به نام خدا

مطالعه نظری تابعیت چگالی بر روی گیرنده‌ی کوئینوکسالین برای سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ

مولف :

عبدالسلام باران زهی بخشان

انتشارات ارسطو

(سازمان چاپ و نشر ایران – ۱۴۰۴)

نسخه الکترونیکی این اثر در سایت سازمان چاپ و نشر ایران و اپلیکیشن کتاب رسان موجود می باشد

chaponashr.ir

سرشناسه : باران زهی بخشان، عبدالسلام، ۱۳۵۸
عنوان و نام پدیدآور : مطالعه نظری تