 → L $\pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,45215			
	H-5 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,11468			
	H-4 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,11198			
	H → L+7 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,16990			
	H → L+9 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,33490			
H → L+26 $\pi \rightarrow \pi^*, d$ (CT)	0,13734				

W przypadku kompleksu w chinolinie (tabela 4.40) procesy przeniesienia ładunku z klastra anatazu do kationu cyjanidyny ulegają wygaszeniu. Ponadto w widmie pojawia się duża liczba pożądaných przejść elektronowych. Przykładowo we wzbudzeniu S4 ($\lambda = 385$ nm) są to procesy dominujące. Jednakże charakteryzuje je niewielka intensywność. Niemniej przypadek kompleksu

4.5. Wpływ różnych rozpuszczalników na właściwości kompleksu cyjanidyna-anataz

w środowisku chinoliny daje prawdopodobnie najlepsze wyniki spośród wszystkich, branych pod uwagę rozpuszczalników.

Tabela 4.40. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku chinoliny w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza przejścia elektronu z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,12204	480	0,8858	$3,90 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68948			
S4	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,22761	385	0,0272	$8,17 \cdot 10^{-8}$
	H → L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,18766			
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,43862			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,24579			
	H → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,22998			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,18839			
	H → L+6 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,15724			
S5	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,63220	380	0,2345	$9,25 \cdot 10^{-9}$
	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,12973			
	H → L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11702			
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,11314			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,20640			
S17	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,61047	314	0,0182	$8,14 \cdot 10^{-8}$
	H → L+37 $\pi \rightarrow \pi^*, d$ (CT)	0,14452			

Obserwując wzbudzenia elektronowe na skutek absorpcji światła o długości fali równej w przybliżeniu 380 nm (woda – tabela 4.32, str. 139; toluen – tabela 4.39; chinolina – tabela 4.40), można założyć, iż wraz ze wzrostem ϵ_r rozpuszczalnika przeniesienie ładunku z kationu cyjanidyny do klastra anatazu staje się coraz trudniejsze (CT). Jednakże zwiększanie się wartości ϵ_r przyczynia się jednocześnie do wygaszania przejść elektronowych z półprzewodnika do fotouczulacza (rCT). Zatem, najlepsza wydajność ogniwa barwnikowego opartego na kationach flawyliowych powinna być rejestrowana w przypadku zastosowania środowiska, o niewielkiej przenikalności elektrycznej,

równej w przybliżeniu ϵ_r chinoliny. Należy również zauważyć, iż w przypadku fazy gazowej ($\epsilon_r = 1$) udział niepożądanych procesów (rCT) jest nieznaczny, zaś transfer elektronu możliwy jest już na skutek absorpcji światła o długości fali równej 366 nm (tabela 4.21, str. 120).

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

Oprócz zmiany środowiska otaczającego kompleks istnieje szereg innych parametrów mogących mieć istotny wpływ na wydajność ogniwa DSSC. Są to:

- wybór płaszczyzny klastra TiO_2 dla adsorpcji barwnika;
- oddziaływanie pomiędzy sąsiadującymi ze sobą kationami fotouczulacza;
- uwzględnienie grupy cukrowej w strukturze barwnika;
- zmiana formy barwnika z kationu flawyliowego na zasadę chinoidową;
- zmiana sposobu wiązania między półprzewodnikiem a fotouczulaczem.

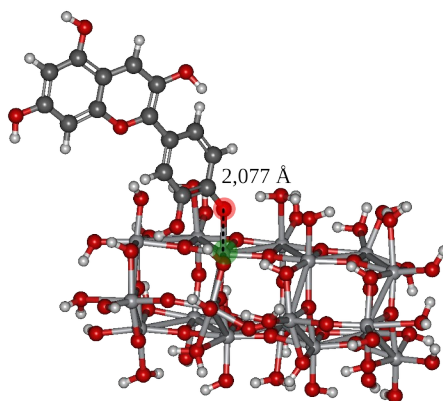
W niniejszym podrozdziale przeprowadzono symulacje powyżej przedstawionych przypadków przy wykorzystaniu kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w fazie gazowej.

4.6.1. Kompleks cyjanidyna-anataz – adsorpcja barwnika na płaszczyźnie (1 0 1) kryształu

Zazwyczaj zakłada się, że cząsteczka barwnika jest adsorbowana na powierzchni (1 0 1) kryształu anatazu. Jednakże, ze względu na kształt wykreowanego klastra, kationy badanych antocyjanidyn zakotwiczano na płaszczyźnie (0 0 1). W celu ustalenia wpływu miejsca adsorpcji cyjanidyny na kolejność frontalnych poziomów energetycznych oraz właściwości absorpcyjne kompleksu przeprowadzono symulację układu powstałego na skutek chemisorpcji barwnika (poprzez wiązanie jednokleszczowe) na powierzchni (1 0 1) klastra anatazu. Obliczenia przeprowadzono w fazie gazowej.

4.6.1.1. Struktura kompleksu

Cyjanidyna zaadsorbowana na powierzchni (1 0 1) anatazu zaprezentowana jest na rys. 4.49. Wiązanie pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem jest w tym przypadku krótsze o 0,137 Å w porównaniu do przypadku kationu zakotwiczonego na płaszczyźnie (0 0 1), co może sugerować lepsze oddziaływanie pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem w bieżącym kompleksie.



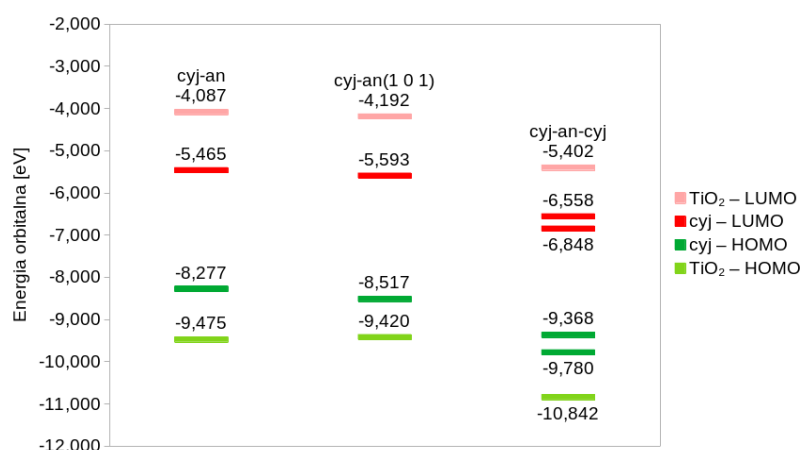
cyjanidyna-anataz (2,077 Å)

Rys. 4.49. *Kompleks cyjanidyny zaadsorbowanej na płaszczyźnie (1 0 1) anatazu poprzez wiązanie jednokleszczowe. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika, które połączono przed procedurą optymalizacji struktury. W nawiasie podano odległość pomiędzy wspomnianymi atomami.*

4.6.1.2. Właściwości energetyczne orbitali frontalnych

Energie orbitalne orbitali frontalnych omawianego układu są przedstawione na rys. 4.50 pod etykietą „cyj-an(1 0 1)”. Zmiana płaszczyzny chemisorpcji z (0 0 1) na (1 0 1) nie wpływa znacząco na energię orbitalną orbitali frontalnych (wyraźne jest jednak zmniejszenie różnicy energii pomiędzy orbitalami HOMO klastra anatazu i kationu cyjanidyny). Poziomy HOMO i LUMO barwnika wciąż lokują się w przerwie energetycznej klastra anatazu, wykluczając w ten sposób udział najniższego wzbudzenia elektronowego w podtrzymywaniu pracy ogniwa DSSC.

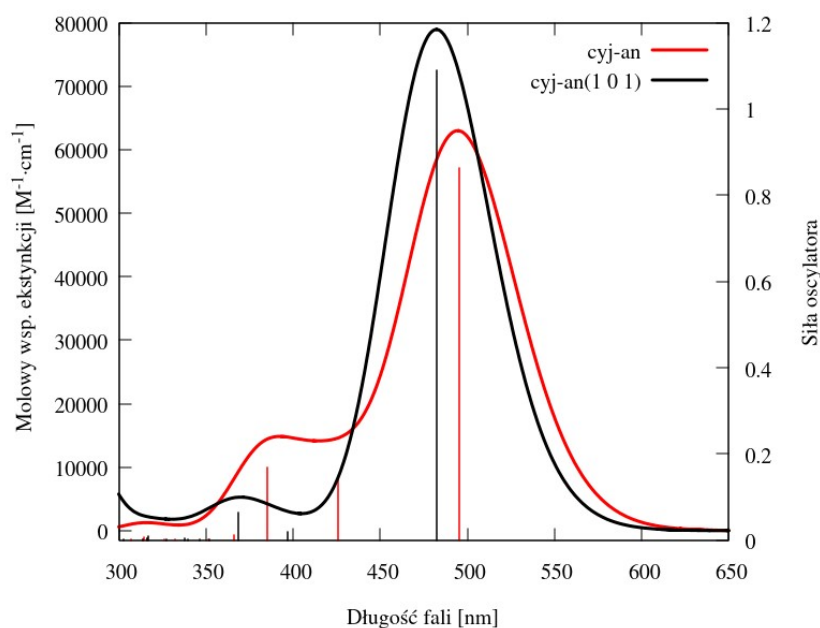
4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz



Rys. 4.50. Energie orbitalne orbitali frontalnych różnych kompleksów cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w fazie gazowej. Oznaczenia TiO₂ i cyj odnoszą się kolejno do orbitali kompleksu zlokalizowanych na części klastra anatazu i kationu cyjanidyny. Skróty cyj-an, cyj-an(1 0 1) i cyj-an-cyj oznaczają kolejno: kompleks cyjanidyny zaadsorbowanej na płaszczyźnie i (0 0 1) klastra anatazu, kompleks cyjanidyny zaadsorbowanej na płaszczyźnie (1 0 1) klastra anatazu oraz kompleks dwóch kationów cyjanidyny zaadsorbowanych na płaszczyźnie (0 0 1) klastra anatazu.

4.6.1.3. Widmo absorpcyjne

Rys. 4.51 pozwala porównać widma absorpcyjne kompleksów kationu cyjanidyny zaadsorbowanej na płaszczyznach (0 0 1) (podrozdział 4.3.1.3, str. 118) oraz (1 0 1) klastra anatazu. Na skutek zmiany miejsca chemisorpcji barwnika główne pasmo kompleksu ulega wzmocnieniu oraz niewielkiemu przesunięciu w kierunku wyższych energii. Natomiast intensywność sygnałów z zakresu nadfioletu ulega zmniejszeniu.



Rys. 4.51. Widma kompleksów kationu cyjanidyny zaadsorbowanej na płaszczyznach (0 0 1) (cyj-an – linia czerwona) oraz (1 0 1) (cyj-an(1 0 1) – linia czarna) klastra anatazu.

Szczegóły dotyczące funkcji falowych opisujących wzbudzenia elektronowe cyjanidyny zaadsorbowanej na płaszczyźnie (1 0 1) klastra anatazu przedstawione są w tabeli 4.41. Zmiana miejsca adsorpcji kationu nie wpływa znacząco na opis pierwszego wzbudzenia elektronowego, które w dalszym ciągu odnosi się do przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ zachodzącego w obrębie barwnika. Natomiast, we wzbudzeniach do wyższych stanów elektronowych pojawia się duża liczba procesów przeniesienia ładunku z półprzewodnika do fotouczulacza (rCT). Wybór powierzchni dla chemisorpcji cyjanidyny nie wpływa zatem w sposób jakościowy na główne pasmo absorpcyjne kompleksu. Jednakże może przyczyniać się do zmiany funkcji falowej poszczególnych stanów elektronowych układu.

Tabela 4.41. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu kationu cyjanidyny zaadsorbowanej na sposób chemiczny na płaszczyznę (1 0 1) klastra anatazu w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skróty rCT i CT oznaczają kolejno przejścia elektronu z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

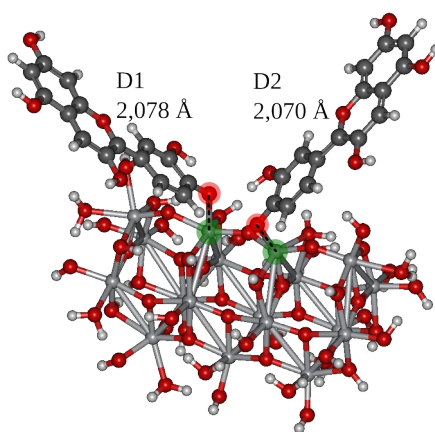
Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69865	482	1,0884	$3,20 \cdot 10^{-9}$
S2	H-22 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,10065	397	0,0198	$1,19 \cdot 10^{-7}$
	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,63198			
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,24047			
S3	H-8 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,69660	368	0,0631	$3,23 \cdot 10^{-8}$
S12	H-23 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,11270	317	0,0108	$1,40 \cdot 10^{-7}$
	H-22 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,36377			
	H-21 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,24002			
	H-13 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,10507			
	H-12 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,14889			
	H-7 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,15727			
	H → L+5 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,30664			
	H → L+10 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,16349			
H → L+11 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,14775				

4.6.2. Wpływ oddziaływania między kationami cyjanidyny na właściwości kompleksu

Dotychczas omawiane przypadki związane są z modelem, w którym do fragmentu kryształu TiO_2 przyłącza się tylko jeden kation barwnika. W rzeczywistości, według pracy O'Regana i Durranta [431] na nanocząstce półprzewodnika o średnicy około 18 nm może być zaadsorbowanych nawet sześćset cząsteczek fotouczulacza. Zatem oddziaływanie pomiędzy molekułami barwnika może mieć istotny wpływ na procesy zachodzące w fotoanodzie. W celu zbadania wspomianej zależności przygotowano układ dwóch płaskich kationów cyjanidyny zaadsorbowanych na płaszczyźnie (0 0 1) klastra anatazu.

4.6.2.1. Struktura kompleksu

Kompleks dwóch kationów cyjanidyny z klastrem anatazu w fazie gazowej przedstawiono na rysunku 4.52. Odpychanie się chmur elektronowych poszczególnych fotouczulaczy powoduje odchylenie się zaadsorbowanych kationów od siebie. Długości wiązań obydwu kationów są różnią się między sobą jedynie o 0,008 Å, wskazując na takie samo oddziaływanie pomiędzy nimi a klastrem anatazu. Ponadto wartości te są krótsze kolejno o 0,136 i 0,144 Å od wiązania cyjanidyna-anataz w kompleksie z pojedynczym kationem. Wyniki te mogą wskazywać na poprawę oddziaływania pomiędzy półprzewodnikiem a fotouczulaczem na skutek gromadzenia się tego ostatniego na powierzchni kryształu TiO_2 .



cyjanidyna-anataz-cyjanidyna (D1: 2,078 Å, D2: 2,070 Å)

Rys. 4.52. Kompleks dwóch kationów cyjanidyny zaadsorbowanych na płaszczyźnie (0 0 1) anatazu poprzez wiązanie jednokleszczowe. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika tworzące połączenie. W nawiasie podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami. Skrót D1 i D2 odnoszą się kolejno do pierwszego i drugiego kationu obecnego w kompleksie.

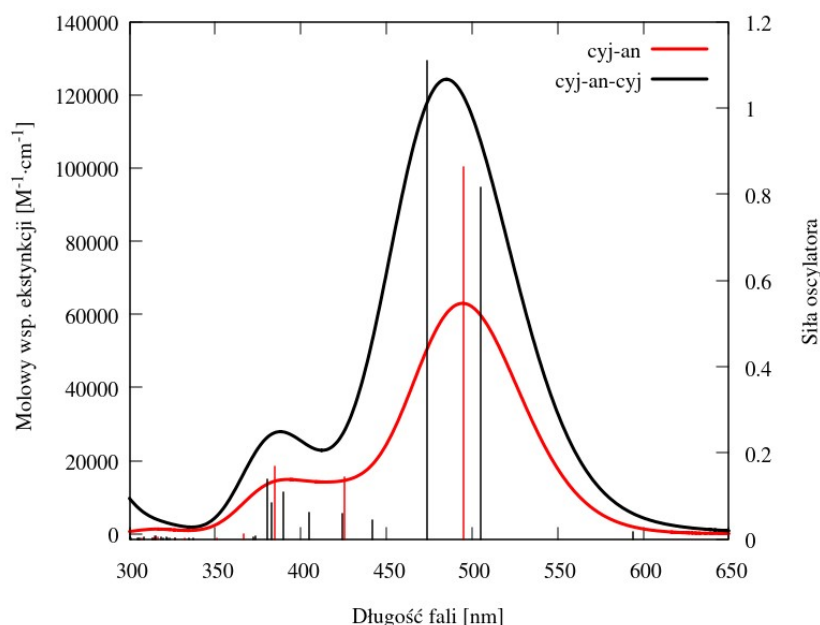
4.6.2.2. Właściwości energetyczne orbitali frontalnych

Wartości energii orbitalnych orbitali frontalnych modelowanego układu zestawiono na rys. 4.50 (etykieta cyj-an-cyj). Na skutek przyłączenia drugiego kationu cyjanidyny wszystkie energie orbitalne ulegają obniżeniu. Poziomy kationów barwnika nie ulegają degeneracji, a ustawiają się naprzemiennie w przerwie energetycznej klastra TiO_2 . Prawdopodobnie na skutek uwzględniania kolejnych kationów cyjanidyny w układzie będą tworzyły się *quasi*-pasma energetyczne podobne do pasm obecnych w półprzewodniku [4]. Należy zatem postawić pytanie, czy na skutek

zagęszczania się poziomów elektronowych barwnika nie dochodzi do nakładania się ich z pasmami półprzewodnika. Powstała w ten sposób, hipotetyczna struktura elektronowa kompleksu prawdopodobnie ujawniłaby bardziej złożone procesy, mogące zachodzić w rzeczywistym ogniwie barwnikowym.

4.6.2.3. Widmo absorpcyjne

Rys. 4.53 przedstawia widmo absorpcyjne omawianego układu. Na skutek dołączenia drugiego kationu fotouczulacza intensywność wszystkich pasm absorpcyjnych kompleksu wzrasta. Można zatem przypuszczać, iż oddziaływanie pomiędzy kationami fotouczulacza prowadzi do synergii w absorpcji światła.



Rys. 4.53. Widma absorpcyjne kompleksów jednego (cyj-an – linia czerwona) oraz dwóch kationów cyjanidyny (cyj-an-cyj – linia czarna) zaadsorbowanych na płaszczyźnie (0 0 1) klastra anatazu.

Tabela 4.42 daje wgląd w kompozycję funkcji falowych poszczególnych stanów elektronowych. Przejścia elektronowe z zakresu 400 – 600 nm odnoszą się wyłącznie do transferu ładunku zachodzącego w obrębie fotouczulaczy. Jednakże, w porównaniu z kompleksem zawierającym tylko jeden kation cyjanidyny, uwzględnienie kolejnego jonu barwnika przyczynia się do częstszego występowania procesów przeniesienia elektronu pomiędzy fotouczulaczem a półprzewodnikiem (CT) oraz wzrostu ich intensywności. Powyższe obserwacje dowodzą, iż

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

oddziaływanie pomiędzy sąsiednimi kationami fotouczulacza odgrywa istotną rolę w poprawnym działaniu ogniwa. Nagromadzenie się barwnika może powodować wystąpienie pożądanych przejść elektronowych we wzbudzeniach o stosunkowo niskich wartościach energii.

Tabela 4.42. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu dwóch kationów cyjanidyny zaadsorbowanych na płaszczyźnie (0 0 1) klastra anatazu na sposób chemiczny w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. $D1$, $D2$ i TiO_2 oznaczają kolejno do pierwszego i drugiego kationu oraz klastra anatazu tworzących kompleks.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$ (D2 → D1)	0,70463	594	0,0179	$2,96 \cdot 10^{-7}$
S2	H-3 → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$ (D2)	-0,10676	505	0,8167	$4,68 \cdot 10^{-9}$
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$ (D1)	-0,26777			
	H → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$ (D2)	0,64265			
S3	H-4 → L $\pi \rightarrow \pi^*$ (D1)	0,13035	474	1,1091	$3,03 \cdot 10^{-9}$
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$ (D1)	0,63427			
	H → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$ (D2)	0,25564			
S4	H-2 → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$ (D2)	0,14548	442	0,0453	$6,46 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$ (D1 → D2)	0,68817			
S5	H-2 → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$ (D2)	0,67521	424	0,0605	$4,46 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$ (D1 → D2)	-0,14814			
S7	H-4 → L $\pi \rightarrow \pi^*$ (D1)	0,66546	405	0,0630	$3,91 \cdot 10^{-8}$
	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$ (D2 → D1)	0,13253			
	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$ (D1)	-0,12230			
S8	H-3 → L+1 $\pi \rightarrow \pi^*$ (D2)	0,56437	390	0,1084	$2,10 \cdot 10^{-8}$
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (D2 → TiO_2)	0,18202			
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (D2 → TiO_2)	-0,29048			
	H → L+6 $\pi \rightarrow d$ (D2 → TiO_2)	-0,12921			

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

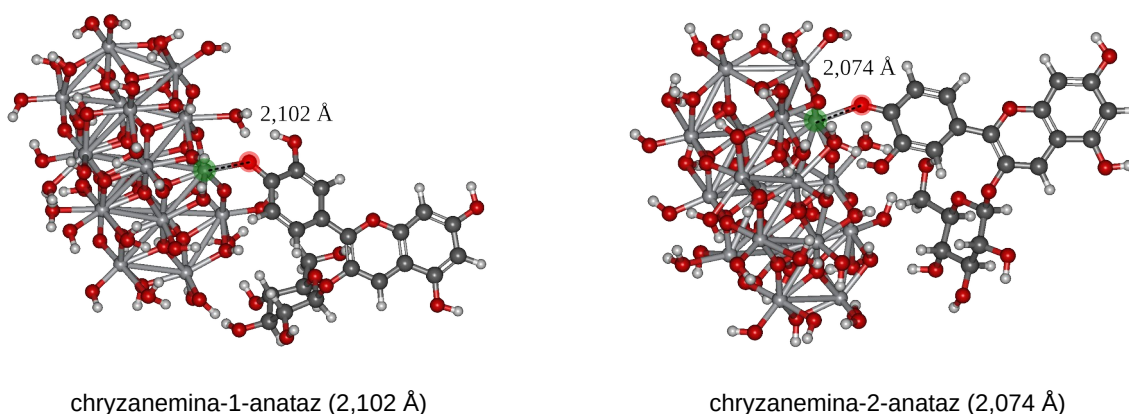
S9	H-7 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$ (D1)	-0,16610	383	0,0833	$2,64 \cdot 10^{-8}$
	H-3 → L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$ (D2)	0,35149			
	H → L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$ (D2)	0,10186			
	H → L+2	$\pi \rightarrow d$ (D2 → TiO ₂)	-0,14777			
	H → L+3	$\pi \rightarrow d$ (D2 → TiO ₂)	0,46035			
	H → L+6	$\pi \rightarrow d$ (D2 → TiO ₂)	0,24846			
S10	H-7 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$ (D1)	0,66072	380	0,1383	$1,57 \cdot 10^{-8}$
	H-6 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (TiO ₂ → D1)	0,10395			
	H-3 → L+1	$\pi \rightarrow \pi^*$ (D2)	0,10472			
	H → L+3	$\pi \rightarrow d$ (D2 → TiO ₂)	0,10283			

4.6.3. Uwzględnienie grupy cukrowej – kompleks chryzantemina-anataz

W przyrodzie antocyjanidyny łączą się zazwyczaj z cząsteczkami cukrów. Powstałe w ten sposób antocyjaniny są bardziej stabilne chemicznie. W niniejszym podrozdziale zaprezentowano wyniki badań nad wpływem obecności grupy cukrowej na zdolności absorpcyjne kompleksu. Obliczenia przeprowadzono dla chryzanteminy (cyjanidyno-3-O-glukozyd – rys. 1.7, str. 35) zaadsorbowanej na powierzchni (0 0 1) klastra anatazu w fazie gazowej.

4.6.3.1 Struktury kompleksów

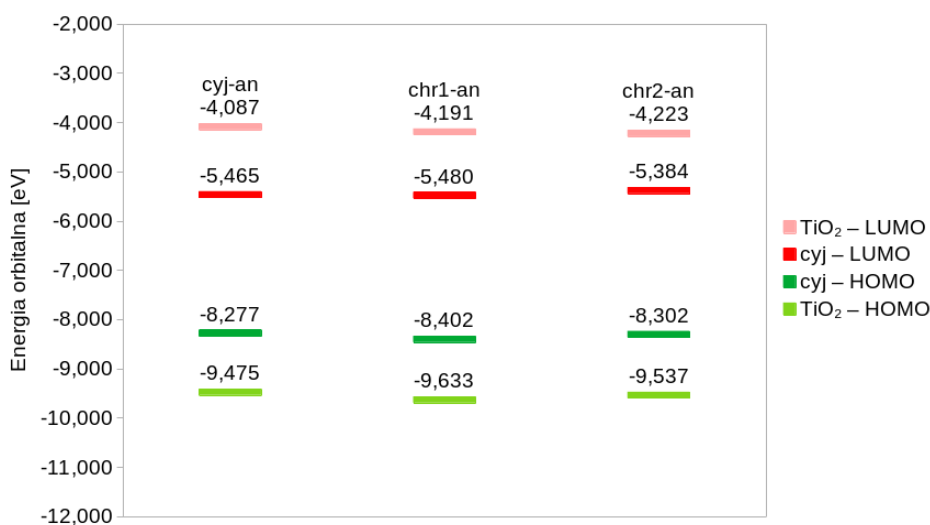
W trakcie optymalizacji geometrii chryzanteminy znaleziono dwa konformery różniące się położeniem grupy cukrowej względem struktury cyjanidyny. Oznaczono je jako chryzantemina-1 oraz chryzantemina-2. Oba konformery wzięto pod uwagę w ramach modelowania kompleksu barwnik-półprzewodnik. Uzyskane układy przedstawiono na rys. 4.54. Niewielka różnica w długościach wiązań między kationami chryzanteminy a klastrem TiO₂ wynika najprawdopodobniej z efektów sterycznych. Ich wartości są porównywalne z długością wiązania tworzącego się na skutek chemisorpcji w kompleksie cyjanidyna-anataz. Można założyć, iż obecność grupy cukrowej w kationie flawyliowym nie wpływa w istotny sposób na oddziaływanie między barwnikiem a półprzewodnikiem.



Rys. 4.54. Kationy flawyliowe chryzanteminy-1 i chryzanteminy-2 zaadsorbowane na płaszczyźnie (0 0 1) klastra anatazu w fazie gazowej. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika tworzące połączenie. W nawiasach podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami.

4.6.3.2. Właściwości energetyczne orbitali frontalnych

Rys. 4.55 ilustruje wartości energii orbitalnych orbitali frontalnych badanych kompleksów (dla porównania zamieszczono wyniki układu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym). Zauważalny jest niewielki wpływ grupy cukrowej na rozmieszczenie poziomów energetycznych modelowanych układów. Można przypuszczać, iż w ramach symulacji kompleksów nie ma potrzeby wprowadzać grupy cukrowej do kationu barwnika, a uzyskane rezultaty dla kationów antocyjanidyn oraz pochodzących od nich antocyjanin będą konsyistentne.

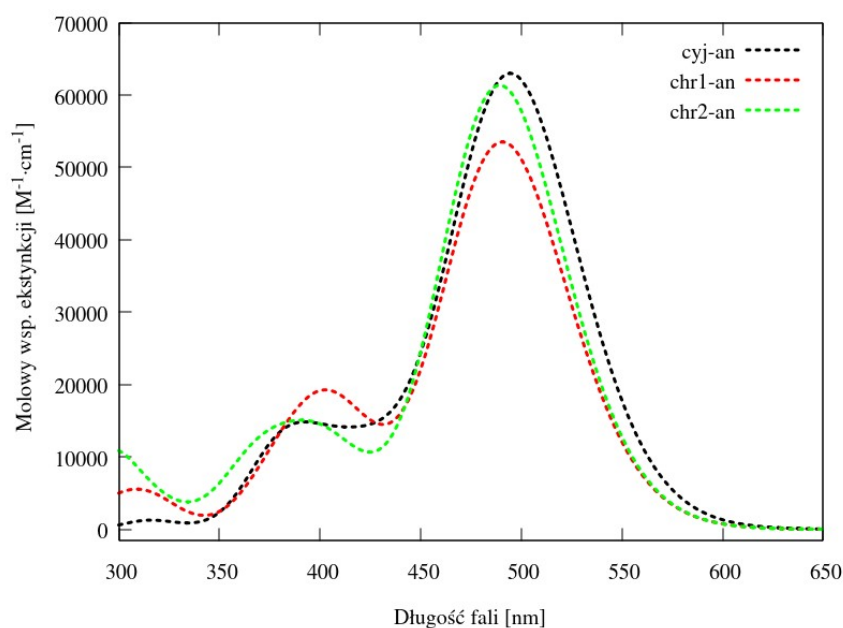


Rys. 4.55. Energie orbitalne orbitali frontalnych kompleksów cyjanidyna-anataz (etykieta *cyj-an*), chryzantemina-1-anataz (*chr1-an*) oraz chryzantemina-2-anataz (*chr2-an*) w fazie gazowej. Oznaczenia TiO₂ i cyj odnoszą się kolejno do orbitali kompleksu zlokalizowanych na części klastra anatazu i kationu cyjanidyny bądź chryzanteminy.

4.6.3.3. Widma absorpcyjne

Widma absorpcyjne badanych kompleksów zamieszczono na rys. 4.56. Obecność grupy cukrowej w kationie flawyliowym przyczynia się do niewielkich zmian w kształcie poszczególnych pasm absorpcyjnych. W zależności od konformacji kationu chryzanteminy sygnały te ulegają wzmocnieniu lub wygaszeniu. Natomiast ich położenie nie pozostaje niezaburzone. Wpływ grupy cukrowej na właściwości fotochemiczne modelowanych układów jest najbardziej widoczny w kompozycji funkcji falowych opisujących poszczególne wzbudzenia elektronowe (tabele 4.43 i 4.44). W przypadku kompleksu chryzanteminy-1 transfer ładunku z barwnika do półprzewodnika (CT) może nastąpić jedynie na skutek absorpcji światła o długości fali 318 nm. Siła oscylatora tego wzbudzenia jest znacznie większa od wartości podobnego procesu zachodzącego dla kompleksu cyjanidyny. Pozostałe wzbudzenia odnoszą się do przejść elektronowych zachodzących w obrębie fotouczulacza. Natomiast w przypadku układu chryzanteminy-2 pojawia się duża liczba niepożądanych procesów przeniesienia elektronu z klastra anatazu do kationu barwnika (rCT). Obecność grupy cukrowej w kationie flawyliowym ma zatem zauważalny wpływ na widmo absorpcyjne kompleksu. Jednakże kierunek przeniesienia elektronu zależy od konformacji fotouczulacza, co może czynić ten proces trudnym do kontrolowania.

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz



Rys. 4.56. Widma absorpcyjne kompleksów z wiązaniem chemicznym cyjanidyna-anataz (cyj-an – linia czarna), chryzanimina-1-anataz (chr1-an – linia czerwona) oraz chryzanimina-2-anataz (chr2-an – linia zielona).

Tabela 4.43. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu chryzantemina-1-anataz w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT i CT oznaczają kolejno przejścia elektronu z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-4 \rightarrow L $\sigma, \pi, n \rightarrow \pi^*$	0,10659	491	0,7366	$4,90 \cdot 10^{-9}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69410			
S3	H-3 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,52345	409	0,1855	$1,35 \cdot 10^{-8}$
	H-2 \rightarrow L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$	0,45268			
S4	H-3 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,45753	403	0,0354	$6,89 \cdot 10^{-8}$
	H-2 \rightarrow L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$	0,52981			
S5	H-5 \rightarrow L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$	-0,21676	380	0,1006	$2,15 \cdot 10^{-8}$
	H-4 \rightarrow L $\sigma, \pi, n \rightarrow \pi^*$	0,65186			
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,10876			

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

S14	H-20 → L	$\pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,28391	318	0,0384	$3,94 \cdot 10^{-8}$
	H-18 → L	$\pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,17939			
	H-17 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,16661			
	H → L+2	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,15687			
	H → L+3	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13157			
	H → L+5	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,19546			
	H → L+6	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,21328			
	H → L+8	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,10296			
	H → L+9	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,37562			
	H → L+10	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,18659			

Tabela 4.44. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu chryzantemina-2-anataz w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skróty rCT i CT oznaczają kolejno przejścia elektronu z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69508	489	0,85	$4,24 \cdot 10^{-9}$
S2	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,67031			
	H-1 → L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$	0,18327			
S5	H-6 → L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,15684	371	0,13	$1,55 \cdot 10^{-8}$
	H-5 → L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,12683			
	H-4 → L $\pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,27243			
	H-3 → L $\sigma, \pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,57027			
	H-1 → L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$	0,10123			
	H → L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,13382			
S8	H-15 → L $\sigma, \pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,13548	343	0,02	$9,54 \cdot 10^{-8}$
	H-14 → L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,18131			
	H-10 → L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,18532			
	H-6 → L $\sigma, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,23966			
	H-4 → L $\pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,45113			
	H-3 → L $\sigma, \pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,27695			

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

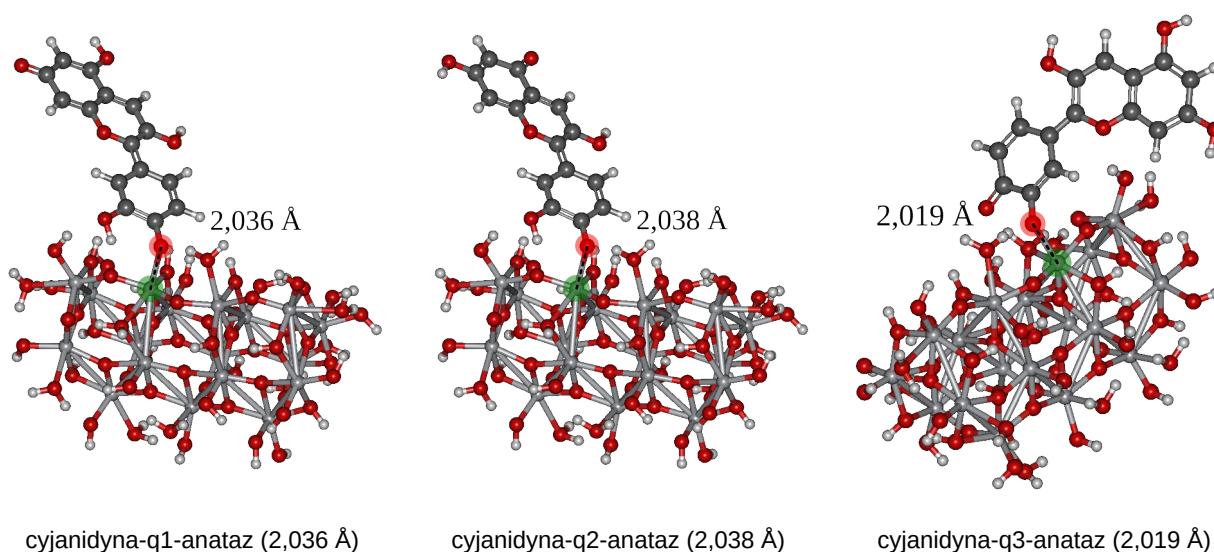
S17	H-23 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,13055	314	0,04	$4,15 \cdot 10^{-8}$
	H-22 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,12992			
	H-19 → L	$\sigma, \pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,22620			
	H-17 → L	$\pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,24958			
	H-16 → L	$\pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,20451			
	H-15 → L	$\sigma, \pi, n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,11506			
	H-7 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,25634			
	H → L+7	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11519			
	H → L+11	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,13987			
	H → L+13	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,18413			
	H → L+14	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,27039			
	H → L+15	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,14942			

4.6.4. Kompleksy zasady chinoidowej z klastrem anatazu

W na skutek adsorpcji kationu antocyjanidyny na powierzchnię półprzewodnika dochodzi zwykle do jego przemiany w zasadę chinoidową (rys. 1.8, str. 36) [256]. Tymczasem, w dotychczas prezentowanych wynikach uwzględniano jedynie kompleksy z barwnikami w formie kationu flawyliowego. W niniejszym podrozdziale, w celu uwzględnienia wpływu zmiany formy antocyjanidyn na właściwości spektroskopowe kompleksu barwnik-półprzewodnik, przedstawiono rezultaty modelowania układów powstałych na skutek chemisorpcji zasad chinoidowych cyjanidyny na płaszczyźnie (0 0 1) klastra anatazu. W ramach obliczeń rozważono deprotonację grup hydroksylowych kationu flawyliowego podstawionych w pozycjach C7, C5 i C4' (rys. 4.1, str. 67), otrzymując struktury oznaczone kolejno jako cyjanidyna-q1, cyjanidyna-q2 i cyjanidyna-q3.

4.6.4.1 Struktury kompleksów

Rozważane kompleksy zaprezentowane są na rysunku 4.57. Wiązania pomiędzy zasadami barwników a klastrem anatazu są niewiele krótsze niż w przypadku kationu. Jest to zauważalne przede wszystkim dla cyjanidyny-q3. Może to wynikać z przyłączenia tej cząsteczki do klastra TiO_2 poprzez grupę hydroksylową podstawioną w pozycji C3' (rys. 4.1, str. 67).

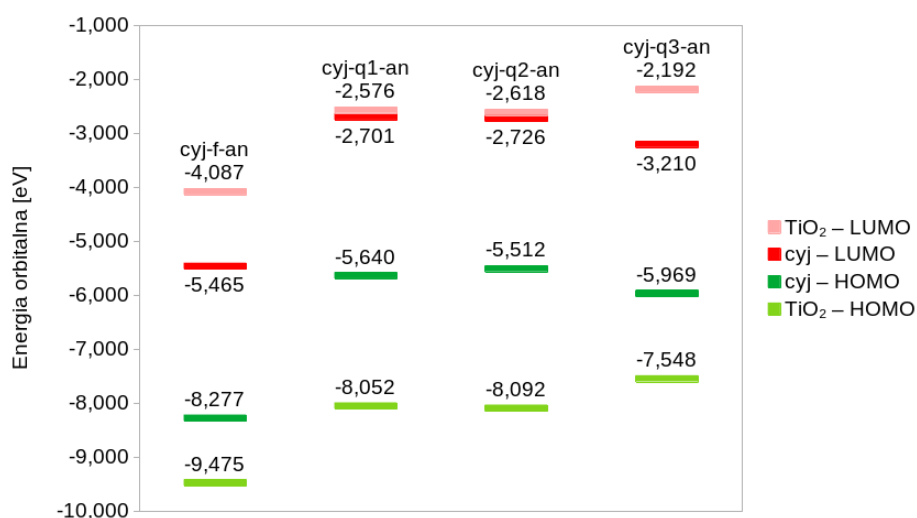


Rys. 4.57. Kompleksy cyjanidyny w formie zasady chinoidowej powstałe na skutek chemisorpcji na płaszczyźnie (0 0 1) klastra anatazu w fazie gazowej. Obszarami czerwonym i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atom tlenu barwnika tworzące połączenie. W nawiasach podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami.

4.6.4.2. Właściwości energetyczne orbitali frontalnych

Rys. 4.58 przedstawia wartości energii orbitalnych orbitali frontalnych omawianych układów. Widoczne jest, iż kompleksy zasad chinoidowych z krysztalem półprzewodnika mają wyższe energie orbitalne niż w przypadku kationu flawyliowego. Dla cyjanidyny-q1 oraz cyjanidyny-q2 energie orbitalne nieobsadzonych orbitali kompleksów, stanowiących odpowiedniki orbitali LUMO ich poszczególnych składników (barwnika i klastra TiO_2), leżą bardzo blisko siebie. Natomiast rozkład wartości energii orbitalnych w kompleksie cyjanidyny-q3 jest zbliżone do układu z kationem flawyliowym. Uwzględnienie innej formy cyjanidyny w kompleksie może więc znacząco zmienić właściwości absorpcyjne układu.

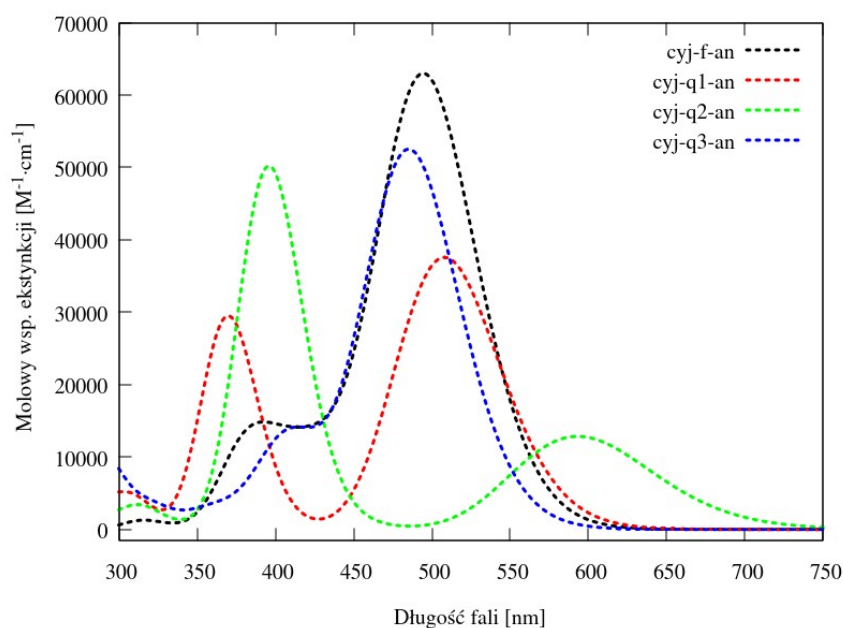
4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz



Rys. 4.58. Energje orbitalne orbitali frontalnych kompleksów różnych form cyjanidyny z klastrem anatazu. Oznaczenia TiO₂ i cyj odnoszą się kolejno do orbitali kompleksu zlokalizowanych na części klastra anatazu i cyjanidyny. Etykiety cyj-f-an, cyj-q1-an, cyj-q2-an i cyj-q3-an odnoszą się kolejno do kompleksów kationu cyjanidyny, cyjanidyny-q1, cyjanidyny-q2 oraz cyjanidyny-q3.

4.6.4.3. Widma absorpcyjne

Rys. 4.59 prezentuje widma badanych kompleksów cyjanidyny-q1, cyjanidyny-q2 oraz cyjanidyny-q3. W każdym przypadku w zakresie światła widzialnego oraz bliskiego ultrafioletu obecne są trzy pasma absorpcyjne. Różnice w ich intensywnościach oraz położeniu świadczą o istotnym wpływie miejsca deprotonacji kationu flawyliowego cyjanidyny (rys. 1.8, str. 36) na właściwości absorpcyjne powstałej zasady chinoidowej oraz jej kompleksu z klastrem TiO₂. Warto tu również zaznaczyć, iż zachowanie się układów cyjanidyny-q1 i cyjanidyny-q2 wyraźnie odbiega od wcześniej prezentowanych przypadków, podczas gdy widmo absorpcyjne kompleksu cyjanidyny-q3 jest bardzo podobne do przypadku kationu flawyliowego (rys. 4.26, str. 120).



Rys. 4.59. Widma absorpcyjne kompleksów z wiązaniem chemicznym kation cyjanidyny-anataz (cyj-f-an – linia czarna), cyjanidyna-q1-anataz (cyj-q1-an – linia czerwona), cyjanidyna-q2-anataz (cyj-q2-an – linia zielona) oraz cyjanidyna-q3-anataz (cyj-q3-an – linia niebieska).

Kompozycje funkcji falowych poszczególnych stanów elektronowych kompleksów są zestawione w tabelach 4.45, 4.47 i 4.48. Przypadek cyjanidyny-q1 (tabela 4.45) charakteryzuje się ogromną liczbą procesów przeniesienia ładunku z barwnika do półprzewodnika (CT). Ponadto wzbudzenia zdominowane przez pożądane przejścia elektronowe odznaczają się większymi siłami oscylatora co może wskazywać na lepsze oddziaływanie pomiędzy tym barwnikiem a klastrem TiO_2 . Cyjanidyna-q1 łatwiej oddaje elektron w porównaniu z kationem flawyliowym. Jednakże, w przypadku jej wzbudzenia do stanu elektronowego S1, pojawiają się tylko przejścia w obrębie barwnika. Należy zauważyć, iż orbital LUMO kompleksu cyjanidyny-q1 zawiera w swej strukturze jeden wyraźny orbital d, zlokalizowany na atomie Ti połączonego z fotouczulaczem (tabela 4.46). Powstaje pytanie, czy taki orbital umożliwia iniekcję elektronu.

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

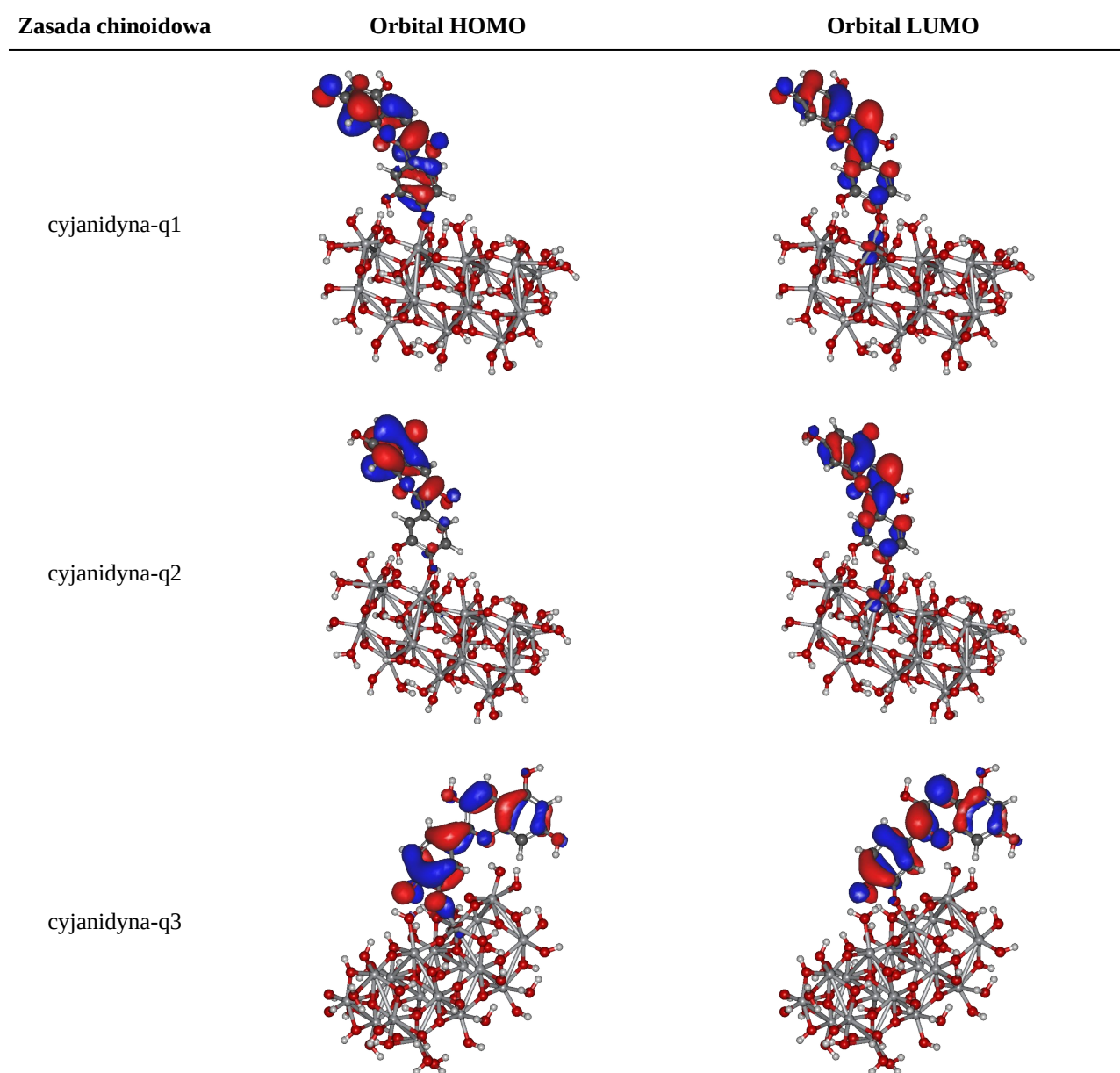
Tabela 4.45. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-q1-anataz w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. CT oznacza przejście elektronu z półprzewodnika do fotouczulacza.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-3 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,11477	508	0,5175	$7,48 \cdot 10^{-9}$
	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,10034			
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68843			
S16	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,13596	375	0,0212	$9,94 \cdot 10^{-8}$
	H \rightarrow L+10 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,19248			
	H \rightarrow L+11 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,14061			
	H \rightarrow L+12 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,16538			
	H \rightarrow L+13 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,11416			
	H \rightarrow L+14 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,52794			
	H \rightarrow L+16 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10026			
	H \rightarrow L+17 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,25304			
S17	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,19534	373	0,0411	$5,08 \cdot 10^{-8}$
	H \rightarrow L+14 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,18490			
	H \rightarrow L+15 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,36352			
	H \rightarrow L+16 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,19673			
	H \rightarrow L+17 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,40891			
	H \rightarrow L+21 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12037			
S18	H-3 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,15711	370	0,2899	$7,07 \cdot 10^{-9}$
	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,55164			
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,10893			
	H \rightarrow L+14 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,16277			
	H \rightarrow L+15 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,27060			
	H \rightarrow L+16 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,10760			
S19	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,20849	367	0,0389	$5,20 \cdot 10^{-8}$
	H \rightarrow L+14 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,15165			
	H \rightarrow L+15 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,45497			
	H \rightarrow L+16 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,41375			
	H \rightarrow L+20 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11212			

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

S54	H-4 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,48387	309	0,0408	$3,50 \cdot 10^{-8}$
	H-2 → L+6	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,10555			
	H → L+34	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,18402			
	H → L+35	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,15427			
	H → L+49	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,10462			
	H → L+50	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,27844			
	H → L+51	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,13917			
	H → L+53	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10560			

Tabela. 4.46. Orbitale frontalne w kompleksach zasad chinoidowych cyjanidyny z klastrem anatazu.



4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

Podobnymi właściwościami do cyjanidyny-q1 odznacza się cyjanidyna-q2. Widmo kompleksu (tabela 4.47) zawiera dużą liczbę przejść z barwnika do półprzewodnika (CT), zaś w jego orbitalu LUMO ponownie pojawia się jeden orbital d, zlokalizowany na atomie Ti związanym z fotouczulaczem (tabela 4.46). Ponadto przejście elektronowe pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO sugeruje, iż barwnik cyjanidyna-q2 zachowuje się jak układ typu D-A, gdzie rolę donora elektronu (D) pełnią pierścienie A i C, zaś akceptorem (A) jest pierścień B.

Tabela 4.47. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-q2-anataz w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. CT oznacza przejście elektronu z półprzewodnika do fotouczulacza.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69277	593	0,1772	$2,98 \cdot 10^{-8}$
S13	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,11465	408	0,0221	$1,13 \cdot 10^{-7}$
	H → L+6 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10670			
	H → L+7 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,14963			
	H → L+9 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,19740			
	H → L+10 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,50884			
	H → L+11 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,25797			
	H → L+13 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,21086			
	H → L+14 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,12595			
S16	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,65699	396	0,6329	$3,71 \cdot 10^{-9}$
	H → L+10 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13059			
S17	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,10327	390	0,0143	$1,59 \cdot 10^{-7}$
	H → L+10 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13815			
	H → L+12 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11442			
	H → L+13 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12470			
	H → L+14 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,61638			
	H → L+16 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10674			
	H → L+17 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13882			

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

S57	H-4 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,20311	316	0,0278	$5,37 \cdot 10^{-8}$
	H-3 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,17440			
	H → L+35	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,16156			
	H → L+39	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11731			
	H → L+48	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,26797			
	H → L+49	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,41794			
	H → L+50	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,14142			

Przypadek kompleksu cyjanidyny-q3 (tabela 4.48) jest najbliższy kompleksowi kationu flawyliowego. Jednakże wzbudzenia elektronowe obecne w widmie absorpcyjnym wciąż odnoszą się w dużej mierze do procesów przeniesienia ładunku z barwnika do półprzewodnika (CT).

Tabela 4.48. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-q3-anataz w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. CT oznacza przejście elektronu z półprzewodnika do fotouczulacza.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]	
S1	H-2 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	485	0,7222	$4,89 \cdot 10^{-9}$	
	H-1 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$				-0,11101
	H → L	$\pi \rightarrow \pi^*$				0,68503
	H ← L	$\pi \leftarrow \pi^*$				-0,11169
S2	H-2 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	410	0,1742	$1,45 \cdot 10^{-8}$	
	H-1 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$				0,67398
	H → L	$\pi \rightarrow \pi^*$				0,12977
S3	H → L+1	$\pi \rightarrow d$ (CT)	396	0,0114	$2,06 \cdot 10^{-7}$	
	H → L+2	$\pi \rightarrow d$ (CT)				0,31480
	H → L+3	$\pi \rightarrow d$ (CT)				-0,16385
	H → L+7	$\pi \rightarrow d$ (CT)				-0,10046
S6	H → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	362	0,0297	$6,62 \cdot 10^{-8}$	
	H → L+1	$\pi \rightarrow d$ (CT)				0,17865
	H → L+2	$\pi \rightarrow d$ (CT)				-0,27528
	H → L+4	$\pi \rightarrow d$ (CT)				0,15091

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

S15	H-14 → L	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,11859	323	0,0251	$6,23 \cdot 10^{-8}$
	H-13 → L	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,18547			
	H → L+10	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,11574			
	H → L+11	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,12582			
	H → L+12	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,18756			
	H → L+13	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,12560			
	H → L+19	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,38151			
	H → L+20	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,41932			

4.6.4.4. Transfer ładunku

Ze względu na mieszany charakter orbitali LUMO w kompleksach cyjanidyny-q1 i cyjanidyny-q2 (tabela 4.46) obliczono wartości czasu przeskoku nośników ładunku w celu ustalenia charakteru przejścia elektronowego zachodzącego na skutek najniższego wzbudzenia elektronowego układu. Zebrane w tabeli 4.49 wyniki świadczą, iż powstanie kompleksu D^+A^- jest prawdopodobne w przypadku wszystkich zasad chinoidowych. Wynika stąd, iż omawiane kompleksy wykazują zdolność do zapoczątkowania iniekcji elektronu już na skutek najniższego wzbudzenia elektronowego. Pozostaje jednak pytanie, czy powstałe układy D^+A^- są na tyle trwałe, aby zapewnić efektywne działanie potencjalnych ogniw barwnikowych.

Tabela 4.49. Czas trwania przeskoku nośników ładunków w układach zasady chinoidowej cyjanidyny z anatazem powstałych na skutek chemisorpcji w fazie gazowej, dla pierwszego stanu wzbudzonego. Symbole λ_e i λ_h oznaczają kolejno energie reorganizacji w wyniku przemieszczenia się e^- i h^+ , natomiast k_e i k_h odnoszą się do szybkości procesu przeskoku e^- i h^+ . Symbole τ_e i τ_h oznaczają czasy przeskoku e^- i h^+ .

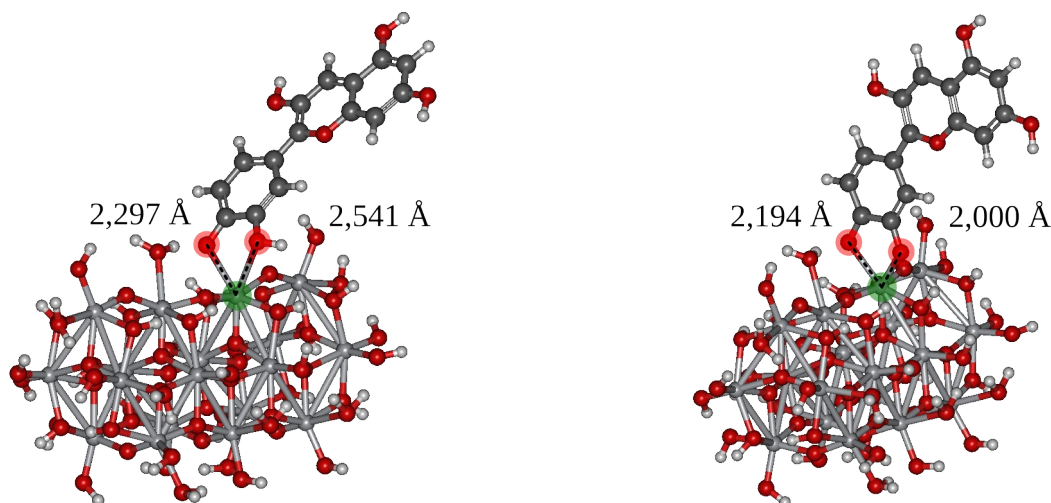
Kompleks	J_{DA} [eV]	λ_e [eV]	λ_h [eV]	k_e [ns ⁻¹]	k_h [ns ⁻¹]	τ_e [ns]	τ_h [ns]	$\tau_e - \tau_h$ [ns]
Cyjanidyna-q1	$-1,5206 \cdot 10^{-2}$	0,400	0,325	125,6	288,9	0,0080	0,0035	0,0045
Cyjanidyna-q2	$8,2952 \cdot 10^{-3}$	0,426	0,390	61,4	91,4	0,0163	0,0109	0,0053
Cyjanidyna-q3	$-1,2283 \cdot 10^{-2}$	0,446	0,371	49,7	112,4	0,0201	0,0089	0,0112

4.6.5. Wpływ chelatowania na właściwości kompleksu

W literaturze stwierdza się, iż w przypadku antocyjanidyn najlepszym typem wiązania pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem jest chelat (rys. 1.9, str. 37) [233]. W niniejszym podrozdziale badano wpływ zmiany sposobu chemisorpcji cyjanidyny na powierzchni TiO_2 na zdolności absorpcyjne kompleksu. W ramach symulacji przygotowano kompleksy cyjanidyny w formie kationu flawyliowego oraz zasady chinoidowej q3 zaadsorbowanych na płaszczyźnie (0 0 1) anatazu w fazie gazowej.

4.6.5.1 Struktury kompleksów

Badane układy przedstawiono na rys. 4.60. Długości wiązań w kompleksach poszczególnych form różnią się znacząco. W przypadku kationu flawyliowego są one stosunkowo dłuższe. Nieoczekiwany jest również fakt, iż wiązania w chelacie zasady chinoidowej mają niejednakową długość. Spodziewano się, że na skutek chemisorpcji barwnika na powierzchni klastra TiO_2 dojdzie do powstania wiązania wielocentrowego, w wyniku którego odległości pomiędzy atomami O i Ti będą identyczne. Niemniej jednak uzyskane rezultaty świadczą o lepszym oddziaływaniu pomiędzy zasadą chinoidową a klastrem anatazu, niż w przypadku układu z wiązaniem jednokleszczowym, bądź kompleksów z kationem flawyliowym.



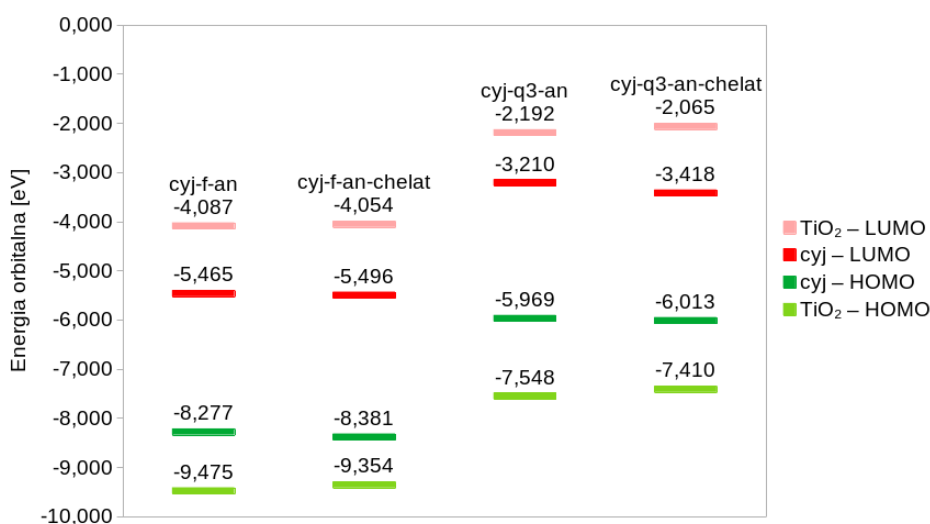
kation cyjanidyny-anataz (2,297 Å, 2,541 Å)

cyjanidyna-q3-anataz (2,194 Å, 2,000 Å)

Rys. 4.60. Badane kompleksy cyjanidyna-anataz z wiązaniem chelatowym w fazie gazowej. Obszarami czerwonymi i zielonym oznaczono kolejno atom tytanu klastra oraz atomy tlenu barwnika tworzące połączenia. W nawiasach podano odległości pomiędzy wspomnianymi atomami.

4.6.5.2. Właściwości energetyczne orbitali frontalnych

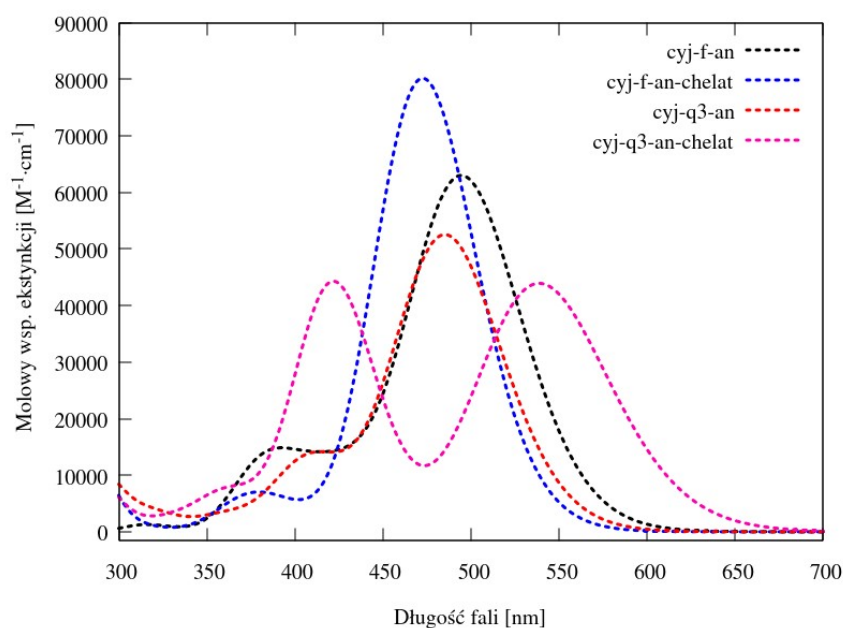
Rys. 4.61 ilustruje rozmieszczenie energii orbitalnych orbitali frontalnych omawianych kompleksów. Porównanie pokazuje, iż zmiana sposobu wiązania między barwnikiem a półprzewodnikiem nie wpływa na położenie energii orbitalnych w układzie.



Rys. 4.61. Energie orbitalne orbitali frontalnych kompleksów różnych form cyjanidyny z klastrem anatazu. TiO₂ i cyj odnoszą się kolejno do klastra anatazu i cyjanidyny. Etykiety cyj-f-an i cyj-q3-an oznaczają kompleksy kationu cyjanidyny oraz cyjanidyny-q3 zaadsorbowanych na powierzchni klastra anatazu poprzez wiązanie jednokleszczowe, natomiast cyj-f-an-chelat i cyj-q3-an-chelat odnoszą się do kompleksów kationu cyjanidyny oraz cyjanidyny-q3 związanych z klastrem anatazu poprzez chelat.

4.6.5.3. Widma absorpcyjne

Rys 4.62 pozwala na porównanie widm absorpcyjnych kompleksów z wiązaniem chelatowym i jednokleszczowym. W przeciwieństwie do wartości energii orbitalnej właściwości absorpcyjne badanych układów zmieniają się wraz ze sposobem połączenia między barwnikiem a półprzewodnikiem. Najbardziej zauważalna jest różnica pomiędzy widmami cyjanidyny w formie zasady chinoidowej. Na skutek zmiany charakteru wiązania, intensywność dwóch pierwszych pasm absorpcyjnych ulega zrównaniu. Ponadto główny sygnał widma zostaje przesunięty w kierunku podczerwieni. W przypadku kationu flawyliowego, pierwsze pasmo absorpcyjne rośnie, podczas gdy intensywność drugiego sygnału maleje. Ponadto całe widmo absorpcyjne przesuwa się w kierunku nadfioletu.



Rys. 4.62. Widma absorpcyjne dla kompleksów cyjanidyny: kationu flawyliowego powiązanego z klastrem anatazu na sposób jednokleszczowy (cyj-f-an – linia czarna) i poprzez chelat (cyj-f-an-chelat – linia niebieska); oraz zasady chinoidowej q3 powiązanej z klastrem anatazu na sposób jednokleszczowy (cyj-q3-an – linia czerwona) i poprzez chelat (cyj-q3-an-chelat – linia różowa).

Tabele 4.50 i 4.51 przedstawiają kompozycję funkcji falowych opisujących stany elektronowe modelowanych układów. Na skutek zmiany wiązania w widmie absorpcyjnym kompleksu kationu flawyliowego zanikają przejścia elektronowe z barwnika do półprzewodnika (CT), natomiast we wzbudzeniach wysokoenergetycznych (tabela 4.50) zaczynają dominować procesy o kierunku przeciwnym (rCT). Rezultaty te są konsyistentne ze zmianą długości wiązań między barwnikiem a półprzewodnikiem (podrozdział 4.6.5.1, str. 179). Wskazują one na osłabienie oddziaływania pomiędzy poszczególnymi składnikami układu. W przypadku zasady chinoidowej przeniesienie ładunku z fotouczulacza do klastra anatazu (CT) jest w dalszym ciągu możliwe (tabela 4.51). Jednakże we wzbudzeniach do wyższych stanów elektronowych również zaczynają dominować procesy przeniesienia ładunku z półprzewodnika do barwnika (rCT). Pomimo to, zasada chinoidowa odznacza się lepszymi zdolnościami fotochemicznymi w porównaniu z kationem flawyliowym.

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

Tabela 4.50. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu kationu cyjanidyny z klastrem anatazu utworzonym na drodze chelatowania w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót rCT i CT oznaczają kolejno przejścia elektronu z półprzewodnika do kationu oraz z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,12143	473	1,1054	$3,03 \cdot 10^{-9}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69407			
	H \leftarrow L $\pi \leftarrow \pi^*$	-0,10239			
S2	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,62798	393	0,0502	$4,62 \cdot 10^{-8}$
	H-1 \rightarrow L $d \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,25243			
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,12512			
S3	H-11 \rightarrow L $d \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,10988	371	0,0621	$3,32 \cdot 10^{-8}$
	H-8 \rightarrow L $d, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,53749			
	H-7 \rightarrow L $d \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,19584			
	H-6 \rightarrow L $d, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,29283			
	H-4 \rightarrow L $d \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,17083			
	H-1 \rightarrow L $d \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10671			

Tabela 4.51. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu zasady cyjanidyny- q_3 z klastrem anatazu utworzonym na drodze chelatowania w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT i rCT oznaczają kolejno przejścia elektronu z barwnika do półprzewodnika oraz z półprzewodnika do barwnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-4 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,10398	539	0,6055	$7,19 \cdot 10^{-9}$
	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,21123			
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,66782			
	H \leftarrow L $\pi \leftarrow \pi^*$	-0,10182			
S2	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,66617	422	0,6032	$4,43 \cdot 10^{-9}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,21344			

4.6. Przypadki szczególne kompleksu cyjanidyna-anataz

S3	H → L+1	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,52318	391	0,0192	$1,19 \cdot 10^{-7}$
	H → L+2	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,41694			
	H → L+4	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11016			
S4	H-4 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,19827	366	0,0263	$7,65 \cdot 10^{-8}$
	H → L+2	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13372			
	H → L+3	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,30256			
	H → L+4	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,46868			
	H → L+5	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,21897			
	H → L+6	$\pi \rightarrow d$ (CT)	0,19289			
S5	H-4 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,57837	363	0,0551	$3,58 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,29140			
	H → L+4	$\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,14503			
S6	H-15 → L	$n, \sigma \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,15451	353	0,0157	$1,19 \cdot 10^{-7}$
	H-4 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	-0,28795			
	H-1 → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	0,58673			
S11	H-24 → L	$n, \pi \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,10823	333	0,0122	$1,36 \cdot 10^{-7}$
	H-19 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,10706			
	H-15 → L	$n, \sigma \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,28738			
	H-12 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,14826			
	H-11 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,14298			
	H-8 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,15802			
	H-7 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,10315			
	H-3 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,22847			
	H-2 → L	$n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,16143			
	H → L+10	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	-0,24731			
	H → L+11	$\pi \rightarrow d, \pi^*$ (CT)	0,28632			

Podsumowując, istnieje wiele różnych zmiennych, które należy uwzględnić przy modelowaniu oddziaływania pomiędzy barwnikiem a półprzewodnikiem. Mają one przede wszystkim istotny wpływ na zachowanie się gęstości elektronowej na skutek zaburzenia układu. Najbardziej zauważalnymi czynnikami są: zmiana formy antocyjanidyny, oddziaływanie pomiędzy sąsiednimi barwnikami, sposób adsorpcji fotouczulacza na powierzchni klastra TiO_2 oraz uwzględnienie efektów rozpuszczalnikowych. Obecność dużej ilości przejść elektronu z barwnika do półprzewodnika (CT) w widmach absorpcyjnych kompleksów zasad chinoidowych wskazują na

ich przewagę nad układami kationu flawyliowego. Najważniejszym problemem badanych układów jest niedopasowanie energii orbitalnych orbitali frontalnych antocyjanidyn do pasma przewodnictwa kryształu TiO_2 . Jednakże, według wartości czasów przeskoiku ładunków, obliczonych z równania Marcusa-Husha (podrozdział 4.6.4.4., str. 178), istnieje możliwość iniekcji elektronu z formy chinoidowej barwnika do klastra anatazu na skutek najniższego wzbudzenia elektronowego. Jest to zagadnienie, które należy poddać dokładniejszej analizie. W dużej mierze problem iniekcji elektronu z barwnika do półprzewodnika może również wynikać ze zbyt krótkich czasów życia stanów wzbudzonych.

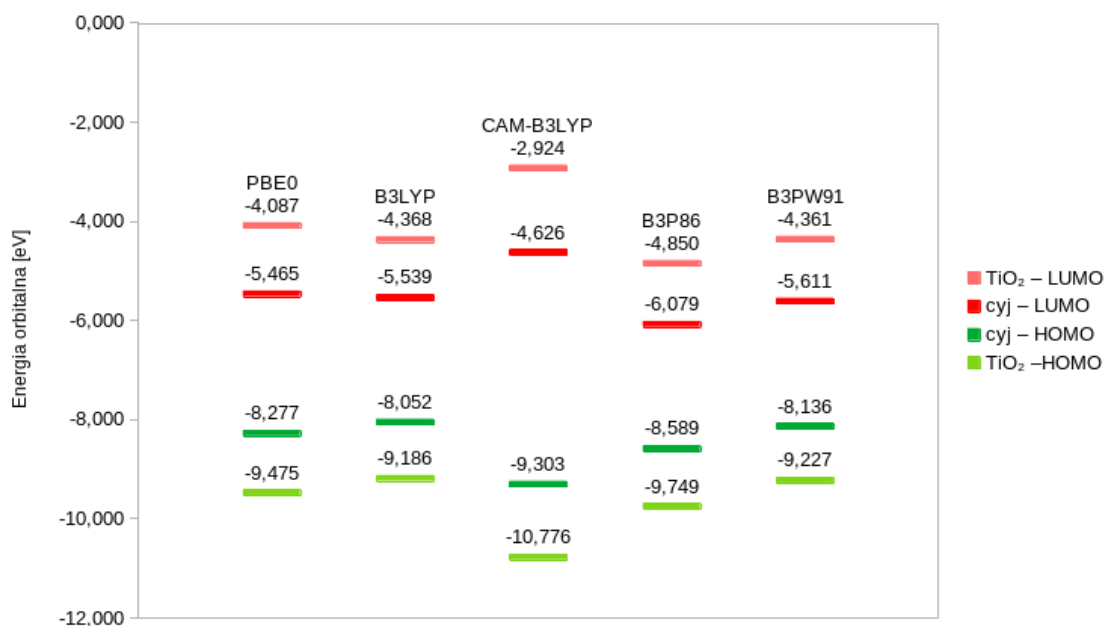
4.7. Wpływ funkcjonału korelacyjno-wymiennego na rezultaty obliczeń kwantowochemicznych

Mając na uwadze, iż poważnym problemem metod DFT i TD-DFT jest niezajomość hamiltonianu układu, zbadano wpływ innych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych niż stosowany w ramach niniejszej pracy funkcjonał PBE0 na jakościowe zachowanie się modelu. W tym celu przeprowadzono symulacje kwantowochemiczne kompleksu kationu cyjanidyny zaadsorbowanej chemicznie na płaszczyźnie (0 0 1) klastra anatazu z wykorzystaniem funkcjonałów B3LYP, CAM-B3LYP, B3P86 oraz B3PW91. We wszystkich przypadkach, z wyjątkiem B3P86, uwzględniono poprawkę dyspersyjną Grimme'a GD3. Obliczenia przeprowadzono w fazie gazowej.

4.7.1. Właściwości energetyczne orbitali frontalnych

Rys. 4.63 przedstawia rozłożenie energii orbitalnych orbitali frontalnych barwnika oraz półprzewodnika w kompleksie. We wszystkich przypadkach, niezależnie od stosowanego funkcjonału, w następstwie adsorpcji fotouczulacza, orbitale HOMO i LUMO kationu flawyliowego lokują się wewnątrz przerwy energetycznej klastra TiO_2 . Można wnioskować, iż przejście elektronowe pomiędzy orbitalami HOMO i LUMO jest niewystarczające do podtrzymywania pracy ogniwa DSSC.

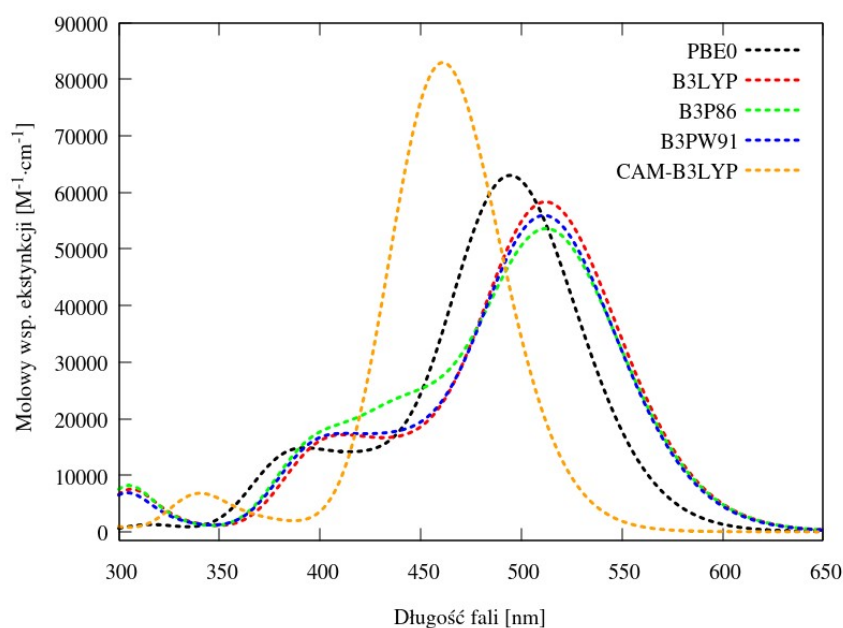
4.7. Wpływ funkcjonału korelacyjno-wymiennego na rezultaty obliczeń kwantowochemicznych



Rys. 4.63. Energie orbitalne orbitali frontalnych kompleksu cyjanidyna-anataz w fazie gazowej otrzymane przy wykorzystaniu różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych. Oznaczenia TiO₂ i cyj odnoszą się kolejno do orbitali kompleksu zlokalizowanych na części klastra anatazu i kationu cyjanidyny.

4.7.2. Widma absorpcyjne

Rys. 4.64 zestawia widma absorpcyjne uzyskane w rezultacie zastosowania różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych. Zauważalne jest duże podobieństwo pasm modelowanych za pomocą funkcjonałów PBE0, B3P86, B3LYP oraz B3PW91. W przypadku PBE0 następuje jednak niewielkie przesunięcie widma w kierunku ultrafioletu. Dla funkcjonału B3P86 następuje natomiast wzmocnienie sygnałów przy długości fali 450 nm. Krzywa uzyskana na drodze symulacji z wykorzystaniem funkcjonału CAM-B3LYP w żadnym stopniu nie pokrywa się z pozostałymi widmami.



Rys. 4.64. Widma absorpcyjne kompleksu cyjanidyna-anataz uzyskane za pomocą różnych funkcjonałów korelacyjno-wymiennych.

Tabele 4.52 – 4.55 zawierają kompozycje funkcji falowych opisujących poszczególne elektronowe stany wzbudzone biorące udział w widmach badanego kompleksu. Główną cechą wszystkich podejść teoretycznych jest nieobecność procesów przeniesienia ładunku z barwnika do półprzewodnika (CT) zachodzących na skutek najniższego wzbudzenia elektronowego. Przemawia to za wcześniej postawioną hipotezą, według której najniższe przejście elektronowe jest niewystarczające do podtrzymywania pracy ogniwa DSSC opartego na kationach antocyjanidyn. W przypadku funkcjonałów B3LYP (tabela 4.51), B3P86 (tabela 4.52) oraz B3PW91 (tabela 4.53) transfer ładunku (CT) pojawia się we wzbudzeniach charakteryzujących się stosunkowo dużą intensywnością. Jednakże procesy te zachodzą na skutek absorpcji światła ultrafioletowego. W przeciwieństwie do przypadku funkcjonału PBE0 (tabela 4.21, str. 120), dla funkcjonałów B3P86 i B3PW91 obecne we wzbudzeniu do stanu elektronowego S4 przeniesienie ładunku z kationu cyjanidyny do klastra anatazu (CT) odznaczają się największymi współczynnikami komponentu funkcji falowej. Ponadto, procesy te zlokalizowane są przy większych długościach fali oraz charakteryzują się dużymi wartościami siły oscylatora. W pozostałych przypadkach powiązanie między intensywnością pasma a dominacją przejść elektronu z barwnika do półprzewodnika (CT) przypomina zachowanie się kompleksu modelowanego za pomocą funkcjonału PBE0. Rezultaty obliczeń kwantowochemicznych przeprowadzonych przy

4.7. Wpływ funkcjonału korelacyjno-wymennego na rezultaty obliczeń kwantowochemicznych

wykorzystaniu funkcjonału CAM-B3LYP (tabela 4.54) odbiegają znacznie od pozostałych wyników. Wszystkie wzbudzenia elektronowe o sile oscylatora równej co najmniej 0,0100 wymodelowane za pomocą tego podejścia odnoszą się tylko do procesów transferu ładunku zachodzącego w obrębie fotoczułacza. Pomimo wielu rozbieżności, wszystkie funkcjonały korelacyjno-wymienne dają jednoznaczny rezultat – najniższe wzbudzenie elektronowe kompleksu kationu cyjanidyny i klastra TiO_2 nie zapewnia iniekcji ładunku z fotoczułacza do półprzewodnika. Wynika to z niedopasowania energii orbitalnych orbitali frontalnych układu.

Tabela 4.52. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu uzyskane przy zastosowaniu funkcjonału B3LYP. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT i rCT oznaczają kolejno przejścia elektronu z barwnika do półprzewodnika oraz z półprzewodnika do barwnika. TiO_2 odnosi się do przejść elektronowych zachodzących w obrębie klastra anatazu.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,15276	513	0,7944	$4,97 \cdot 10^{-9}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68337			
	H \leftarrow L $\pi \leftarrow \pi^*$	-0,10053			
S2	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68898	444	0,1579	$1,87 \cdot 10^{-8}$
S3	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,28704	409	0,0133	$1,89 \cdot 10^{-7}$
	H \rightarrow L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,60801			
	H \rightarrow L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11737			
S4	H-3 \rightarrow L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	-0,13033	401	0,1820	$1,33 \cdot 10^{-8}$
	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,59666			
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,15575			
	H \rightarrow L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,27490			
	H \rightarrow L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,10588			

4.7. Wpływ funkcjonału korelacyjno-wymennego na rezultaty obliczeń kwantowochemicznych

S41	H-21 → L	n → π* (rCT)	0,15232	308	0,0111	1,28·10 ⁻⁷
	H-20 → L	n,π → π* (rCT)	0,17507			
	H-18 → L	n → π* (rCT)	0,14897			
	H-11 → L+1	n,σ → d (CT?)	0,14969			
	H-10 → L+1	n → d (TiO ₂)	-0,10750			
	H-6 → L+1	n,σ → d (CT?)	0,38910			
	H-6 → L+2	n,σ → d (CT?)	0,11079			
	H-4 → L+1	n → d (TiO ₂)	0,16619			
	H-3 → L+1	n → d (TiO ₂)	-0,15727			
	H-1 → L+1	π → d (CT)	0,20300			
	H → L+19	π → π*,d (CT)	-0,10754			
S44	H-31 → L	n → π* (rCT)	-0,11219	305	0,0455	3,07·10 ⁻⁸
	H-22 → L	n → π* (rCT)	-0,28988			
	H-20 → L	n,π → π* (rCT)	-0,15720			
	H-19 → L	n,π → π* (rCT)	-0,16395			
	H-17 → L	n,π → π* (rCT)	-0,13712			
	H → L+16	π → d (CT)	-0,10660			
	H → L+17	π → d (CT)	-0,11976			
	H → L+19	π → π*,d (CT)	0,41873			
	H → L+20	π → π*,d (CT)	-0,12867			
S46	H-22 → L	n → π* (rCT)	0,56567	304	0,0158	8,79·10 ⁻⁸
	H-21 → L	n → π* (rCT)	-0,10087			
	H → L+19	π → π*,d (CT)	0,27537			

4.7. Wpływ funkcjonału korelacyjno-wymiennego na rezultaty obliczeń kwantowochemicznych

Tabela 4.53. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu uzyskane przy zastosowaniu funkcjonału B3P86. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skróty CT i rCT oznaczają kolejno przejścia elektronu z barwnika do półprzewodnika oraz z półprzewodnika do barwnika. TiO_2 odnosi się do przejść elektronowych zachodzących w obrębie klastra anatazu.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,15474	514	0,7229	$5,48 \cdot 10^{-9}$
	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,14403			
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,67451			
S2	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68288	444	0,2718	$1,09 \cdot 10^{-8}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,15021			
S3	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,61427	400	0,1422	$1,69 \cdot 10^{-8}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,11795			
	H \rightarrow L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,20402			
	H \rightarrow L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,19514			
S4	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	-0,27418	392	0,0631	$3,66 \cdot 10^{-8}$
	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,10276			
	H \rightarrow L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,41237			
	H \rightarrow L+2 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,46740			
S37	H-18 \rightarrow L $n \rightarrow \pi^*$ (rCT)	0,27235	307	0,0123	$1,15 \cdot 10^{-7}$
	H \rightarrow L+15 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,18103			
	H \rightarrow L+16 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,36618			
	H \rightarrow L+17 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,15709			
	H \rightarrow L+18 $\pi \rightarrow \pi^*, d$ (CT)	-0,20669			
	H \rightarrow L+20 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,17392			
	H \rightarrow L+21 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,12422			
	H \rightarrow L+22 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,25174			

4.7. Wpływ funkcjonu korelacyjno-wyminnego na rezultaty obliczeń kwantowochemicznych

S39	H-23 → L	n → π* (rCT)	0,11278	306	0,0102	1,37·10 ⁻⁷
	H-22 → L	n → π* (rCT)	0,41747			
	H-21 → L	n → π* (rCT)	0,25795			
	H-19 → L	n,π → π* (rCT)	0,14627			
	H-17 → L	n,π → π* (rCT)	0,27934			
	H → L+15	π → d (CT)	-0,10275			
	H → L+16	π → d (CT)	0,10250			
	H → L+19	π → π*,d (CT)	-0,23434			
S41	H-23 → L	n → π* (rCT)	0,10772	305	0,0382	3,65·10 ⁻⁸
	H-22 → L	n → π* (rCT)	0,13058			
	H-20 → L	n,π → π* (rCT)	-0,15048			
	H-19 → L	n,π → π* (rCT)	0,21882			
	H-5 → L+1	n → d (TiO ₂)	0,12620			
	H-5 → L+2	n → d (TiO ₂)	-0,10336			
	H-4 → L+1	n → d (TiO ₂)	0,24019			
	H-4 → L+3	n → d (TiO ₂)	-0,10183			
	H-3 → L+1	n → d (TiO ₂)	-0,22325			
	H → L+15	π → d (CT)	-0,12308			
	H → L+16	π → d (CT)	0,17536			
	H → L+17	π → d (CT)	0,11227			
	H → L+18	π → π*,d (CT)	0,22879			
	H → L+19	π → π*,d (CT)	0,15499			
	H → L+22	π → d (CT)	0,13510			
S42	H-20 → L	n,π → π* (rCT)	-0,14633	304	0,0134	1,03·10 ⁻⁷
	H-5 → L+1	n → d (TiO ₂)	-0,11111			
	H-5 → L+2	n → d (TiO ₂)	0,10472			
	H-4 → L+1	n → d (TiO ₂)	-0,19442			
	H-4 → L+2	n → d (TiO ₂)	0,11043			
	H-3 → L+1	n → d (TiO ₂)	0,18267			
	H-2 → L+1	π → d (CT)	0,10562			
	H-1 → L+1	π → d (CT)	-0,20666			
	H-1 → L+2	π → d (CT)	0,18054			
	H → L+17	π → d (CT)	0,10396			
	H → L+18	π → π*,d (CT)	0,21810			
	H → L+19	π → π*,d (CT)	0,30932			

4.7. Wpływ funkcjonału korelacyjno-wymiennego na rezultaty obliczeń kwantowochemicznych

S45	H-20 → L	n,π → π* (rCT)	-0,10116	302	0,0189	7,25·10 ⁻⁸
	H-4 → L+2	n → d (TiO ₂)	-0,10616			
	H-4 → L+3	n → d (TiO ₂)	0,15902			
	H-3 → L+1	n → d (TiO ₂)	0,26207			
	H-3 → L+2	n → d (TiO ₂)	0,14844			
	H-2 → L+2	π → d (CT)	0,15791			
	H-1 → L+1	π → d (CT)	0,36219			
	H-1 → L+2	π → d (CT)	-0,30329			
	H → L+17	π → d (CT)	0,13269			

Tabela 4.54. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu uzyskane przy zastosowaniu funkcjonału B3PW91. Symbol *c* oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, *f* siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. *H* i *L* odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót *CT* i *rCT* oznaczają kolejno przejścia elektronu z barwnika do półprzewodnika oraz z półprzewodnika do barwnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	<i>c</i>	λ [nm]	<i>f</i>	τ_{ES} [s]	
S1	H-3 → L	π → π*	512	0,7614	5,17·10 ⁻⁹	
	H → L	π → π*				0,68267
S2	H-1 → L	π → π*	442	0,1789	1,64·10 ⁻⁸	
	H → L	π → π*				-0,10774
S3	H-3 → L	π → π*	401	0,1241	1,95·10 ⁻⁸	
	H → L	π → π*				-0,10649
	H → L+1	π → d (CT)				-0,31276
S4	H-3 → L	π → π*	394	0,0753	3,10·10 ⁻⁸	
	H → L	π → π*				-0,11201
	H → L+1	π → d (CT)				0,56623
	H → L+2	π → d (CT)				-0,20523
S39	H → L+14	π → d (CT)	305	0,0113	1,23·10 ⁻⁷	
	H → L+16	π → π*,d (CT)				0,43251
	H → L+17	π → d (CT)				0,13827
	H → L+19	π → d (CT)				0,10976
	H → L+20	π → d (CT)				-0,26497
	H → L+22	π → d (CT)				0,11555

4.7. Wpływ funkcjonału korelacyjno-wymiennego na rezultaty obliczeń kwantowochemicznych

S40	H-26 → L	n → π* (rCT)	0,12131	304	0,0491	2,82·10 ⁻⁸
	H-24 → L	n → π* (rCT)	0,15570			
	H-23 → L	n → π* (rCT)	-0,12577			
	H-22 → L	n → π* (rCT)	-0,11838			
	H-20 → L	n,π → π* (rCT)	-0,19907			
	H-10 → L+1	n,σ → d (CT?)	0,10161			
	H-6 → L+1	n,σ → d (CT?)	-0,18592			
	H-1 → L+1	π → d (CT)	0,12206			
	H → L+14	π → d (CT)	0,18448			
	H → L+16	π → π*,d (CT)	0,19681			
	H → L+17	π → d (CT)	-0,23488			
	H → L+18	π → π*,d (CT)	0,29536			
	H → L+20	π → d (CT)	0,13638			

Tabela 4.55. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu uzyskane przy zastosowaniu funkcjonału CAM-B3LYP. Symbol *c* oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, *f* siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. *H* i *L* odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO.

Stan elektronowy	Wzbudzenie		<i>c</i>	λ [nm]	<i>f</i>	τ_{ES} [s]
S1	H → L	π → π*	0,69203	461	1,1438	2,79·10 ⁻⁹
S2	H-2 → L	π → π*	0,16507	374	0,0249	8,44·10 ⁻⁸
	H-1 → L	π → π*	0,67154			
S3	H-2 → L	π → π*	0,66662	340	0,0912	1,90·10 ⁻⁸
	H-1 → L	π → π*	-0,15132			

Rozdział 5

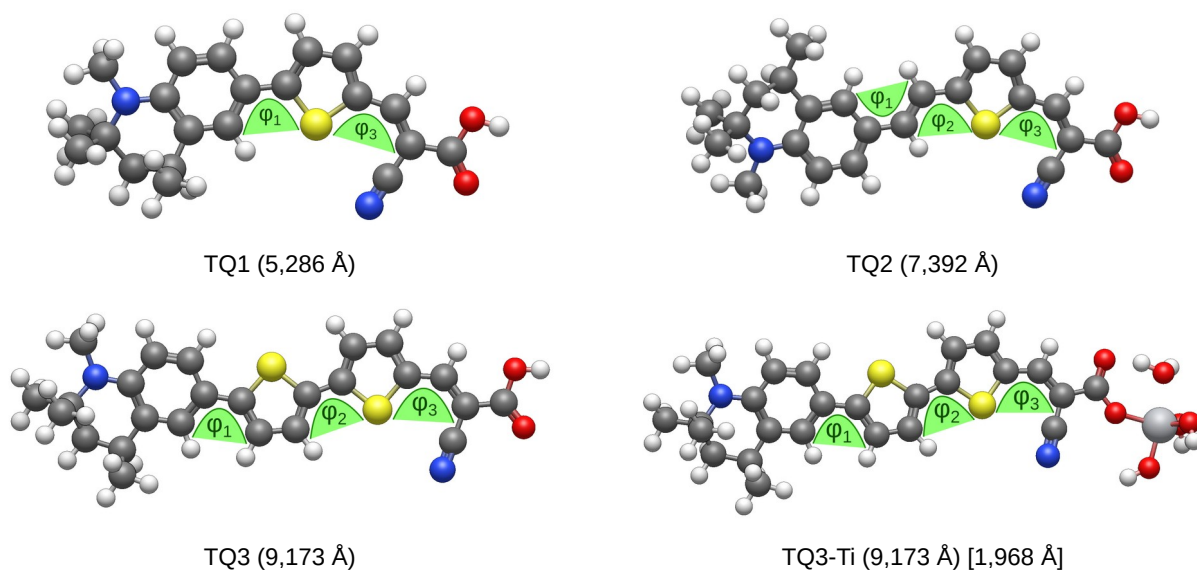
Właściwości strukturalne oraz spektroskopowe wybranych barwników tetrahydrochinolinowych

Dotychczasowe badania wskazują na niewielkie sprawności ogniw DSSC opartych na barwnikach pochodzenia naturalnego jakimi są antocyjanidyny. Stosowany model teoretyczny sugeruje, iż główną przyczyną jest niedopasowanie ich orbitali LUMO do pasma przewodnictwa kryształu TiO_2 . Jednakże prace eksperymentalne potwierdzają działanie ogniw bazujących na antocyjanidynach nawet przy zastosowaniu filtrów światła nadfioletowego (co eliminuje z ich widma absorpcyjnego wyższe przejścia elektronowe) [233]. Zatem pierwsze wzbudzenie elektronowe antocyjanidyny powinno również podtrzymywać pracę urządzenia. Niezgodności pomiędzy obserwacjami uzyskanymi na drodze eksperymentu oraz w wyniku modelowania kwantowo-chemicznego mogą wynikać z nieadekwatności przyjętego modelu. Powszechnie stosowane w dyskusjach wartości energii orbitalnych jako miary różnicy potencjałów pomiędzy stanami wzbudzonymi barwników a pasmem przewodnictwa półprzewodnika oparte jest na twierdzeniu Koopmansa [432] dotyczącego orbitali HOMO oraz jego rozszerzenia dla orbitali LUMO uzyskanych w ramach rozwiązania równań Hartree–Focka [433]. Jednak przyjęte założenia dla spełnienia powyższych twierdzeń drastycznie obniżają precyzję odtwarzania wielkości eksperymentalnych [434]. Dotyczy to w szczególności energii orbitalnych orbitali LUMO, które nie mają dobrze określonej interpretacji fizycznej, natomiast ich wartości zależą od metodologii rozwiązywania równań Hartree–Focka. Analogiczne twierdzenia (twierdzenia Janaka [435]) istnieją dla metod DFT. Niestety wartości energii orbitalnych otrzymanych w ramach DFT są wyraźnie gorsze od rezultatów Hartree–Focka [436, 437].

Pomimo rozpoznanych problemów reprezentacji poziomów elektronowych przez orbitale LUMO, są one powszechnie używane w formułowaniu opisów mechanizmów fizycznych [5]. Rozszerzenie idei indeksów reaktywności molekularnej [218, 411-415] sformułowanych oryginalnie dla formalizmu Hartree–Focka, dla formalizmu DFT niesie również ryzyko pogorszenia ich adekwatności (przydatności) dla oceny właściwości molekularnych. W szeregu pracujących ogniw DSSC [419]

wyznaczone teoretycznie energie orbitalne nie spełniają warunku $\epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{TiO}_2} < \epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{dye}}$ ($\epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{TiO}_2}$ i $\epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{dye}}$ odnoszą się kolejno do energii orbitalnych orbitali LUMO klastra TiO_2 oraz barwnika).

Mając na uwadze ograniczenia formalizmu teoretycznego, dla określenia jego wiarygodności, wykonano modelowanie dla szeregu barwników tetrahydrochinolinowych zbadanych przez zespół Chena i Hagfeldta [438]. Barwniki te posiadają dobrze zdefiniowaną strukturę D- π -A sugerowaną jako przydatną dla ogniw DSSC opartych na związkach organicznych. Wybrane połączenia składają się z takich samych grup donorowych (pochodnych tetrahydrochinoliny) i akceptorowych (kwasu 3-cyanoakrylowego). Jako mostki separacyjne zaadaptowano kolejno π -sprzężone sztywne struktury o wzrastającej długości: tiofenowa (TQ1), winylo-tiofenowa (TQ2) i tiofeno-tiofenowa (TQ3). Badane fotoczułaczki zaprezentowane są na rys. 5.1. Pomiary eksperymentalne wskazują, że nawet małe zmiany w mostkach mogą powodować wyraźne zmiany w działaniu ogniw słonecznych [438]. Wybrane połączenia posiadają fotoindukowane właściwości wewnętrznego przeniesienia ładunku (ang. *photoinduced intramolecular charge transfer*) [439].



Rys. 5.1. Struktury barwników tetrahydrochinolinowych TQ1, TQ2 i TQ3 oraz kompleksu TQ3-Ti w etanolu. W nawiasach okrągłych podano długości mostków separacyjnych fotoczułaczy. W nawiasach kwadratowych podano długość wiązania pomiędzy TQ3 a klastrem $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Zielone obszary oznaczają kąty dwuścienne zestawione w tabeli 5.1.

W ramach modelowania właściwości układu barwnik-półprzewodnik przeprowadzono symulację dla barwnika TQ3 z kompleksem $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (układ ten oznaczono skrótem TQ3-Ti). Jakkolwiek klastery $\text{Ti}(\text{OH})_4$ jest ubogą reprezentacją półprzewodnika TiO_2 , może on dostarczyć istotnych informacji o naturze wiązania Ti-O występującego w rzeczywistym układzie barwnik-kryształ TiO_2 . Cząsteczka barwnika łączy się wiązaniem jednokleszczowym (rys. 1.9, str. 37) z atomem tytanu poprzez atom tlenu karbonylowego karboksylowej grupy kotwiczącej barwnika. Dla wykonanych obliczeń DFT i TD-DFT wykorzystano funkcjonal korelacyjno-wymienny PBE0 oraz bazę funkcyjną Dunninga spaug-cc-pVTZ [397, 440]. W symulacji uwzględniono efekty rozpuszczalnikowe pochodzące od etanolu za pomocą modelu IEFPCM.

5.1 Właściwości strukturalne

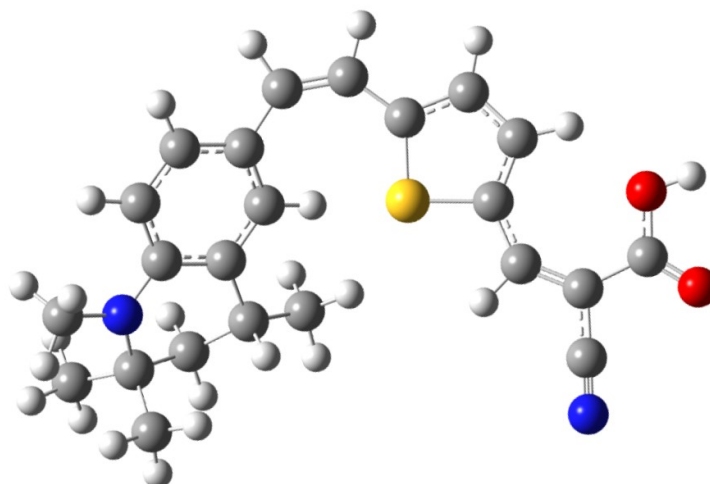
Analiza konformacyjna barwników wykazała, iż największą stabilność chemiczną barwniki uzyskują w przypadku mostków separacyjnych o strukturze przestrzennej takiej, jaka jest zaprezentowana na rys. 5.1. Ponadto analiza geometrii ujawniła, iż najtrwalsze struktury przyjmują konformację cis (rys. 5.1, $\varphi_3 = 0^\circ$). konformacja trans jest również stabilna (rys. 5.1, $\varphi_3 = 180^\circ$) z niewiele wyższą entalpią swobodną (różnica nie przekracza 0,05 eV). Porównanie długości mostków separacyjnych dla układów TQ3 i TQ3-Ti sugeruje znikomy wpływ półprzewodnika na właściwości strukturalne fotoczułacza. Ponadto długość wiązania między barwnikiem a klastrem $\text{Ti}(\text{OH})_4$ jest zbliżona do wartości obserwowanych w kompleksach kationów antocyjanidyn z rutylem (rys. 4.29, str. 126). Wielkość ta jest więc typową długością wiązania Ti-O i prawdopodobnie zależy jedynie od efektów sterycznych.

W tabeli 5.1 zestawiono kąty dwuścienne pomiędzy poszczególnymi grupami składowymi badanych barwników. Fotoczułacze TQ1 i TQ2 charakteryzują się strukturą planarną, co zapewnia swobodny przepływ chmury elektronowej wzdłuż szkieletu molekuł. W przypadku TQ3 kąt pomiędzy donorem a pierwszą grupą tiofenową (φ_1 na rys. 5.1) jest nieco większy, powodując niewielkie odchylenie mostka separacyjnego od płaszczyzny barwnika. Najniższe wzbudzenie elektronowe nie wpływa znacząco na geometrię badanych układów. Przyłączenie TQ3 do klastra TiO_2 również nie powoduje znaczących zmian w jego konfiguracji.

Tabela 5.1. Kąty dwuścienne pomiędzy poszczególnymi grupami w barwnikach TQ1, TQ2 i TQ3 oraz kompleksie TQ3-Ti w stanach podstawowym, $\varphi_i(S_0)$, oraz wzbudzonym, $\varphi_i(S_1)$. Poszczególne kąty zaznaczone są na rys. 5.1.

Układ	$\varphi_1(S_0)$ [°]	$\varphi_2(S_0)$ [°]	$\varphi_3(S_0)$ [°]	$\varphi_1(S_1)$ [°]	$\varphi_2(S_1)$ [°]	$\varphi_3(S_1)$ [°]
TQ1	3,61	-	0,32	0,68	-	0,11
TQ2	0,42	0,05	0,04	0,43	0,16	0,03
TQ3	12,57	2,07	0,02	0,43	0,30	0,37
TQ3-Ti	13,99	2,61	0,62	1,86	0,86	0,90

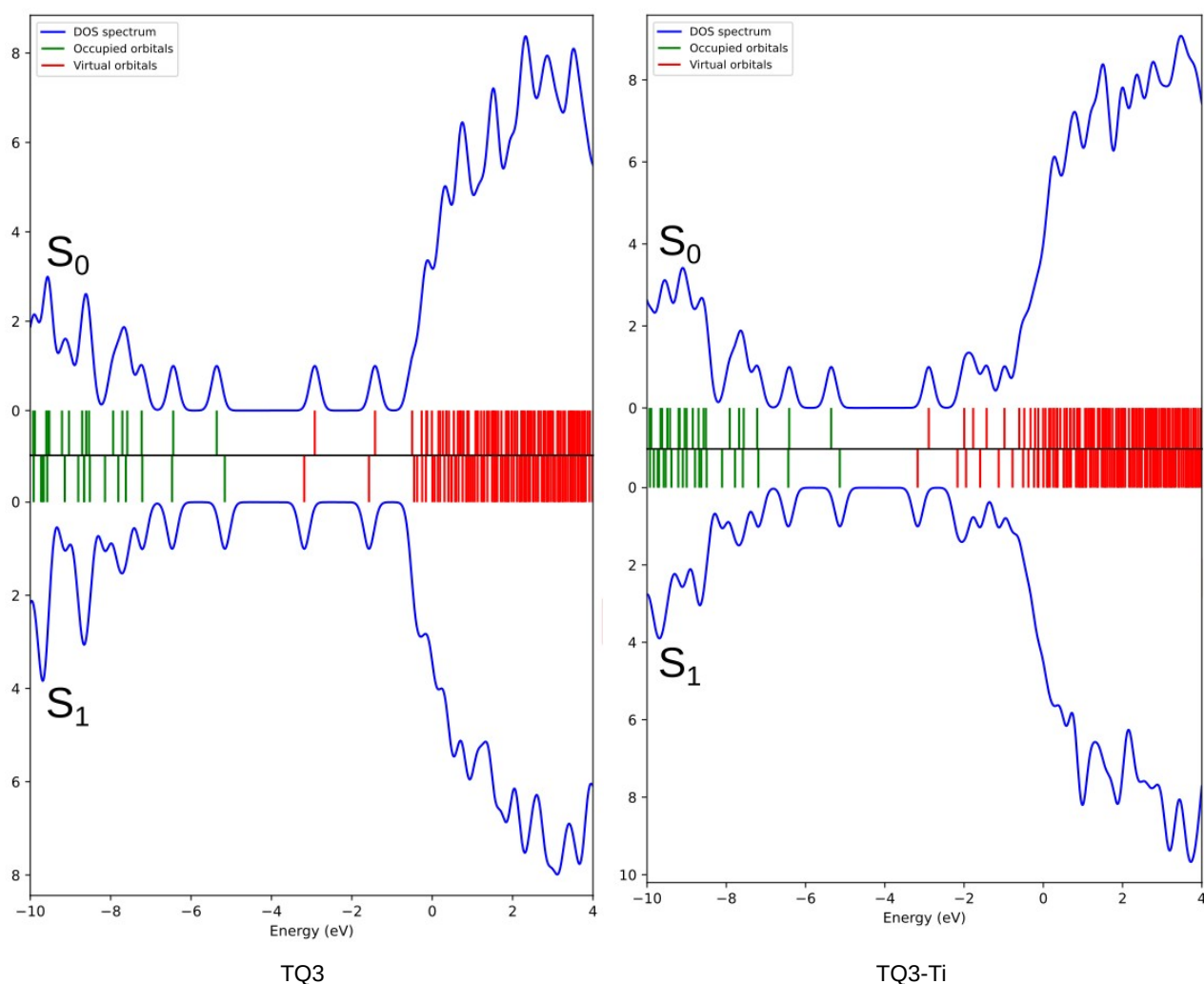
Synteza barwników wymaga staranności gwarantującej, iż otrzymane izomery będą pozwalały na sprzężanie się wiązań π . Niewielka zmiana strukturalna (rys. 5.2) może uniemożliwić sprzężanie, a tym samym wykorzystanie barwnika jako fotouczulacz. Przejście elektronowe do pierwszego wzbudzonego stanu singletowego wprowadza minimalne zmiany strukturalne i pozwala utrzymać planarność barwników. Przyłączenie barwnika do TQ3 do fragmentu $Ti(OH)_4$ nie zaburza symetrii otoczenia centrum Ti będącego w postaci bipyramidy trygonalnej. Struktura ta, odpowiadająca hybrydyzacji dsp^3 , jest charakterystyczna dla połączeń z Ti.



Rys 5.2. Nieliniowy izomer barwnika TQ2.

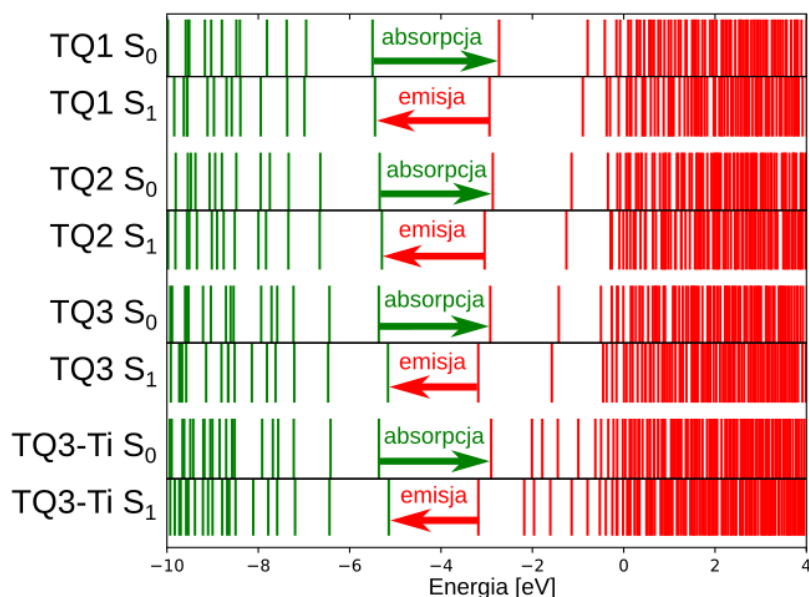
5.2. Gęstość stanów elektronowych

Gęstość stanów elektronowych (ang. *density of states, DOS*) w przypadku izolowanego układu ma charakter dyskretny oraz stanowi ubogą reprezentację stanów elektronowych cząsteczki. Ponadto, dostarcza ona informacji o względnym położeniu poziomów elektronowych, co pozwala przewidywać procesy transportu ładunku elektronowego pomiędzy elementami bardziej złożonych układów. Porównanie DOS barwnika TQ3 dla elektronowych stanów podstawowego i najniższego stanu singletowego w oknie energii odpowiadającym światłu widzialnemu (rys. 5.3) wskazuje na ich zbliżoną charakterystykę energetyczną. Utworzenie wiązania Ti–O w kompleksie TQ3-Ti również nie zmienia jakościowo charakterystyki dla zakresu światła widzialnego.



Rys. 5.3. Porównanie widm gęstości stanów elektronowych, DOS, pomiędzy barwnikiem TQ3 a kompleksem TQ3-Ti.

DOS pozostałych barwników zaprezentowany jest na rys. 5.4. Systematyczna rozbudowa mostka separacyjnego nie wpływa w sposób jakościowy na zachowanie się charakterystyki okna światła widzialnego. Widoczne są natomiast zmiany ilościowe wyrażające się poprzez zwężanie się przerwy HOMO-LUMO zarówno dla absorpcji oraz emisji światła. Przyłączenie klastra $\text{Ti}(\text{OH})_4$ zagęszcza przede wszystkim wirtualną przestrzeń orbitalną kompleksu.



Rys. 5.4. Gęstości stanów elektronowych dla wzrastającej długości mostka separacyjnego.

5.3 Orbitale frontalne i momenty dipolowe

W tabeli 5.2 zaprezentowano orbitale frontalne badanych układów. Demonstrują one wyraźny wpływ długości mostka separacyjnego na rozdział ładunku orbitali LUMO. Wraz z wydłużaniem się łańcucha sprzężonych wiązań podwójnych w cząsteczce przeniesienie ładunku pomiędzy jej orbitalami frontalnymi przyczynia się do coraz większej zmiany wartości momentu dipolowego układu (tabela 5.3). W przypadku TQ3-Ti obecność klastra TiO_2 powoduje wzmocnienie omawianego efektu, co zapewne sprzyja procesowi przeniesienia elektronu pomiędzy poszczególnymi składnikami kompleksu. Ponadto, w tym układzie, orbital LUMO barwnika rozciąga się na wiązanie utworzone pomiędzy grupą akceptorową a atomem Ti. Jednakże, tego typu zachowanie było obserwowane także dla prezentowanych wcześniej antocyjanidyn i odnosiło się tylko do jednego atomu Ti klastra. Właściwe orbitale frontalne klastra TiO_2 odpowiadają natomiast orbitalom HOMO-6 i LUMO+1 kompleksu (tabela 5.2). W efekcie adsorpcji barwnika

na powierzchni półprzewodnika energia orbitalna najniższego LUMO znajduje się poniżej dolnej granicy pasma przewodnictwa kryształu TiO_2 .

Tabela 5.2. Orbitale frontalne badanych barwników tetrahydrochinolinowych TQ1, TQ2 i TQ3 oraz kompleksu TQ3-Ti w etanolu. W przypadku TQ3-Ti przedstawiono dodatkowo orbitale HOMO-6 oraz LUMO+1.

Układ	Orbital HOMO	Orbital LUMO
TQ1		
TQ2		
TQ3		
TQ3-Ti		
	(HOMO)	(LUMO)
	(HOMO-6)	(LUMO+1)

Tabela 5.3. Momenty dipolowe barwników tetrahydrochinolinowych TQ1, TQ2 i TQ3 oraz kompleksu TQ3-Ti dla konformerów *cis* i *trans* (w nawiasie), w stanach elektronowych S_0 i S_1 związanych z absorpcją (μ_{abs}) i emisją (μ_{em}) światła. Układy badano w środowisku etanolu. Źródłem gęstości elektronowej są kolejno: funkcje falowe DFT stanu podstawowego i funkcje elektronowych stanów wzbudzonych w przybliżeniach CLR i SS.

Układ	Stan elektronowy	Źródło gęstości elektronowej	μ_{abs} [D]	μ_{em} [D]
TQ1	S_0	DFT-GS	14,6 (18,1)	16,3 (20,0)
	S_1	CLR	24,6 (30,2)	-
		SS	21,6 (26,9)	22,6 (28,0)
TQ2	S_0	DFT-GS	16,7 (20,2)	21,0 (23,2)
	S_1	CLR	28,1 (34,5)	-
		SS	24,5 (30,1)	25,5 (30,9)
TQ3	S_0	DFT-GS	16,1 (17,7)	20,3 (22,0)
	S_1	CLR	32,1 (40,0)	-
		SS	36,6 (35,3)	31,7 (34,4)
TQ3-Ti	S_0	DFT-GS	15,3 (15,6)	21,3 (21,8)
	S_1	CLR	37,8 (39,6)	-
		SS	33,8 (35,5)	34,0 (35,4)

Jak wspomniano powyżej, moment dipolowy, jako wielkość mierzalna, stanowi dobrą i prostą miarę rozdziału ładunku w układach rosnących liniowo. Obliczone wartości (tabela 5.3) wskazują na wyraźny wzrost momentów dipolowych towarzyszący wzbudzeniu elektronowemu. Zmiana ta, relatywnie niewielka dla stanu podstawowego, staje się bardzo wyraźna w stanie wzbudzonym przy wydłużaniu się łańcucha od TQ1 do TQ3, potwierdzając wzrastającą separację ładunku. Podobne efekty towarzyszą procesowi emisji. Najwyraźniejsza separacja ładunku jest obserwowana w procesach absorpcji (modelowanym w procedurze CLR). Pełna relaksacja geometryczna układu barwnik-rozpuszczalnik (modelowanego w procedurze SS) obniża nieznacznie ten efekt. Podobne zachowanie się układu obserwowane jest dla kompleksu TQ3-Ti, chociaż zdaje się ono przebiegać intensywniej. Ewolucja separacji ładunku w badanych barwnikach, zarówno dla absorpcji jak i emisji światła jest bardzo podobna.

Przestrzeń pięciu najwyżej leżących orbitali zajętych kompleksu TQ3-Ti jest skomponowana ekskluzywnie z orbitali należących do barwnika (tabela 5.4). Dopiero orbital HOMO-6 zlokalizowany jest głównie na grupie akceptora z pewnym wkładem orbitali atomu tlenu pochodzącego z klastra $Ti(OH)_4$. Minimalna modyfikacja orbitalu HOMO barwnika po jego absorpcji na półprzewodniku wskazuje, iż półprzewodnik praktycznie nie wpływa na regenerację kationu barwnika.

Tabela 5.4. Porównanie wybranych orbitali obsadzonych kompleksu TQ3-Ti oraz jego składników.

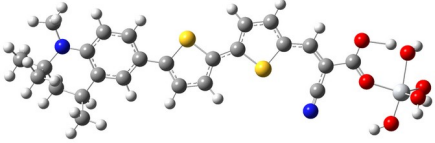
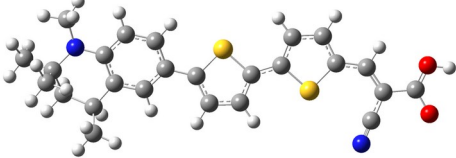
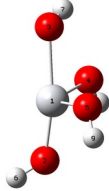
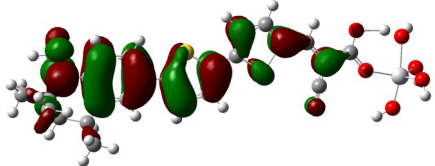
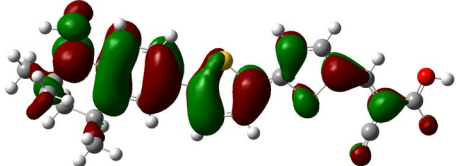
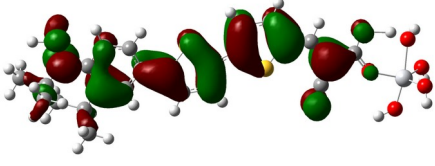
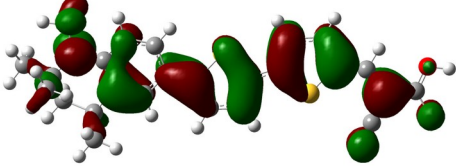
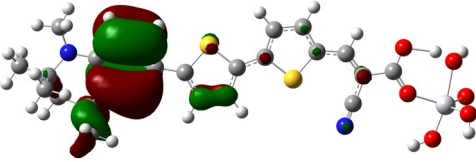
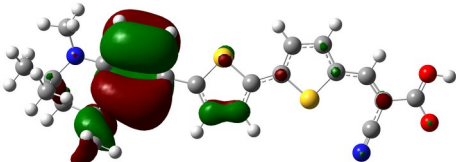
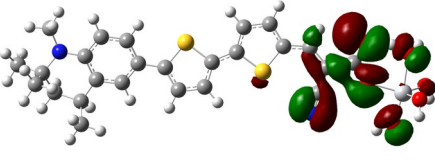
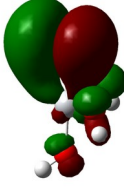
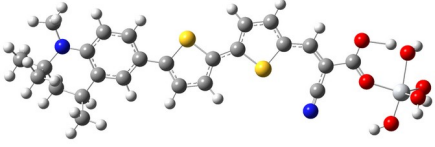
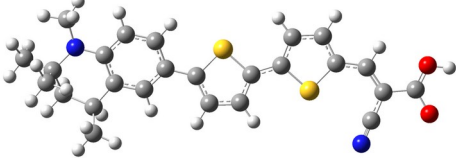
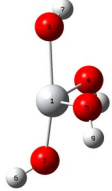
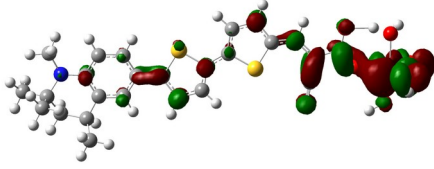
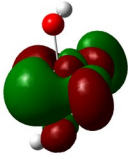
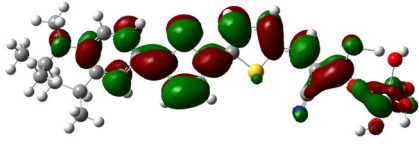
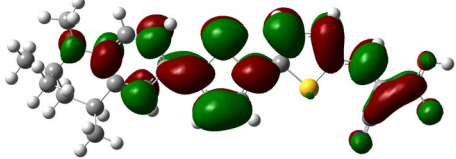
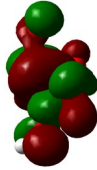
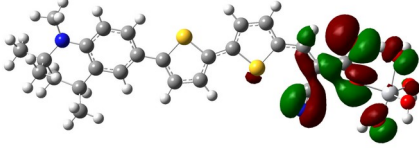
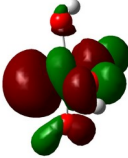
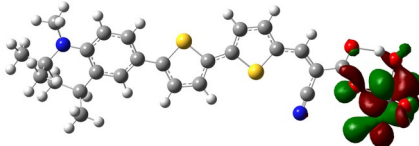
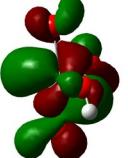
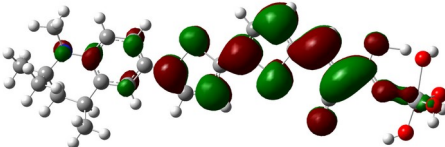
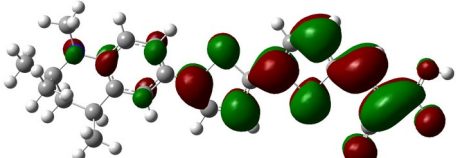
Kompleks	Składniki kompleksu	
		
TQ2-Ti	TQ3	klaster Ti(OH) ₄
		
HOMO	TQ3 – HOMO	
		
HOMO-1	TQ3 – HOMO-1	
		
HOMO-2	TQ3 – HOMO-2	
		
HOMO-6		klaster Ti(OH) ₄ – HOMO

Tabela 5.5. Porównanie wybranych orbitali wirtualnych kompleksu TQ3-Ti oraz jego składników.

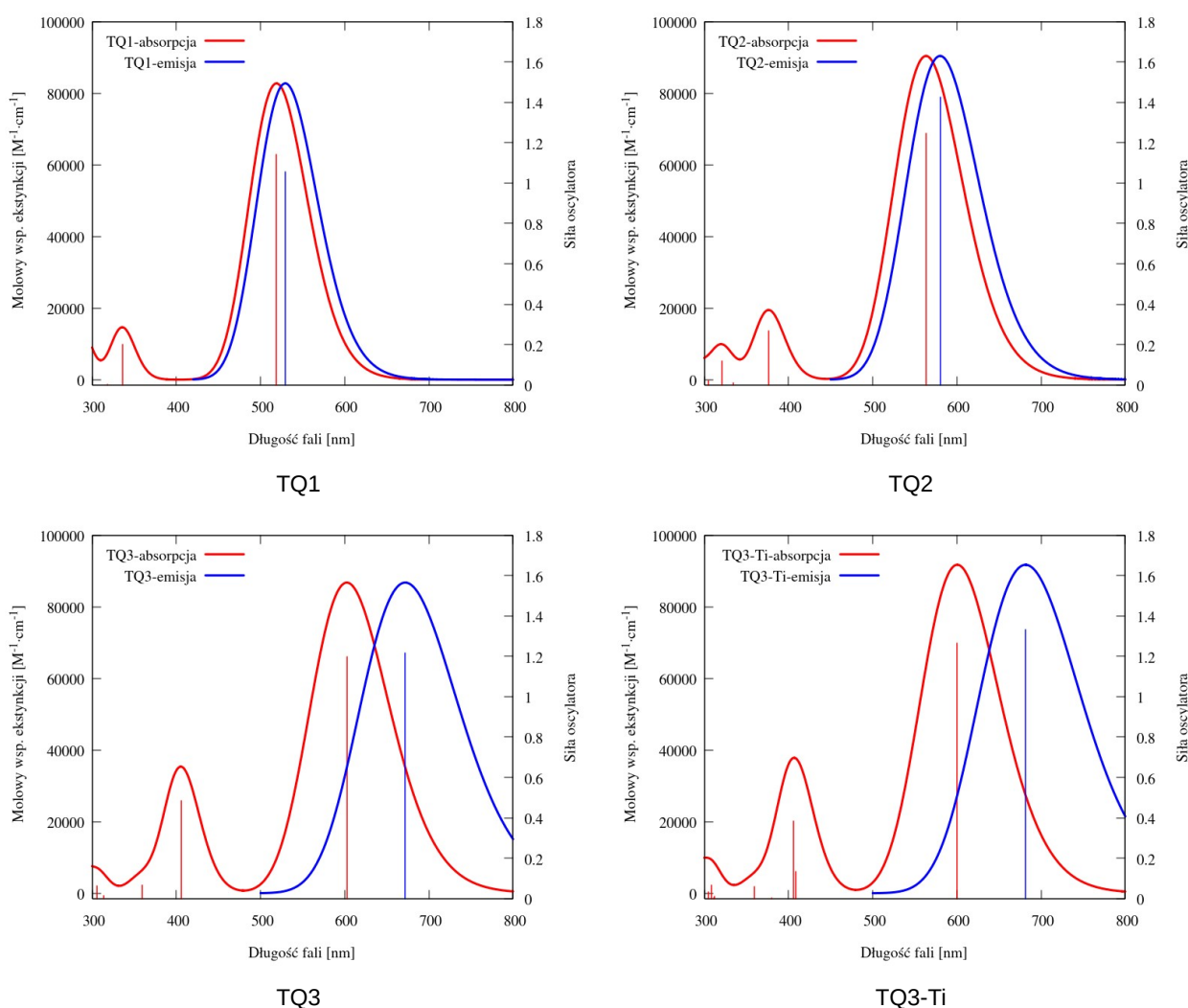
Kompleks	Składniki kompleksu	
		
TQ2-Ti	TQ3	klaster Ti(OH) ₄
		
LUMO+4		klaster Ti(OH) ₄ – LUMO+3
		
LUMO+3	TQ3 – LUMO+1	klaster Ti(OH) ₄ – LUMO+2
		
LUMO+2		klaster Ti(OH) ₄ – LUMO+1
		
LUMO+1		klaster Ti(OH) ₄ – LUMO
		
LUMO	TQ3 – LUMO	

W grupie orbitali LUMO dla pięciu najniższych orbitali (tabela 5.5) kompleks TQ3-Ti posiada gęstość elektronową na styku akceptora i klastra $\text{Ti}(\text{OH})_4$. W orbitalach LUMO i LUMO+3 dominujący wkład pochodzi od barwnika. Pozostałe orbitale charakteryzują się wkładem od fragmentu akceptor- $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Obraz ten wskazuje, iż orbital LUMO ($\epsilon_{\text{LUMO}+1} = -1,996$ eV) dla kompleksu jest całkowicie zlokalizowany na barwniku poniżej najniższego orbitalu kompleksu (LUMO+1, $\epsilon_{\text{LUMO}+1} = -2,891$ eV) zlokalizowanego na klastrze $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Działanie ogniw, opartych na badanych barwnikach [438-440] oraz powyższy rezultat teoretyczny potwierdza nieadekwatność proponowanego modelu iniekcji elektronu opartego na wartościach energii orbitalnych [5]. Relaksacja geometrii układów związana ze wzbudzonym stanem elektronowym nie wpływa znacząco na kształt orbitali.

5.4 Właściwości spektroskopowe

Badania widm elektronowych zostały wykonane w ramach metody TD-DFT z uwzględnieniem rozpuszczalnika reprezentowanego jako medium ciągłe. Podejścia te są opisane w podrozdziale 1.7.2 (str. 63). W prezentowanych badaniach wykorzystano kolejno metody *linear response* (LR – podrozdział 1.6.3, str. 51), *corrected linear response* (CLR), oraz *state-specific* (SS). Widma absorpcyjne oraz pierwsze pasma emisyjne badanych układów przedstawione są na rys. 5.3. We wszystkich przypadkach główne pasmo barwnika zlokalizowane jest w zakresie światła widzialnego oraz jedno bądź dwa mniejsze sygnały w bliskim ultrafiolecie. Należy zauważyć, iż adsorpcja TQ3 na powierzchni klastra TiO_2 nie wpływa na kształt widma, powodując jedynie wzrost intensywności pasm. Uzyskany rezultat jest podobny do przypadku antocyjanidyn. Jak wspomniano wcześniej, metody te wykorzystuje się w przypadku różnych procesów fotochemicznych. Wynika to przede wszystkim z różnych reprezentacji odpowiedzi układu na zaburzenie związane z pochłanianiem światła. W kolejnych tabelach – 5.6, 5.7 oraz 5.8, przedstawiono wyniki modelowania badanych barwników.

5.4 Właściwości spektroskopowe



Rys 5.3. Widma absorpcyjne (linie czerwone) oraz pierwsze, pasma emisyjne (linie niebieskie) barwników tetrahydrochinolinowych TQ1, TQ2 i TQ3 oraz kompleksu TQ3-Ti w etanolu.

Tabela 5.6. Wartości energii przejść wertykalnych dla absorpcji, E_{abs} , oraz emisji światła, E_{em} , dla konformerów *cis* i *trans* barwnika TQ1 w roztworze alkoholu etylowego i w fazie gazowej, FG. Obliczenia wykonano zakładając przybliżenia rozpuszczalnika w ramach modeli LR, CLR oraz SS. Dla porównania podano wyniki eksperymentalne, *Exp*, [438].

Metoda	E_{abs} [eV]		E_{em} [eV]	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
FG	2.708	2.709	2.593	2.585
LR	2.389	2.354	2.101	2.059
CLR	2.441	2.389		
SS	2.277	2.185	2.169	2.080
Exp	2.811		2.087	

Tabela 5.7. Wartości energii przejść wertykalnych dla absorpcji, E_{abs} , oraz emisji światła, E_{em} , dla konformerów cis i trans barwnika TQ2 w roztworze alkoholu etylowego i w fazie gazowej, FG. Obliczenia wykonano zakładając przybliżenia rozpuszczalnika w ramach modeli LR, CLR oraz SS. Dla porównania podano wyniki eksperymentalne, Exp, [438].

Metoda	E_{abs} [eV]		E_{em} [eV]	
	cis	trans	cis	trans
FG	2.457	2.458		2.344
LR	2.126	2.099	1.820	1.793
CLR	2.187	2.143		
SS	2.200	2.158	2.137	2.086
Exp	2.649		1.916	

Tabela 5.8. Wartości energii przejść wertykalnych dla absorpcji, E_{abs} , oraz emisji światła, E_{em} , dla konformerów cis i trans barwnika TQ3 oraz kompleksu TQ3-Ti w roztworze alkoholu etylowego i w fazie gazowej, FG. Obliczenia wykonano zakładając przybliżenia rozpuszczalnika w ramach modeli LR, CLR oraz SS. Dla porównania podano wyniki eksperymentalne, Exp, [438].

Metoda	E_{abs} [eV]				E_{em} [eV]			
	TQ3 cis-trans	TQ3 trans-cis	TQ3-Ti cis-trans	TQ3-Ti trans-cis	TQ3 cis-trans	TQ3 trans-cis	TQ3-Ti cis-trans	TQ3-Ti trans-cis
FG	2.326	2.360	2.360	2.344	2.204	2.188	2.167	2.142
LR	2.058	2.042	2.065	2.059	1.704	1.680	1.829	1.662
CLR	1.988	1.948	1.988	1.951				
SS	1.732	1.665			1.614	1.577	1.592	1.509
Exp	2.684		2.736		1.901			

Porównanie danych teoretycznych z eksperymentalnymi wskazuje, że widma absorpcji są najlepiej odtwarzane przy uwzględnieniu szybko zachodzących efektów elektronowych (podejście LR). Jednakże, w każdym przypadku wartości wzbudzeń są niedoszacowane, stąd otrzymane rezultaty należy traktować z ostrożnością. Reprodukacja wartości widm emisyjnych jest natomiast bardziej precyzyjna, co wskazuje, że model SS uwzględniający wpływ efektów strukturalnych na pole siłowe elektronowego stanu wzbudzonego S1 właściwie reprezentuje proces emisji. Otrzymane wyniki jakościowo oddają obserwowane trendy eksperymentalne. Porównanie rezultatów dla konformerów cis i trans wskazuje na niewielki wpływ takich przemian strukturalnych. Dołączenie klastra $Ti(OH)_4$ do barwnika TQ3 w niewielkim stopniu wpływa na

wartości przejść elektronowych. Obserwacja ta pomimo ubogiej reprezentacji rzeczywistego eksperymentu potwierdza wyniki pomiarów.

Kompozycje funkcji falowych opisujących poszczególne wzbudzenia elektronowe zamieszczone są w tabeli 5.9. Dla omawianych barwników przejścia elektronowe do wyższych orbitali nieobsadzonych również pojawiają się dopiero na skutek absorpcji światła z zakresu nadfioletu, jednakże, w porównaniu do przypadku antocyjanidyn, odznaczają się one większymi wartościami siły oscylatora. Ponadto widmo kompleksu TQ3-Ti zawiera dużą liczbę procesów przeniesienia elektronu z barwnika do półprzewodnika począwszy od wzbudzenia S2, co wskazuje na silniejsze oddziaływanie pomiędzy klastrem TiO_2 a związkami tetrahydrochinolinowymi.

Tabela 5.9. Elektronowe stany wzbudzone barwników tetrahydrochinolinowych TQ1, TQ2 i TQ3 oraz kompleksu TQ3-Ti w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Badane układy znajdowały się w środowisku etanolu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} oznacza czas życia stanu wzbudzonego. H i L oznaczają kolejno orbitale HOMO i LUMO.

Układ	Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
TQ1	S1	H → L	0,70704	519	1,1409	$3,54 \cdot 10^{-9}$
		H-1 → L	0,65830			
	S3	H → L+1	-0,23338	319	0,0022	$6,92 \cdot 10^{-7}$
		H-2 → L	0,66211			
		H → L+2	-0,20093			
TQ2	S1	H → L	0,70762	583	1,3966	$3,65 \cdot 10^{-9}$
		H-1 → L	0,65210			
	S2	H → L+1	0,26567	375	0,2216	$9,53 \cdot 10^{-9}$
		H-2 → L	0,34497			
		H-1 → L	-0,21400			
		H → L+1	0,54323			
	S3	H → L+2	0,15646	329	0,1211	$1,34 \cdot 10^{-8}$
		H-2 → L	-0,58777			
		H-1 → L	-0,13912			
		H → L+2	0,33248			
	S4	H-2 → L	-0,58777	322	0,0567	$2,75 \cdot 10^{-8}$
		H-1 → L	-0,13912			
H → L+2		0,33248				

5.4 Właściwości spektroskopowe

	S5	H-3 → L	0,68702	306	0,0376	$3,74 \cdot 10^{-8}$
<hr/>						
TQ3	S1	H → L	0,70552	603	1,1963	$4,55 \cdot 10^{-9}$
	S2	H-1 → L	0,67055	406	0,4847	$5,09 \cdot 10^{-9}$
		H → L+1	-0,21030			
	S3	H-1 → L	0,20871	359	0,0670	$2,89 \cdot 10^{-8}$
		H → L+1	0,66281			
	S4	H-2 → L	0,66457	328	0,0007	$2,31 \cdot 10^{-6}$
		H → L+2	0,17590			
	S5	H-5 → L	0,17793	313	0,0152	$9,69 \cdot 10^{-8}$
		H-4 → L	-0,17798			
		H-3 → L	0,64684			
	S6	H-4 → L	0,10366	306	0,0635	$2,21 \cdot 10^{-8}$
		H-2 → L	-0,19461			
		H → L+2	0,63632			
		H → L+3	0,12035			
<hr/>						
TQ3-Ti	S1	H → L	0,70454	601	1,2648	$4,27 \cdot 10^{-9}$
	S2	H-1 → L	-0,29687	409	0,1351	$1,86 \cdot 10^{-8}$
		H → L+1	0,62558			
	S3	H-1 → L	0,60381	406	0,3845	$6,44 \cdot 10^{-9}$
		H → L+1	0,31489			
		H → L+3	-0,15682			
	S4	H → L+2	0,69263	380	0,0016	$1,35 \cdot 10^{-6}$
	S5	H-1 → L	0,17929	359	0,0594	$3,26 \cdot 10^{-8}$
		H → L+3	0,66381			
	S6	H-2 → L	0,65834	326	0,0004	$3,99 \cdot 10^{-6}$
		H → L+6	-0,19217			

5.4 Właściwości spektroskopowe

S7	H-5 → L	0,18232	312	0,0099	1,48·10 ⁻⁷
	H-4 → L	0,20966			
	H-3 → L	0,61084			
	H-1 → L+1	0,14159			
	H → L+4	-0,10104			
S8	H-3 → L	0,14234	311	0,0015	9,69·10 ⁻⁷
	H-1 → L+1	-0,67447			
S9	H-2 → L	0,12856	308	0,0678	2,10·10 ⁻⁸
	H → L+4	0,61842			
	H → L+6	0,25608			
S10	H-4 → L	0,11507	305	0,0348	4,01·10 ⁻⁸
	H-3 → L	-0,10142			
	H → L	0,17214			
	H → L+4	-0,28320			
	H → L+5	0,10778			
	H → L+6	0,56223			

Na rysunku 5.2 zaznaczone są również pierwsze pasma emisyjne badanych barwników. Przesunięcie Stokesa, a tym samym rozdzielenie ładunku w cząsteczce na skutek wzbudzenia elektronowego, wzrasta wraz z długością mostka separacyjnego. Niewielkie odchylenie grupy separacyjnej od płaszczyzny donora w molekuie TQ3 wspomaga ten efekt.

W tabeli 5.10 zestawiono wartości obliczonych maksimów absorpcyjnych i emisyjnych. Dla porównania podano wartości eksperymentalne uzyskane przez zespół Chena i Hagfeldta [438]. Porównanie rezultatów teoretycznych i eksperymentalnych wykazuje, iż stosowany model teoretyczny przeszacowuje widmo absorpcyjne. Poszczególne pasma wydają się mieć odpowiednie intensywności i kształt, jednakże są zbyt mocno przesunięte w kierunku podczerwieni. Stosowany model bardzo dobrze odtwarza właściwości fluorescencyjne badanych barwników, zwłaszcza dla TQ3.

Tabela 5.10. Długości fali głównych pasm absorpcyjnych, λ_{abs} , emisyjnych, λ_{em} , i odpowiadające im przesunięcia Stokesa, λ_{Stokes} , barwników tetrahydrochinolinowych TQ1, TQ2, TQ3 oraz kompleksu TQ3-Ti w etanolu. W ramach modelowania absorpcji i emisji uwzględniono odpowiednio podejścia CLR (dla absorpcji) i SS (dla emisji). Dla porównania załączono wyniki eksperymentalne, *exp*, [438].

Układ	λ_{abs} [nm]	λ_{abs}^{exp} [nm]	λ_{em} [nm]	λ_{em}^{exp} [nm]	λ_{Stokes} [nm]	λ_{Stokes}^{exp} [nm]
TQ1	519	441	529	594	10	153
TQ2	563	468	580	647	17	179
TQ3	603	462	672	652	69	190
TQ3-Ti	601	-	682	-	81	-

Podsumowując, rozkład orbitali molekularnych w kompleksie może być cechą stosowanego modelu teoretycznego, zwłaszcza iż działanie ogniw bazujących na barwnikach tetrahydrochinolinowych jest potwierdzone eksperymentalnie [438]. Należy więc zachować szczególną ostrożność przy analizie rozkładu poziomów energetycznych. Ponadto, istotnym problemem jest duża rozbieżność położenia pasm absorpcyjnych uzyskanych na drodze eksperymentu i obliczeń kwantowo-chemicznych. Zaskakujący jest również fakt, iż w przeciwieństwie do widm absorpcyjnych, maksima emisyjne są dobrze odtwarzane przez stosowany model. Pojawia się zatem konieczność zbadania jakie parametry modelu mają wpływ na położenie pasm absorpcyjnych oraz w jaki sposób można je zoptymalizować. Należy jednak zauważyć, iż model teoretyczny odtwarza właściwą tendencję zmian właściwości spektroskopowych barwników wraz ze zwiększaniem się długości ich mostków separacyjnych.

Rozdział 6

Podsumowanie

6.1. Wykonana praca badawcza

Celem niniejszej pracy było modelowanie właściwości kompleksów fotouczulacz-półprzewodnik. Jako modelowe związki wybrano trzy antocyjanidyny – pelargonidynę, cyjanidynę i delfinidynę; oraz jedną 3-deoksyantocyjanidynę – tricetynidynę. Barwniki te rozważano w formie kationów flawyliowych. Półprzewodnik był reprezentowany poprzez klastry anatazu i rutylu – odmiany strukturalne kryształu TiO_2 .

Obliczenia kwantowochemiczne przeprowadzone dla izolowanych barwników wykazały zależność energii orbitalnych od efektów rozpuszczalnikowych. Zauważono, że energie orbitalna orbitali frontalnych kationów w fazie gazowej były niewystarczające dla samorzutnej iniekcji elektronu. Natomiast uwzględnienie w układzie środowiska wodnego i alkoholowego powodowało jej wzrost, satysfakcjonując tym samym wymagania samorzutności przeniesienia ładunku z barwnika do półprzewodnika. Pomimo to, obliczona zmiana entalpii swobodnej iniekcji elektronu dla badanych kationów sugeruje, iż proces ten może zachodzić tylko przed relaksacją stanu wzbudzonego.

We wszystkich przypadkach na skutek najniższego wzbudzenia elektronowego chmura elektronowa przesuwała się w kierunku wiązania pomiędzy pierścieniami B i C kationów. Wyniki modelowania świadczą ponadto, iż wraz ze wzrostem liczby grup hydroksylowych w pierścieniu B antocjanidyn, wartości przesunięcia Stokesa badanych kationów maleją. Zatem najefektywniejsza separacja ładunku powinna być obserwowana dla pelargonidyny. Jednakże obecność tylko jednej grupy wodorotlenowej w jej pierścieniu B może utrudniać efektywną adsorpcję barwnika na powierzchni kryształu TiO_2 . Stąd można sugerować, iż najlepsze zdolności fotouczulające będzie posiadała cyjanidyna.

W dalszej części pracy zaprezentowano uproszczony sposób modelowania charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa. Porównanie uzyskanych na jej podstawie parametrów potencjalnych ogniw z wartościami zmierzonymi dla rzeczywistych urządzeń wskazują na małą dokładność modelu. Wynika ona przede wszystkim z dużej liczby stosowanych przybliżeń. Prawdopodobnie najbardziej problematyczne jest uproszczenie sposobu obliczania napięcia obwodu otwartego, V_{oc} . Pozostaje pytanie, czy uzyskana w proponowany sposób charakterystyka prądowo-napięciowa

odnosi się do wartości maksymalnych, jakie może osiągnąć ogniwo, czy też wartości obliczane za jej pomocą nie mają żadnego przełożenia na rzeczywiste układy.

Kolejnym etapem badań była symulacja kompleksów kation-półprzewodnik. Rozważano zarówno adsorpcję fizyczną jak i chemiczną. Analiza kompozycji funkcji falowych poszczególnych elektronowych stanów wzbudzonych potwierdziła, iż proces iniekcji ładunku z barwnika do półprzewodnika nie zachodzi w następstwie najniższego przejścia elektronowego. Podobne wnioski można wyciągnąć, analizując czasy przeskoku ładunków pomiędzy składnikami omawianych kompleksów. Natomiast wyższe wzbudzenia elektronowe odznaczają się niewielką intensywnością. Pomimo zmiany środowiska układu, formy fotouczulacza, czy miejsca adsorpcji fotouczulacza problem pierwszego wzbudzenia elektronowego pozostawał. Niezależnie od modyfikacji badanego układu przeniesienie elektronu z barwnika do półprzewodnika było niesamorzutne w przypadku wzbudzenia kompleksu do stanu elektronowego S1. Należy jednakże zauważyć, iż uwzględnienie odpowiedniego środowiska, oddziaływania pomiędzy barwnikami czy też eliminacja ładunku dodatniego z fotouczulacza dawała pozytywne rezultaty, umożliwiając bezpośrednie przeniesienie elektronu w przypadku wyższych wzbudzeń. Ponadto, dla zasad chinoidowych cyjanidyny, wartości uzyskane za pomocą równania Marcusa-Husha pozwalały na iniekcję ładunku nawet w przypadku pierwszego wzbudzenia elektronowego. Kolejnym, ważnym problemem są rozbieżności pomiędzy stosowanym modelem a wynikami eksperymentalnymi. Przede wszystkim widma absorpcyjne uzyskane za pomocą obliczeń TD-DFT są zbyt mocno przesunięte w kierunku wyższych energii. Ponadto badania eksperymentalne potwierdzają, iż ogniwa oparte na antocyjanidynach działają nawet przy zastosowaniu filtrów UV redukujących stany elektronowe do najniższego.

Opisane rozbieżności wymusiły weryfikację stosowanego modelu. W tym celu wybrano trzy pochodne tetrahydrochinoliny, dla których przeprowadzono analogiczne obliczenia. W przypadku symulacji kompleksu fotouczulacz-półprzewodnik wykorzystano tylko jeden barwnik, TQ3, natomiast kryształ TiO_2 był reprezentowany przez niewielki klaster $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Porównanie uzyskanych wyników z danymi eksperymentalnymi świadczy o przesuwaniu się widm absorpcyjnych w kierunku nadfioletu (antocyjanidyny) bądź podczerwieni (tetrahydrochinoliny) otrzymywanych na drodze obliczeń kwantowochemicznych. Jednakże stosowany model odtwarza zachowanie się układów w sposób jakościowy, co pozwala na ich porównywanie. Dalszym problemem jest jednakże kolejność orbitali w badanych kompleksach. Niezależnie od reprezentacji kryształu TiO_2 oraz rodzaju fotouczulacza, na skutek formowania się kompleksu energie orbitalne

przeniesienia ładunku. Mając na uwadze rezultaty modelu odnośnie niedopasowania orbitali frontalnych barwnika i półprzewodnika oraz oddziaływania pomiędzy dwoma kationami fotouczulacza w kompleksie konieczne staje się odtworzenie jego struktury pasmowej.

Natura stanowi źródło natchnienia dla wielu odkryć naukowych oraz rozwiązań technicznych. Tak też jest w przypadku ogniwa barwnikowego Grätzela, którego działanie jest inspirowane procesem fotosyntezy roślin [58]. Obecnie urządzenia tego typu odznaczają się zbyt małą wydajnością w celu ich komercjalizacji. Należy mieć jednak na uwadze, iż tak jak w przyrodzie, w celu osiągnięcia satysfakcjonujących wyników, potrzebny jest czas. Postęp w danej dziedzinie nie zawsze dokonuje się z dnia na dzień. Ponadto jest on zazwyczaj rezultatem pracy całej rzeszy ludzi. Istotna w pracy badawczej jest zatem cierpliwość, systematyczność, pokora oraz otwartość na dialog z innymi.

Bibliografia

1. Ritchie H., Roser M., Rosado P.: Energy. Our World in Data, 2022, <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>
2. Zhang A., Yang J., Luo Y., Fan S.: Sci. Rep., 2023, 13, 11305
3. Service, R. F.: Science, 2005, 309, 548
4. Rodziejewicz T., Ząbkowska-Waławek M., Żdanowicz T.: Zasoby energii słonecznej oraz perspektywy jej wykorzystania na obszarze Polski Południowej. ECOpole'03, TchIE, Opole 2008
5. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H.: Chem. Rev., 2010, 110, 6595
6. Waławek M., Rodziejewicz T.: Ogniwa słoneczne. Wpływ środowiska naturalnego na ich pracę. WNT, Warszawa 2011
7. Chenming H., White M. R.: Solar cells from basics to advanced system. McGraw-Hill Book Company, New York 1983
8. WMO: Commission for Instruments and Methods of Observation (CIMO) - Abridged final report of the eighth session (CIMO-8). Mexico City, 1981. Genewa 1982, <https://library.wmo.int/idurl/4/41712>
9. Becquerel A. E.: Comptes Rendus, 1839, 9, 561
10. Hertz H. R.: Ann. Physik, 1887, 267, 983
11. Einstein A.: Ann. Physik, 1905, 17, 132
12. Sarniak M. T.: Systemy fotowoltaiczne. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2019
13. Renewable Energy World Content Team: ECN & REC Hit 17% Efficiency with Multicrystalline Solar Panel. 2009, <https://www.renewableenergyworld.com/solar/ecn-rec-hit-17-efficiency-with-multi-crystalline-solar-panel/>
14. Swanson R. M.: Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells. 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Lake Buena Vista 2005, 889
15. Luque A., Hegedus S. Eds: Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. John Willey & Sons, Chichester 2003
16. Zhao J., Wang A., Green M. A.: Prog. Photovolt: Res. Appl., 1999, 7, 471
17. Green, M. A., Emery, K., King, D.L., Igari, S., Warta, W.: Prog. Photovoltaics Res. Appl. 2004, 12, 55
18. Verlinden, P., van de Wiele F., Stehelin G., Floret, F., David J. P.: High efficiency interdigitated back contact silicon solar cells. 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans 1987, 405
19. Granek F., Reichel C., Glunz S. W.: Stability of front surface passivation of back-contact back-junction silicon solar cells under UV illumination. 24th European PV Solar Energy Conference, Hamburg 2009, 1047
20. De Ceuster D., Cousins P., Rose D., Cudzinovic M., Mulligan W.: Low Cost, High Volume Production of >22% Efficiency Silicon Solar Cells. 22nd European Photovoltaic Specialist Conference, Milan 2007, 816
21. Swanson R. M.: Device physics for backside-constant solar cells. 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego 2008
22. Taguchi M., Kawamoto K., Tsuge S., Baba T., Sakata H., Morizane M., Uchihashi K., Nakamura N., Kiyama S., Oota O.: Prog. Photovolt. Res. Appl., 2000, 8, 503

23. Taira S., Yoshimine Y., Baba T., Taguchi, M., Kanno H., Kinoshita T., Sakata H., Maruyama E., Tanaka M.: Our approaches for achieving HIT solar cells with more than 23% efficiency. 22Nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan 2007, 932
24. Maruyama E., Terakawa A., Taguchi M., Yoshimine Y., Ide D., Baba T., Shima M., Sakata H., Tanaka M.: Sanyo's Challenges to Development of High-efficiency HIT Solar Cells and Expansion of HIT Business. 4th World Conference and Exhibition on PV Solar Energy Conversion, Hawaii 2006, 1455
25. Kanno H., Ide D., Tsunomura Y., Taira S., Baba T., Yoshimine Y., Taguchi M., Kinoshita T., Sakata H.: Over 22% efficient HIT solar cell. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia 2008, 1136
26. Taguchi M., Tsunomura Y., Inoue H., Taira S., Nakashima T., Baba T., Sakata H., Maruyama E.: High-efficiency HIT solar cell on thin (<100 mm) silicon wafer. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg 2009, 1690
27. Fonash S.: Solar Cell Device Physics. Academic Press, London 1981
28. Guha S., Yang J., Banerjee A., Glatfelter T., Vendura G. J. Jr, Garcia A., Kruer M.: Amorphous silicon alloy solar cells for space applications. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna 1998, 3609
29. Anderson A. J.: An energy rating concept for photovoltaic modules. Final Report for Task 2.0. NREL subcontract No. TAD-4-14166-01, 1995
30. Tiwari A. N.: R&D issues in CdTe solar cells. Workshop on RTD strategies for photovoltaics, JRC Ispra 2002
31. Queisser H. J.: Phys. E, 2002, 14, 1
32. Bacewicz R.: Cienkowiec polikrystaliczne ogniwa słoneczne. Materiały XII Szkoły Optoelektroniki i Fotowoltaiki, Kazimierz Dolny 1997, 143
33. Karg F.: R&D Road Map for CIS Thin Film Technology. PV NET Workshop, Ispra 2002, 212
34. Powalla M.: First Results The CIGS Solar Module Pilot Production. 17th European PV Solar Energy Conference, Munich 2001, 983
35. Sherif R. A., Cotal H. L., King R. R., Paredes A., Karam N. H., Glenn G. S., Krut D., Lewandowski A., Bingham C., Emery K., Symko-Davies M., Kiehl J., Kusek S., Hayden H.: The Performance and Robustness of GaInP/InGaAs/Ge Concentrator Solar Cells in High Concentration Terrestrial Modules. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris 2004, 2074
36. Stocks M. J., Weber K. J., Blakers A. W., Babaei J., Everett V., Neuendorf A., Kerr M. J., Verlinden P. J.: 65-micron thin monocrystalline silicon solar cell technology allowing 12-fold reduction in silicon usage. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka 2003
37. Stocks M., Verlinden P., Gordeev D., Stuckings M., Lin A., Powell O., Kerr M., Mackey P.: High performance characteristics of SLIVER silicon solar cells. 20th European PV Solar Conference, Barcelona 2005, 600
38. <https://www.kyosemi.co.jp/en/news/825/>
39. <https://www.sphelarpower.com/company/#history>
40. Pochettino A.: Acad. Lincei Rend., 1906, 15, 355
41. Spanggaard H., Krebs F. C.: Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2004, 83, 125
42. Bernede, J. C.: J. Chil. Chem. Soc., 2008, 53, 1549

43. Kokkonen M., Talebi P., Zhou J., Asgari S., Soomro S. A., Elsehrawy F., Halme J., Ahmad S., Hagfeldt A., Hashmi S. G.: *J. Mater. Chem. A*, 2021, 9, 10527
44. Yahya M., Bouziani A., Ocak C., Seferoğlu Z., Sillanpää M.: *Dyes Pigm.*, 2021, 192, 109227
45. Teja A. S., Srivastava A., Satrughna J. A. K., Tiwari M. K., Kanwade A., Yadav S. C., Shirage P. M.: *Dyes Pigm.*, 2023, 210, 110997
46. <https://gcell.com/product/gcell-sample-dssc-module>
47. <https://sauletech.com/about/>
48. <https://gcell.com>
49. Michaels H., Rinderle M., Freitag R., Benesperi I., Edvinsson T., Socher R., Gagliardi A., Freitag M.: *Chem. Sci.*, 2020, 11, 2895
50. Freitag M., Teuscher J., Saygili Y., Zhang X., Giordano F., Liska P., Hua J., Zakeeruddin S. M., Moser J.-E., Grätzel M.: *Nat. Photonics*, 2017, 11, 372
51. <https://sauletech.com/iot/>
52. Vogel H. W.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1873, 6, 1302
53. Moser J.: *Monatsh. Chem.*, 1887, 8, 373
54. Namba S., Hishiki Y.: *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, 774
55. Gerischer H., Michel-Beyerle M. E., Rebentrost F., Tributsch H.: *Electrochim. Acta*, 1968, 13, 1509
56. Daltrozzo E., Tributsch H.: *Photogr. Sci. Eng.*, 1975, 19, 308
57. Spitler M. T., Calvin M.: *J. Chem. Phys.*, 1977, 66, 4294
58. O'Regan B., Grätzel M.: *Nature*, 1991, 353, 737
59. Ren Y., Zhang D., Suo J., Cao Y., Eickemeyer F. T., Vlachopoulos N., Zakeeruddin S. M., Hagfeldt A., Grätzel M.: *Nature*, 2023, 613, 60
60. Ooyama Y., Harima Y.: *Chem. Phys. Chem.*, 2012, 13, 4032
61. Yu H., Zhang S., Zhao H., Xue B., Liu P., Will G.: *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 16277
62. Hamann T. W., Jensen R. A., Martinson A. B. F., Van Ryswyk H., Hupp J. T.: *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1, 66
63. Pagliaro M., Palmisano G., Ciriminna R., Loddo V.: *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 838
64. Jose R., Thavasi V., Ramakrishna S. J.: *Am. Ceram. Soc.*, 2009, 92, 289
65. Cavas M., Gupta R. K., Al-Ghamdi A. A., Gafer Z. H., El-Tantawy F., Yakuphanoglu F.: *Mater. Lett.*: 2013, 105, 106
66. Niu H., Zhang S., Ma Q., Qin S., Wan L., Xu J., Miao S.: *RSC Adv.*, 2013, 3, 17228
67. Chen X., Ye J., Ouyang S., Kako T., Li Z., Zou Z.: *ACS Nano.*, 2011, 5, 4310
68. Solaiyammal T., Murugakoothan P.: *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2019, 2, 171
69. Ibraheem A. M., Kamalakkannan J.: *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2020, 3, 183
70. Wang Y., Doren D. J.: *Solid State Commun.*, 2005, 136, 186
71. Yu H., Zhang S., Zhao H., Xue B., Liu P., Will G.: *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 16277
72. Cong J., Yang X., Hao Y., Kloo L., Sun L.: *RSC Adv.*, 2012, 2, 3625
73. Boschloo G., Lindstrom J., Magnusson E., Holmberg A., Hagfeldt A.: *J. Photochem. Photobiol., A*, 2002, 148, 11
74. Hara K., Horiguchi T., Kinoshita T., Sayama K., Arakawa H.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2001, 70, 151

75. Ferrere S., Zaban A., Gregg B. A.: *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 4490
76. Oskam G., Bergeron B. V., Meyer G. J., Searson P. C.: *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 6867
77. Bella F., Sacco A., Salvador G. P., Bianco S., Tresso E., Pirri C. F., Bongiovanni R.: *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 20421
78. Wang P., Zakeeruddin S. M., Moser J.-E., Humphry-Baker R., Grätzel M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 7164
79. Bergeron B. V., Marton A., Oskam G., Meyer G. J.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 937
80. Yella A., Lee H. W., Tsao H. N., Yi C., Chandiran A. K., Nazeeruddin M. K., Diau E. W.-G., Yeh C.-Y., Zakeeruddin S. M., Grätzel M.: *Science*, 2011, 334, 629
81. Bai Y., Yu Q., Cai N., Wang Y., Zhang M., Wang P.: *Chem. Commun.*, 2011, 47, 4376
82. Nusbaumer H., Zakeeruddin S. M., Moser J. E., Grätzel M.: *Chem.–Eur. J.*, 2003, 9, 3756
83. Obotowo I. N., Obot I. B., Ekpe U. J.: *J. Mol. Struct.*, 2016, 1122, 80
84. Hattori S., Wada Y., Yanagida S., Fukuzumi S.: *J. Appl. Phys.*, 2005, 127, 9648.
85. Green M., Emery K., Hishikawa Y., Warta W.: *Prog. Photovoltaics*, 2009, 17, 320
86. Bai Y.: *Chem. Commun.*, 2011, 47, 4376
87. Zhang Z., Chen P., Murakami T. N., Zakeeruddin S. M., Grätzel M.: *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 341
88. Gregg B. A., Pichot, F., Ferrere, S., Fields C. L.: *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 1422
89. Hardin B. E., Snaith H. J., McGehee M. D.: *Nat. Photonics*, 2012, 6, 162
90. Tennakone K., Kumara G., Kumarasinghe A. R., Wijayantha K. G. U., Sirimanne P. M.: *Semicond. Sci. Technol.*, 1995, 10, 1689
91. O'Regan B., Schwartz D. T. J.: *Appl. Phys.*, 1996, 80, 4749
92. Michaels H., Rinderle M., Freitag R., Benesperi I., Edvinsson T., Socher R., Gagliardi A., Freitag M.: *Chem. Sci.*, 2020, 11, 2895
93. Freitag M., Daniel Q., Pazoki M., Sveinbjörnsson K., Zhang J., Sun L., Hagfeldt A., Boschloo G.: *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 2634
94. Anandan S.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, 91, 843
95. Don M. F., Ekanayake P., Nakajima H., Mahadi A. H., Lim C. M., Atod A.: *Ionics*, 2019, 25, 5585
96. Kumar D. K., Swami S. K., Dutta V., Chen B., Bennett N., Upadhyaya H. M.: *FlatChem*, 2019, 15, 100105
97. Chiang C. H., Wu C. G.: *Org. Electron.*, 2013, 14, 1769
98. Prasad S., Devaraj D., Boddula R., Salla S., AlSalhi M. S.: *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2019, 2, 319
99. Wang H., Wei W., Hu Y. H.: *Top. Catal.*, 2014, 57, 607
100. Cao Y., Liu Y., Zakeeruddin S. M., Hagfeldt A., Grätzel M.: *Joule*, 2018, 2, 1108
101. Kamppinen A., Aitola K., Poskela A., Miettunen K., Lund P. D.: *Electrochim. Acta*, 2020, 335, 135652
102. Calogero G., Sinopoli A., Citro I., Di Marco G., Petrov V., Diniz A. M., Parola A. J., Pina F.: *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, 12, 883
103. Mikroyannidis J. A., Tsagkournos D. V., Balraju P., Sharma G. D.: *J. Power. Sources*, 2011, 196, 4152
104. Hara K., Arakawa H.: *Dye-sensitized solar cells. Handb. Photovolt. Sci. Eng.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester 2005
105. Qin C., Clark A. E.: *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 438, 26

106. Mann J. R., Gannon M. K., Fitzgibbons T. C., Detty M. R., Watson D. F.: *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 13057
107. Anderson N. A., Lian T.: *Chem. Rev.*, 2004, 248, 1231
108. Nazeeruddin M. K., Kay A., Rodicio I., Humphry-Baker R., Mueller E., Liska P., Vlachopoulos N., Grätzel M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6382
109. Nazeeruddin M. K., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Jirousek M., Liska P., Vlachopoulos N., Shklover V., Fischer C. H., Grätzel M.: *Inorg. Chem.*, 1999, 38, 6298
110. Nazeeruddin M. K., Pechy P., Grätzel M.: *Chem. Commun.*, 1997, 1705
111. Hao S., Wu J., Huang Y., Lin J.: *Sol. Energy*, 2006, 80, 209
112. Hernández-Martínez A. R., Estevez M., Vargas S., Quintanilla F., Rodríguez R.: *J. Appl. Res. Technol.*, 2012, 10, 38
113. Nazeeruddin M. K., Péchy P., Renouard T., Zakeeruddin S. M., Humphry-Baker R., Comte P., Liska P., Cevey L., Costa E., Shklover V., Spiccia L., Deacon G. B., Bignozzi C. A., Grätzel M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 1613
114. Sauv e G., Cass M. E., Coia G., Doig S. J., Lauerma n I., Pomykal K. E., Lewis N. S.: *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 6821
115. Kuciauskas D., Freund M. S., Gray H. B., Winkler J. R., Lewis N. S.: *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 392
116. Kuciauskas D., Monat J. E., Villahermosa R., Gray H. B., Lewis N. S., McCusker J. K.: *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 9347
117. Alebbi M., Bignozzi C. A., Heimer T. A., Hasselmann G. M., Meyer G. J.: *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 7577
118. Wong H. L., Mak C. S. K., Chan W. K., Djuri i c A. B.: *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90, 081107
119. Zhang T. T., Jia J., Wu H. S.: *Theor. Chem. Acc.*, 2012, 131, 1
120. Islam A., Sugihara H., Hara K., Singh L. P., Katoh R., Yanagida M., Takahashi Y., Murata S., Arakawa H.: *New. J. Chem.*, 2000, 24, 343
121. Sekar N., Gehlot V. Y.: *Resonance*, 2010, 15, 819
122. Ferrere S., Gregg B. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 843
123. Ferrere S.: *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1083
124. Ferrere S.: *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 329, 79
125. Alonso-Vante N., Nierengarten J.-F., Sauvage J.-P.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1649
126. Sakaki S., Kuroki T., Hamada T.: *J. Chem. Soc., Dalton Transac.*, 2002, 840
127. Bessho T., Constable Edwin C., Grätzel M., Hernandez R. A., Housecroft C. E., Kylberg W., Nazeeruddin M. K., Neuburger M., Schaffner S.: *Chem. Commun.*, 2008, 3717
128. Zhang D., Lanier S. M., Downing J. A., Avent J. L., Lum J., McHale J. L.: *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2008, 195, 72
129. Faccio R., Fernandez-Werner L., Pardo H., Mombru A. W.: *Recent Pat. Nanotechnol.*, 2011, 5, 46
130. Naik P., Elmorsy M. R., Su R., Babu D. D., El-Shafei A., Adhikari A. V.: *Sol. Energy*, 2017, 153, 600
131. Feng H., Li R., Song Y., Li X., Liu B.: *J. Power Sources*, 2017, 345, 59
132. Gao F. G., Bard A. J., Kispert L. D.: *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2000, 130, 49
133. Hemavathi B., Jayadev V., Pradhan S. C., Gokul G., Jagadish K., Chandrashekara G. K., Ramamurthy P. C., Pai R. K., Unni K. N. N., Ahipa T. N., Soman S., Balakrishna R. G.: *Sol. Energy*, 2018, 174, 1085

134. Naik P., Su R., Elmorsy M. R., El-Shafei A., Adhikari A. V.: *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2018, 17, 302
135. Ghasempour Nesheli F., Tajbakhsh M., Hosseinzadeh B., Hosseinzadeh R.: *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2020, 397, 112521
136. Maragani R., Misra R., Roy M. S., Singh M. K., Sharma G. D.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 8925
137. Qu S., Hua J., Tian H.: *Sci. China Chem.*, 2012, 55, 677
138. Kitamura T., Ikeda M., Shigaki K., Inoue T., Anderson N. A., Ai X., Lian T., Yanagida S.: *Chem. Mater.*, 2004, 16, 1806
139. Rehm J. M., McLendon G. L., Nagasawa Y., Yoshihara K., Moser J., Grätzel M.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 9577
140. Hara K., Wang Z. S., Sato T., Furube A., Katoh R., Sugihara H., Dan-Oh Y., Kasada C., Shinpo, A., Suga S.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 15476
141. Hara K., Sato T., Katoh R., Furube A., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K., Sugihara H., Arakawa H.: *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 597
142. Hara K., Sayama K., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Arakawa H.: *Chem. Commun.*, 2001, 569
143. Hara K., Kurashige M., Dan-oh Y., Kasada C., Shinpo A., Suga S., Sayama K., Arakawa H.: *New J. Chem.*, 2003, 27, 783
144. Hara K., Miyamoto K., Abe Y., Yanagida M.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 23776
145. Hara K., Dan-oh Y., Kasada C., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K., Arakawa H.: *Langmuir*, 2004, 20, 4205
146. Furube A., Katoh R., Hara K., Sato T., Murata S., Arakawa H., Tachiya M.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 16406
147. Wang Z., S., Hara K., Dan-Oh Y., Kasada C., Shinpo A., Suga S., Arakawa H., Sugihara H.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 3907
148. Wang Z., S., Cui Y., Dan-Oh Y., Kasada C., Shinpo A., Hara K.: *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 7224
149. Wang Z., S., Cui Y., Hara K., Dan-Oh Y., Kasada C., Shinpo A.: *Adv. Mater.*, 2007, 19, 1138
150. Wang Z., S., Cui Y., Dan-Oh Y., Kasada C., Shinpo A., Hara K.: *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 17011
151. Rehm J. M., McLendon G. L., Nagasawa Y., Yoshihara K., Moser J., Grätzel M.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 9577
152. Liu X., Cole J. M., Waddell P. G., Lin T.-C., Radia J., Zeidler A.: *J. Phys. Chem.*, 2012, 116, 727
153. Koumura N., Wang Z. S., Mori S., Miyashita M., Suzuki E., Hara K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 14256
154. Blouin N., Michaud A., Leclerc M.: *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2295
155. Horiuchi T., Miura H., Uchida S.: *Chem. Commun.*, 2003, 3036
156. Geiger T., Kuster S., Yum J. H., Moon S. J., Nazeeruddin M. K., Grätzel M., Nüesch F.: *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 2720
157. Wu W., Meng F., Li J., Teng X., Hua J.: *Synth. Met.*, 2009, 159, 1028
158. Sayama K., Tsukagoshi S., Mori T., Hara K., Ohga Y., Shinpo A, et al.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2003, 80, 47
159. Ehret A., Stuhl L., Spitler M. T.: *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 41, 9960
160. Kalyanasundaram K., Vlachopoulos N., Krishnan V., Monnier A., Graetzel M.: *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 2342
161. Kay A., Grätzel M.: *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 6272
162. Tachibana Y., Haque S. A., Mercer I. P., Durrant J. R., Klug D. R.: *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 1198

163. Wang Q., Campbell W. M., Bonfantani E. E., Jolley K. W., Officer D. L., Walsh P. J., Gordon K., Humphry-Baker R., Nazeeruddin M. K., Grätzel M.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 15397
164. Shalini S., Balasundaraprabhu R., Kumar T. S., Prabavathy N., Senthilarasu S., Prasanna S.: *Int. J. Energy Res.*, 2016, 40, 1303
165. Kang M. S., Kim J. H., Won J., Kang Y. S.: *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 5222
166. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
167. Rho W. Y., Jeon H., Kim H. S., Chung W. J., Suh J. S., Jun B. H.: *J. Nanomater.*, 2015, 2015
168. Kishimoto S., Maoka T., Sumitomo K., Ohmiya A.: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 2005, 69, 2122
169. Chang H., Lo Y. J.: *Sol. Energy*, 2010, 84, 1833
170. Harborne J. B., Williams C. A.: *Nat. Prod. Rep.*, 1998, 15, 631
171. Harborne J. B., Williams C. A.: *Nat. Prod. Rep.*, 1995, 12, 639
172. Prior R. L., Wu X.: *Free Radic. Res.*, 2006, 40, 1014
173. Maiaugree W., Lowpa S., Towannang M., Rutphonsan P., Tangtrakarn A., Pimanpang S., Maiaugree P., Ratchapolthavisin N., Sang-aroon W., Jareerboon W., Amornkitbamrung V.: *Sci. Rep.*, 2015, 5, 1
174. Ludin N. A., Al-Alwani Mahmoud A. M., Bakar Mohamad A., Kadhun A. A. H., Sopian K., Abdul Karim N.S.: *Renew. Sustain Energy Rev.*, 2014, 31, 386
175. Kay A., Humphry-Baker R., Grätzel M.: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 952
176. Wang X. F., Tamiaki H.: *Energy Environ. Sci.*, 2010, 3, 94
177. Wang X. F., Kitao O., Hosono E., Zhou H., Sasaki S., Tamiaki H.: *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2010, 210, 145
178. Ruiz-Anchondo T., Glossman-Mitnik D.: *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2009, 913, 215
179. Namitha K. K., Negi P. S.: *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.*, 2010, 50, 728
180. Zhu C., Bai C., Sanahuja G., Yuan D., Farré G., Naqvi S., Shi L., Capell T., Christou P.: *Arch. Biochem. Biophys.*, 2010, 504, 132
181. Murillo E., Giuffrida D., Menchaca D., Dugo P., Torre G., Meléndez-Martínez A. J., Mondello L.: *Food. Chem.* 2013, 140, 825
182. Narayan M. R.: *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, 16, 208
183. Gao F. G., Bard A. J., Kispert L. D.: *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2000, 130, 49
184. Yamazaki E., Murayama M., Nishikawa N., Hashimoto N., Shoyama M., Kurita O.: *Sol. Energy*, 2007, 81, 512
185. Isah K. U., Ahmadu U., Idris A., Kimpa M. I., Uno U. E., Ndamitso M. M., Alu N.: *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 2015, 4, 39
186. Koboyashi N., Schmidt J., Wray V., Schliemann W.: *Phyto-chem.*, 2001, 56, 429
187. Strack D., Vogt T., Schliemann W.: *Phytochem.*, 2003, 62, 247
188. Azeredo H. M. C.: *Inter. J. Food Sci. Technol.*, 2009, 44, 2365
189. Mabberley D. F.: *A Portable Dictionary of Vascular Plants*. Cambridge University Press 1997
190. Impellizzeri G., Piattelli M., Sciuto S.: *Phytochem.*, 1973 12, 2295

191. Hernández-Martínez A. R., Vargas S., Estevez M., Rodríguez R.: Dye-sensitized solar cells from extracted bracts Bougainvillea betalain pigments. 1st International Congress on Instrumentation and Applied Sciences, Cancun, Q. R., Mexico, 26–29 Oct 2010
192. Piattelli M., Imperato F.: *Phytochem.*, 1970, 9, 2557
193. Jackman R. L., Smith J. L.: *Anthocyanins and betalains.*, Natural Food Colourants. Ed. G. F. Hendry and J. D. Houghton, Blackie Academic & Professional, London 1996
194. Zhang D., Yamamoto N., Yoshida T., Minoura H., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 2002, 811
195. Zhang D., Lanier S. M., Downing J. A., Avent J. L., Lumc J., McHale J. L.: *J. Photochem. Photobiol., A*, 2008, 195, 72
196. Stoczewski Z.: *Badania właściwości elektronowych barwników kumarynowych stanowiących element pochłaniania światła w ogniach słonecznych. Praca dyplomowa (inżynierska) Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska 2016*
197. Hara K., Wang Z. S., Sato T., Furube A., Katoh R., Sugihara H., Dan-Oh Y., Kasada C., Shinpo A., Suga S.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 15476
198. Zhang X., Zhang J. J., Xia Y. Y.: *J. Photochem. Photobiol. A*, 2008, 194, 167
199. Hara K., Sato T., Katoh R., Furube A., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Sayama K., Sugihara H., Arakawa H.: *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 597
200. Marinado T., Hagberg D. P., Hedlund M., Edvinsson T., Johansson E. M. J., Boschloo G., Rensmo H., Brinck T., Sun, L. C., Hagfeldt A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 133
201. Benko G., Kallioinen J., Korppi-Tommola J. E. I., Yartsev A. P., Sundstrom V.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 489
202. O'Regan B., Moser J., Anderson M., Grätzel M.: *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 8720
203. Södergren S.; Hagfeldt A.; Olsson J.; Lindquist S. E.: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 5552
204. Solbrand A., Lindström H., Rensmo H., Hagfeldt A., Lindquist S. E., Södergren S.: *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 2514
205. Cao F., Oskam G., Searson P. C.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 17021
206. Dloczik L., Ieperuma O., Lauermaun I., Peter L. M., Ponomarev E. A., Redmond G., Shaw N. J., Uhlendorf I.: *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 10281
207. Nakade S., Kanzaki T., Kubo W., Kitamura T., Wada Y., Yanagida S.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 3480
208. Fredin K., Gorlov M., Pettersson H., Hagfeldt A., Kloo L., Boschloo G.: *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 13261
209. Hara K., Miyamoto K., Abe Y., Yanagida M.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 23776
210. Pelet S., Moser J.-E., Grätzel M.: *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 1791
211. Kavan L., Grätzel M.: *Electrochim. Acta*, 1995, 40, 643
212. Cameron P. J., Peter L. M.: *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 14394
213. Haque S. A., Tachibana Y., Klug D. R., Durrant J. R.: *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 1745
214. Kuciauskas D., Freund M. S., Gray H. B., Winkler J. R., Lewis N. S.: *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 392
215. O'Regan B., Moser J., Anderson M., Grätzel M.: *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 8720
216. Yan S. G., Hupp J. T.: *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 6867
217. Pina F., Melo M. J., Laia C. A. T., Parolaa A. J., Lima J. C.: *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 869

218. Păușescu I., Todea A., Dreavă D.-M., Boboescu T., Pațcan B., Pațcan L., Albulescu D., Badea V., Peter F., Tótós R., Ursu D., Szolga L., Medeleanu M.: *Materials*, 2022, 15, 6985
219. Calogero G., Di Marco G., Caramori S., Cazzanti S., Argazzic R., Bignozzi C. A.: *Energy Environ. Sci.*, 2009, 2, 1162
220. Martin H. D.: *Chimia*, 1995, 49, 45
221. Yamasaki H., Uefuji H., Sakihama Y.: *Arch. Biochem. Biophys.*, 1996, 332, 183
222. Willstätter R.: Nobel Lecture, 1915, <http://www.nobelprize.org/>
223. Czapek F.: *Biochemie der Pflanzen*. Gustav Fischer, Jena, 1922
224. <https://en.wikipedia.org/wiki/Anthocyanin>
225. Willstätter R., Everest A. E.: *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1913, 401, 189
226. Willstätter R., and Mallinson H.: *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1915, 408, 15
227. Willstätter R., and Mallinson H.: *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1915, 408, 147
228. Huntress E. H.: *J. Chem. Educ.*, 1928, 5, 1615
229. *Chromic Materials and Their Applications*. Ed. P. R. Somani, Applied Science Innovations Private Limited, Maharashtra, 2010
230. Kong J. M., Chia L. S., Goh N. K., Chia, T. F., Brouillard R.: *Phytochemistry*, 2003, 64, 923
231. Prima E. C., Nuruddin A., Yulianto B., Kawamurad G., Matsuda A.: *New J. Chem.*, 2018, 42, 11616
232. Calogero G., Bartolotta A., Di Marco G., Di Carlo A., Bonaccorso F.: *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 3244
233. Sinopoli A., Citro I., Calogero G., Bartolotta A.: *Dyes Pigm.*, 2017, 143, 291
234. Han F. L., Xu Y.: *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 2015, 36, 105
235. Cherepy N. J., Smestad G. P., Grätzel M., Zhang J. Z.: *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 9342
236. *Comparative Biochemistry of the Flavonoids*. Academic Press, London, 1967
237. Bayer E., Egeter H., Fink A., Nether K., Wegmann K.: *Angew. Chem.*, 1966, 5, 791
238. Goto T., Kondo T.: *Angew. Chem.*, 1991, 30, 17
239. Dangles O., Elhabiri M., Brouillard R.: *J. Chem. Soc.*, 1994, 2, 2587
240. Figueiredo P., Elhabiri M., Saito N., Brouillard R.: *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4788
241. Abdullah M. H., Syarifah Adilah MY., Noorsal E., Azurahaman C. A. C., Mamat M. H., Ahmad M. K., Banu I. B. S., Rusop M.: *Opt. Mater.*, 2022 133, 113016
242. *The systematic identification of flavonoids*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1970
243. Houghton A., Appelhagen I., Martin C.: *Plants*, 2021, 10, 726
244. Khoo H. E., Azlan A., Tang S. T., Lim S. M.: *Food Nutr. Res.*, 2017, 61, 1361779
245. Isah K. U., Ahmadu U., Idris A., Kimpa M. I., Uno U. E., Ndamitso M. M., Alu N.: *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 2015, 4, 5
246. Sreeja S., Pesala B.: *Mater. Renew. Sustain. Energy*, 2018, 7, 25
247. Amogne N. Y., Ayele D. W., Tsigie Y. A.: *Mater. Renewable Sustainable Energy*, 2020, 9, 23
248. Fleschhut J., Kratzer F., Rechkemmer G., Kulling S.E.: *Eur. J. Nutr.*, 2006, 45, 7
249. *Methods of Analysis for Functional Food and Nutraceuticals*. Ed. W. J. Hurst, CRC Press Inc., Boca Raton, 2002
250. Ayalew W. A., Ayele D. W.: *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, 2016, 1, 488

251. Harborne J. B.: *Comparative Biochemistry of the Flavonoids*. Academic Press, London, 1967
252. Dangles O., Elhabiri M., Brouillard R.: *J. Chem. Soc.*, 1994, 2, 2587
253. Moser J. A., Punchiewa S., Infelta P. P., M. Grätzel M.: *Langmuir*, 1991, 7, 3012
254. Connor P. A., Dobson K. D., McQuillan A. J.: *Langmuir*, 1995, 11, 4193
255. Xu Y., Chen W. K., Liu S.-H., Cao M.-J., Li J. Q.: *Chem. Phys.*, 2007, 331, 275
256. Meng S., Ren J., Kaxiras E.: *Nano Lett*, 2008, 8, 3266
257. Hug H., Bader M., Mair P., Glatzal T.: *Appl. Energy* 2014, 115, 216
258. Polo A. S., Murakami Iha N. Y.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, 90, 1936
259. Dai Q., Rabani J.: *New. J. Chem.*, 2002, 26, 421
260. Wongcharee K., Meeyoo V., Chavadej S.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2007, 91, 566
261. Calogero G., Di Marco G.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2008, 92, 1341
262. Alhamed M., Issa A. S., Doubal A. W.: *J. Electron Devices*, 2012, 16, 1370
263. Lim A., Kumara N. T. R. N., Tan A. L., Mirza A. H., Chandrakanthi R. L. N., Petra M. I., Ming M. C., Senadeera G. K. R., Ekanayake P.: *Spectrochim. Acta A*, 2015, 138, 596
264. Lucioli S., Di Bari C., Forni C., Di Carlo A., Barrajon-Catalan E., Micol V., Nota P., Teoli F., Matteocci F., Frattarelli A., Caboni E.: *J. Photochem. Photobiol. B*, 2018, 188, 69
265. Ahliha A. H., Nurosyid F., Supriyanto A., Kusummoningsih T.: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2018, 333
266. Al-Alwani M. A. M., Al-Mashaan A. B. S. A., Abdullah M. F.: *Int. J. Energy Res.*, 2019, 43, 7229
267. Atli A., Atilgan A., Altinkaya C., Ozel K., Yildiz A.: *Int. J. Energy Res.*, 2019, 43, 3914
268. Sampaio D. M., Suresh Babu R., Costa H. R. M., de Barros A. L. F.: *Ionics*, 2019, 25, 2893
269. Shalini S., Satish Kumar T., Prasanna S., Balasundaraprabhu R.: *Optik*, 2020, 212, 164672
270. Salwani Mohamad I., Norizan M. N., Mahmed N., Jamalullail N., Halin D. S. C., Salleh M. A. A. M., Sandu A. V., Baltatu M. S., Vizureanu P.: *Coatings*, 2022, 12, 1781
271. Hohenberg P. and Kohn W.: *Phys. Rev.*, 1964, 136, B864
272. Kohn W., Sham L. J.: *Phys. Rev.*, 1965, 140, A1133
273. Parr R. G., Yang W.: *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, Oxford 1989
274. *The Challenge of d and f Electrons*. Ed. D. R. Salahub and M. C. Zerner, ACS, Washington D.C. 1989
275. Runge E., Gross E. K. U.: *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52, 997
276. Bauernschmitt R., Ahlrichs R.: *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 256, 454
277. Casida M. E., Jamorski C., Casida K. C., Salahub D. R.: *J. Chem. Phys.*, 1998, 108, 4439
278. Stratmann R. E., Scuseria G. E., Frisch M. J.: *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 8218
279. Van Caillie C., Amos R. D.: *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 308, 249
280. Van Caillie C., Amos R. D.: *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 317, 159
281. Furche F., Ahlrichs R.: *J. Chem. Phys.*, 2002, 117, 7433
282. Scalmani G., Frisch M. J., Mennucci B., Tomasi J., Cammi R., Barone V.: *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 094107
283. *Time-Dependent Density-Functional Response Theory for Molecules*. Ed. D. P. Chong, World Scientific, Singapore 1995, 1, 155
284. Stratmann R. E., Scuseria G. E., Frisch M. J.: *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 8218

285. Adamo C., Jacquemin D.: *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 845
286. Dreuw A., Head-Gordon M.: *Chem. Rev.*, 2005, 105, 4009
287. Ordronneau L., Aubert V., Guerchais V., Boucekkine A., Le Bozec H., Singh A., Ledoux I., Jacquemin D., *Chem.–Eur. J.*, 2013, 19, 5845
288. Laurent A. D., Adamo C., Jacquemin D.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 14334
289. Liu J., Liang W. Z.: *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 184111
290. Cossi M., Barone V.: *J. Chem. Phys.*, 2001, 115, 4708
291. Caricato M., Mennucci B., Tomasi J., Ingrosso F., Cammi R., Corni S., Scalmani G., *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 124520
292. Improta R., Barone V., Scalmani G., Frisch M. J.: *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 054103
293. Mennucci B., Cappelli C., Guido C. A., Cammi R., Tomasi J.: *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 3009
294. Marenich A. V., Cramer C. J., Truhlar D. G., Guido C. G., Mennucci B., Scalmani G., Frisch M. J.: *Chem. Sci.*, 2011, 2, 2143
295. Zhou X., Kaminsky J., Wesolowski T. A.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 10565
296. Riccardi D., Schaefer P., Yang Y., Yu H., Ghosh N., Prat-Resina X., König P., Li G., Xu D., Guo H., Elstner M., Cui Q.: *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 6458
297. Wanko M., Hoffmann M., Frähmcke J., Frauenheim T., Elstner M.: *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 11468
298. König C., Neugebauer J.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 10475
299. Curutchet C., Kongsted J., Muñoz-Losa A., Hossein-Nejad H., Scholes G. D., Mennucci B.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 3078
300. Sanchez-Gonzalez A., Corni S., Mennucci B.: *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 5450
301. Onida G., Reining L., Rubio A.: *Rev. Mod. Phys.*, 2002, 74, 601
302. Tilocca A., Fois E.: *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 8683
303. Labat F., Le Bahers T., Ciofini I., Adamo C.: *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45, 1268
304. Jacquemin D., Perpète E. A., Laurent A. D., Assfeld X., Adamo C.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, 11, 1258
305. Garca G., Ciofini I., Fernández-Gómez M., Adamo C.: *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 1239
306. Dierksen M., Grimme S.: *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 10225
307. Fortrie R., Chermette H.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, 3, 852
308. Santoro F., Lami A., Improta R., Bloino J., Barone V.: *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 224311
309. Guthmuller J., Zutterman F., Champagne B.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, 4, 2094
310. Improta R., Santoro F., Barone V., Lami A.: *J. Phys. Chem. A*, 2009, 113, 15346
311. Klaumuenzer B., Kroener D., Saalfrank P.: *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114, 10826
312. Lopez G. V., Chang C.-H., Johnson P. M., Hall G. E., Sears T. J., Markiewicz B., Milan M., Teslja A.: *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 6750
313. Nebgen B., Emmert F. L. III, Slipchenko L. V.: *J. Chem. Phys.*, 2012, 137, 084112
314. Charaf-Eddin A., Planchat A., Mennucci B., Adamo C., Jacquemin D.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, 9, 2749
315. van Caillie C., Amos R. D.: *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 308, 249
316. Furche F., Ahlrichs R.: *J. Chem. Phys.*, 2002, 117, 7433

317. Scalmani G., Frisch M. J., Mennucci B., Tomasi J., Cammi R., Barone V.: *J. Chem. Phys.*, 2006, 124, 094107
318. Liu F., Gan Z., Shao Y., Hsu C. P., Dreuw A., Head-Gordon M., Miller B. T., Brooks B. R., Yu J. G., Furlani T. R., Kong J.: *Mol. Phys.*, 2010, 108, 2791
319. Liu J., Liang W. Z.: *J. Chem. Phys.*, 2011, 135, 184111
320. Piela L.: *Idee Chemii Kwantowej*. PWN, Warszawa 2003
321. Levy, M.: *Phys. Rev. A*, 1982, 26, 1200
322. Becke A. D.: *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648
323. Adamo C., Barone V.: *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 6158
324. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.: *J. Chem. Phys.*, 2010, 132, 154104
325. Becke A. D.: *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, 1040
326. Perdew J. P., Ernzerhof M., Burke K.: *J. Chem. Phys.*, 1996, 105, 9982
327. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.: *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865
328. *Time-Dependent Density Functional Theory*. Ed. M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, E. K. U. Gross, Springer, Heidelberg 2006
329. *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*. Ed. M. A. L. Marques, N. T. Maitra, F. M. S. Nogueira, E. K. U. Gross, A. Rubio, Springer, Heidelberg 2012
330. Ullrich C. A.: *Time-Dependent Density Functional Theory: Concepts and Applications*. Oxford University Press, New York 2012
331. Rosa A., Ricciardi G., Gritsenko O., Baerends E. J.: *Struct. Bonding*, 2004, 112, 49
332. Becke A. D.: *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648
333. Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J.: *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 11623
334. Ernzerhof M., Scuseria G. E.: *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 5029
335. Jacquemin D., Perpète E. A., Scuseria G. E., Ciofini I., Adamo C.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, 4, 123
336. Jacquemin D., Wathelet V., Perpète E. A., Adamo C.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, 5, 2420
337. J. Tomasi, B. Mennucci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 2005, 105, 2999
338. Cramer C. J., Truhlar D. G., *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 760
339. Kovalenko A., Hirata F.: *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 10095
340. Kovalenko A., Hirata F.: *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 10391
341. Foresman J. B., Frisch A.: *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Third Edition. Gaussian Inc., Wallingford (CT) 2015
342. Champagne B., Perpète E. A., van Gisbergen S., Baerends E. J., Snijders J. G., Soubra-Ghaoui C., Robins K., Kirtman B.: *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 10489
343. Dreuw A., Head-Gordon M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 4007
344. Magyar R. J., Tretiak S.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, 3, 976
345. Peach M. J. G., Benfield P., Helgaker T., Tozer D. J.: *J. Chem. Phys.*, 2008, 128, 044118
346. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*. Ed. J. M. Seminario, Elsevier, Amsterdam 1996
347. Iikura H., Tsuneda T., Yanai T., Hirao K.: *J. Chem. Phys.*, 2001, 115, 3540

348. Wiggins P., Gareth Williams J. A., Tozer D. J.: *J. Chem. Phys.*, 2009, 131, 091101
349. Schreiber M., Bub V., Fülischer M. P.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 3906
350. Jacquemin D., Perpète E. A., Scalmani G., Frisch M. J., Kobayashi R., Adamo C.: *J. Chem. Phys.*, 2007, 126, 144105
351. Grimme S., Neese F.: *J. Chem. Phys.*, 2007, 127, 154116
352. Masunov A. E.: *Int. J. Quantum Chem.*, 2010, 110, 3095
353. Meguellati K., Ladame S., Spichy M.: *Dyes Pigm.*, 2011, 90, 114
354. Send R., Valsson O., Filippi C.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, 7, 444
355. Jacquemin D., Zhao Y., Valero R., Adamo C., Ciofini I., Truhlar D. G.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, 8, 1255
356. Moore B. II, Autschbach J.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, 9, 4991
357. Michalski J., Stoczewski Z., Roszak S., Kucharska E., Bryndal I., Dymińska L., Lisiecki R., Hanuza J.: *Spectrochim. Acta, Part A*, 2024, 308, 123760
358. Chitumalla R. K., Gupta K. S. V., Malapaka C., Fallahpour R., Islam A., Han L., Kotamarthi B., Singh S. P.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 2630
359. Persson P., Bergström R., Ojamäe L., Lunell S.: *Adv. Quantum Chem.*, 2002, 41, 203
360. Sodeyama K., Sumita M., O'Rourke C., Terranova U., Islam A., Han L., Bowler D. R., Tateyama Y.: *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 472
361. Srinivas K., Yesudas K., Bhanuprakash K., Rao V. J., Giribabu L., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 20117
362. De Angelis F., Tilocca A., Selloni A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 15024
363. De Angelis F.: *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 493, 323
364. Persson P., Gebhardt J. C. M., Lunell S.: *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 3336
365. Liu S.-H., Fu H., Cheng Y.-M., Wu K.-L., Ho S.-T., Chi Y., Chou P.-T.: *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 16338
366. Persson P., Lundqvist M. J.: *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 11918
367. Lundqvist M. J., Nilsing M., Persson P., Lunell S.: *Int. J. Quantum Chem.*, 2006, 106, 3214
368. Persson P., Lundqvist M. J., Ernstorfer R., Goddard W. A., Willig F.: *J. Chem. Theory Comput.*, 2006, 2, 441
369. De Angelis F., Fantacci S., Mosconi E., Nazeeruddin M. K., Grätzel M.: *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 8825
370. De Angelis F., Fantacci S., Selloni A., Nazeeruddin M. K., Grätzel M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 14156
371. Agrawal S., Dev P., English N. J., Thampi K. R., MacElroy J. M. D.: *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 11101
372. De Angelis F., Fantacci S., Selloni A.: *Nanotechnology*, 2008, 19, 424002
373. Guo M., He R., Dai Y., Shen W., Li M.: *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 9166
374. Nilsing M., Persson P., Ojamae L.: *Chem. Phys. Lett.*, 2005, 415, 375
375. Chen J., Bai F.-Q., Wang J., Hao L., Xie Z.-F., Pan Q.-J., Zhang H.-X.: *Dyes Pigm.*, 2012, 94, 459
376. Zhang J., Kan Y.-H., Li H.-B., Geng Y., Wu Y., Su Z.-M.: *Dyes Pigm.*, 2012, 95, 313
377. Sánchez-de-Armas R., Miguel M. Á. S., Oviedo J., Sanz J. F.: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 225
378. Wu C.-G., Shieh W.-T., Yang C.-S., Tan C.-J., Chang C.-H., Chen S.-C., Wu C.-Y., Tsai H.-H. G.: *Dyes Pigm.*, 2013, 99, 1091
379. Zhang J., Li H.-B., Sun S.-L., Geng Y., Wua Y., Su Z.-M.: *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 568
380. Wang J., Li H., Ma N.-N., Yan L.-K., Su Z.-M.: *Dyes Pigm.*, 2013, 99, 440

381. Marotta G., Reddy M. A., Singh S. P., Islam A., Han L., De Angelis F., Pastore M., Chandrasekharam M.: ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5, 19, 9635
382. Vittadini A., Selloni A., Rotzinger F. P., Grätzel M.: Phys. Rev. Lett., 1998, 81, 2954
383. Li W., Wang J., Chen J., Bai F.-Q., Zhang H.-X.: Spectrochim. Acta, Part A, 2014, 118, 1144
384. Kaczmarek-Kędziera A., Ziegler-Borowska M., Kędziera D.: Chemia obliczeniowa w laboratorium organicznym. Wydawnictwo Naukowe UMK, Toruń 2014
385. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.: Chem. Rev., 2005, 105, 2999
386. Cammi R.: Molecular Response Functions for the Polarizable Continuum Model: Physical Basis and Quantum Mechanical Formalism. Springer, Cham 2013
387. Scalmani G., Frisch M. J.: J. Chem. Phys., 2010, 132, 114110
388. Hackbusch W.: Integral Equations – Theory and Numerical Treatment. Birkhäuser, Basel, 1995
389. Cossi M., Barone V.: J. Chem. Phys., 2000, 112, 2427
390. Cramer, C. J.: Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. Wiley & Sons, 2004.
391. Caricato M., Mennucci B., Tomasi J., Ingrosso F., Cammi R., Corni S., Scalmani G.: J. Chem. Phys., 2006, 124, 124520
392. Improta R., Barone V., Scalmani G., Frisch M. J.: J. Chem. Phys., 2006, 125, 054103
393. Improta R., Scalmani G., Frisch M. J., Barone V.: J. Chem. Phys., 2007, 127, 074504
394. Yanai T., Tew D., Handy N.: Chem. Phys. Lett., 2004, 393, 51
395. Perdew J. P.: Phys. Rev. B, 1986, 33, 8822
396. Electronic Structure of Solids '91, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin 1991
397. Kendall R. A., Dunning Jr. T. H., Harrison R. J.: J. Chem. Phys., 1992, 96, 6796
398. Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J.: Chem. Phys., 1981, 55, 117
399. Miertuš S., Tomasi J.: Chem. Phys., 1982, 65, 239
400. Pascual-Ahuir J. L., Silla E., Tuñón I.: J. Comp. Chem., 1994, 15, 1127
401. Dolg M., Wedig U., Stoll H., Preuss H.: J. Chem. Phys., 1987, 86, 866
402. Dunning Jr. T. H.: J. Chem. Phys., 1989, 90, 1007
403. Barone V., Cossi M.: J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 1995
404. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V.: J. Comp. Chem., 2003, 24, 669
405. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J.: Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT 2016

406. Allouche A. R.: *J. Comp. Chem.*, 2011, 32, 174
407. Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G. R.: *J. Chem. Inf.*, 2012, 4, 17
408. Dennington R., Keith T. A., Millam J. M.: *GaussView, Version 6*, Semichem Inc., Shawnee Mission KS 2016
409. O'Boyle N. M., Tenderholt A. L., Langner K. M.: *J. Comp. Chem.*, 2008, 29, 839
410. <http://www.gnuplot.info/>
411. De Proft F., Geerlings P.: *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1451
412. Pearson R. G.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533
413. Pearson R. G.: *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 581
414. Pearson R. G.: *J. Chem. Educ.* 1968, 45, 643
415. Parr R. G., v. Szentpály L., Liu S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 1922
416. <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/substance/pelargonidinchloride30670134043>
417. <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/substance/cyanidinchloride32270528585>
418. <https://www.sigmaaldrich.com/PL/pl/substance/delphinidinchloride33870528530>
419. Samanta P. N., Majumdar D., Roszak S., Leszczynski J.: *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124, 2817
420. Manzoor T., Niaz S., Pandith A. H.: *Int. J. Quantum Chem.*, 2019, 119, e25979
421. Shockley W.: *The Bell System Technical Journal*, 1949, 28, 435
422. Roa Díaz S.: *Physica B*, 2022, 624, 413427
423. Al-Alwani M. A. M., Mohamad A. B., Ludin N. A., Kadhum A. A. H., Sopian K.: *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2016, 65, 183
424. Marcus R. A.: *J. Chem. Phys.*, 1956, 24, 966
425. Hush N. S.: *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 962
426. Andrews D. L.: *Chem. Phys.*, 1989, 135, 195
427. Forster T.: *Ann. Phys.*, 1948, 437, 55
428. Curutchet C., Mennucci B.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 16733
429. Russo V., Curutchet C., Mennucci B.: *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 853
430. <https://gaussian.com/scrff/>
431. O'Regan B. C., Durrant J.: *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1799
432. Koopmans T.: *Physica*, 1934, 1, 104
433. Szabo A., Ostlund N. S.: *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Mineola, New York 1982
434. Jensen F.: *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley and Sons, 1990
435. Janak, J. F.: *Phys. Rev. B*, 1978, 18, 7165
436. Politzer P., Abu-Awwad F.: *Theor. Chem. Acc.*, 1998, 99, 83
437. Hamel S., Duffy P., Casida M. E., Salahub D. R.: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2002, 123, 345
438. Chen R., Yang X., Tian H., Wang X., Hagfeldt A., Sun L.: *Chem. Mater.*, 2007, 19, 4007
439. Yang J. S., Liao K. L., Wang C. M., Hwang C. Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 12325
440. Woon D. E., Dunning Jr. T. H.: *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 1358
441. Stoczewski Z.: *Badania adsorpcji barwników kumarynowych na powierzchni kryształów dwutlenku tytanu*. Praca dyplomowa (magisterska) Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska 2018

Suplement

Tabela S.1. Graficzna reprezentacja orbitali molekularnych uczestniczących we wzbudzeniach elektronowych kationu pelargonidyny *P* w fazie gazowej.

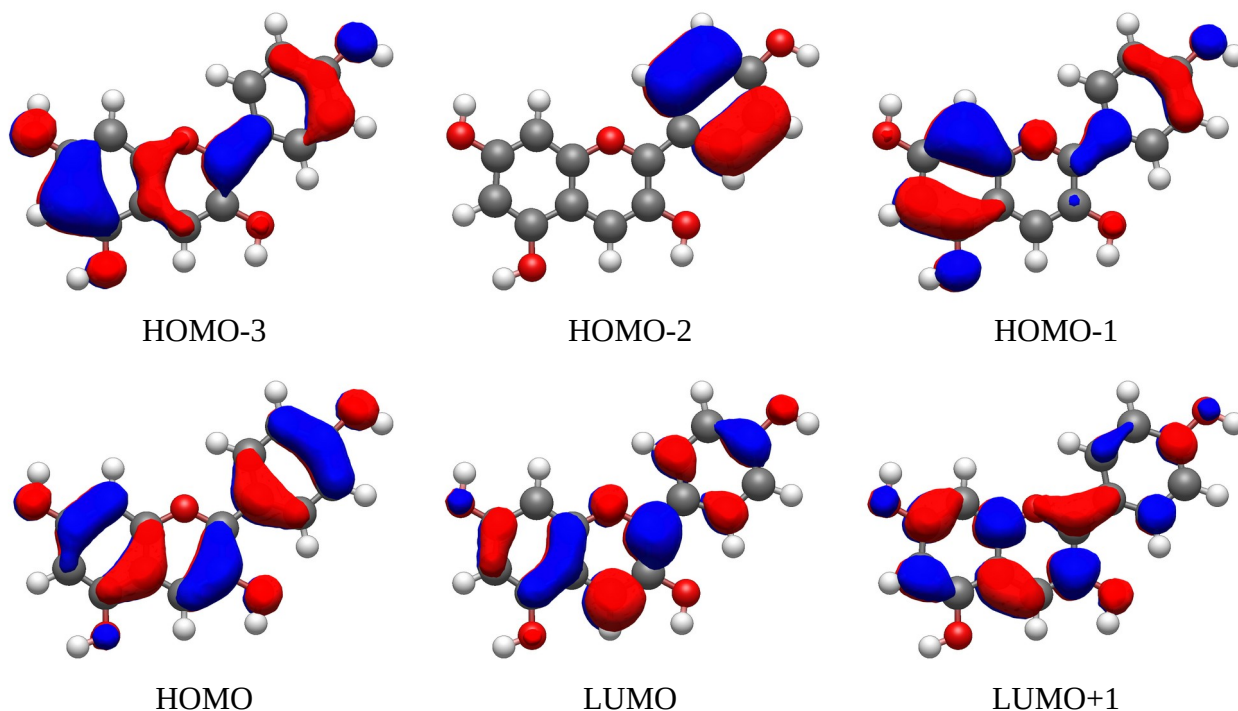


Tabela S.2. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kationu flawyliowego cyjanidyny *P* w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol *c* oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzбудzającego, *f* siłę oscylatora. *H* i *L* reprezentują kolejno orbital HOMO i LUMO.

Środowisko	Wzbudzenie	Przejście	<i>c</i>	λ [nm]	<i>f</i>
faza gazowa	S1	H-2 → L	-0,19792	474	0,4790
		H → L	0,67940		
	S2	H-1 → L	0,69791	435	0,0206
	S3	H-2 → L	0,67229	386	0,2533
		H → L	0,19944		
	S4		H-3 → L	0,63857	312
H-1 → L+1			0,11021		
H → L+1			-0,23966		

Suplement

woda	S1	H-2 → L	0,10901	476	0,6148	
		H-1 → L	0,15786			
		H → L	0,68019			
	S2	H-1 → L	0,67957	414	0,0724	
		H → L	-0,16241			
	S3	H-2 → L	0,69386	379	0,1725	
		H → L	-0,10614			
	S4	H-3 → L	0,64683	308	0,0309	
		H-1 → L+1	-0,10746			
		H → L+1	-0,22748			
	etanol	S1	H-2 → L	0,10845	477	0,6282
			H-1 → L	0,15198		
H → L			0,68165			
S2		H-1 → L	0,68101	415	0,0636	
		H → L	-0,15637			
S3		H-2 → L	0,69405	380	0,1762	
		H → L	-0,10576			
S4		H-3 → L	0,64749	308	0,0315	
		H-1 → L+1	-0,10712			
		H → L+1	-0,22568			

Tabela S.3. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kationu flawyliowego delfinidyny *P* w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol *c* oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, *f* siłę oscylatora. *H* i *L* reprezentują kolejno orbital HOMO i LUMO.

Środowisko	Wzbudzenie	Przejście	<i>c</i>	λ [nm]	<i>f</i>
faza gazowa	S1	H-1 → L	0,65450	477	0,0626
		H → L	0,24796		
	S2	H-2 → L	0,19463	473	0,5512
		H-1 → L	-0,26396		
		H → L	0,62607		
	S3	H-3 → L	-0,13353	414	0,0895
		H-2 → L	0,65502		
		H → L	-0,22095		

Suplement

	S4	H-3 → L	0,65484	330	0,0455
		H-2 → L	0,13380		
		H-2 → L+1	-0,11840		
		H → L+1	-0,17902		
woda	S1	H-2 → L	0,19235	481	0,6472
		H → L	0,67891		
	S2	H-1 → L	0,70190	437	0,0059
	S3	H-3 → L	-0,11974	410	0,1583
		H-2 → L	0,66190		
		H → L	-0,19907		
	S4	H-3 → L	0,66124	325	0,0422
		H-2 → L	0,12429		
		H-2 → L+1	-0,10832		
		H → L+1	-0,17183		
etanol	S1	H-2 → L	0,18780	482	0,6621
		H → L	0,68016		
	S2	H-1 → L	0,70202	439	0,0064
	S3	H-3 → L	-0,12096	411	0,1503
		H-2 → L	0,66326		
		H → L	-0,19454		
	S4	H-3 → L	0,66168	325	0,0437
		H-2 → L	0,12480		
		H-2 → L+1	-0,10805		
		H → L+1	-0,17013		

Tabela S.4. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kationu flawyliowego tricetynidyny *P* w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol *c* oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, *f* siłę oscylatora. *H* i *L* reprezentują kolejno orbital HOMO i LUMO.

Środowisko	Wzbudzenie	Przejście	<i>c</i>	λ [nm]	<i>f</i>
faza gazowa	S1	H-2 → L	0,10680	452	0,2947
		H-1 → L	0,43803		
		H → L	0,54209		

Suplement

	S2	H-2 → L	-0,14619	435	0,3621
		H-1 → L	0,55080		
		H → L	-0,41671		
	S3	H-3 → L	-0,11222	396	0,0178
		H-2 → L	0,67057		
		H → L	-0,17401		
	S4	H-3 → L	0,62722	319	0,0669
		H-2 → L	0,10458		
		H-2 → L+1	-0,16218		
		H → L+1	-0,25220		
<hr/>					
woda	S1	H-2 → L	0,21344	444	0,7119
		H → L	0,66841		
	S2	H-1 → L	0,70068	417	0,0216
	S3	H-2 → L	0,66346	396	0,0680
		H → L	-0,21401		
	S4	H-3 → L	0,64837	315	0,0590
		H-2 → L+1	-0,16232		
		H → L+1	-0,19385		
<hr/>					
etanol	S1	H-2 → L	0,20712	446	0,7246
		H → L	0,67081		
	S2	H-1 → L	0,70108	418	0,0216
	S3	H-2 → L	0,66542	396	0,0621
		H → L	-0,20764		
	S4	H-3 → L	0,64876	316	0,0608
		H-2 → L+1	-0,16134		
		H → L+1	-0,19348		

Tabela S.5. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku etanolu w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza przejście elektronu z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69553	496	0,9938	$3,72 \cdot 10^{-9}$
S2	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68936	422	0,0102	$2,61 \cdot 10^{-7}$
S5	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68317	382	0,2182	$1,00 \cdot 10^{-8}$
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,11069			
S18	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,61287	315	0,0262	$5,69 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,10206			
	H → L+39 $\pi \rightarrow \pi^*, d$ (CT)	0,16113			

Tabela S.6. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku acetonitrylu w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza przejście elektronu z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69512	495	0,9886	$3,72 \cdot 10^{-9}$
S2	H-1 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68851	422	0,0121	$2,20 \cdot 10^{-7}$
S5	H-2 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68512	382	0,2202	$9,94 \cdot 10^{-9}$
	H → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,10318			
S18	H-3 → L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,60417	315	0,0246	$6,05 \cdot 10^{-8}$
	H-1 → L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,13225			
	H-1 → L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,11381			
	H → L+39 $\pi \rightarrow \pi^*, d$ (CT)	0,15895			

Tabela S.7. Elektronowe stany wzbudzone o sile oscylatora równej co najmniej 0,100 kompleksu cyjanidyna-anataz z wiązaniem chemicznym w środowisku kwasu mrówkowego w zakresie światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu. Symbol c oznacza współczynnik komponentu funkcji falowej, λ długość fali światła wzbudzającego, f siłę oscylatora, natomiast τ_{ES} odnosi się do czasu życia elektronowego stanu wzbudzonego. H i L odnoszą się odpowiednio do orbitali HOMO i LUMO. Skrót CT oznacza przejście elektronu z kationu do półprzewodnika.

Stan elektronowy	Wzbudzenie	c	λ [nm]	f	τ_{ES} [s]
S1	H \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,69534	496	0,9916	$3,72 \cdot 10^{-9}$
S2	H-1 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68807	422	0,0130	$2,05 \cdot 10^{-7}$
S5	H-2 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,68717	382	0,2189	$9,99 \cdot 10^{-9}$
S18	H-3 \rightarrow L $\pi \rightarrow \pi^*$	0,54526	315	0,0200	$7,45 \cdot 10^{-8}$
	H-1 \rightarrow L+1 $\pi \rightarrow d$ (CT)	-0,11082			
	H-1 \rightarrow L+3 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,15354			
	H-1 \rightarrow L+4 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,13040			
	H \rightarrow L+14 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,12688			
	H \rightarrow L+17 $\pi \rightarrow d$ (CT)	0,11661			
	H \rightarrow L+40 $\pi \rightarrow \pi^*, d$ (CT)	0,10836			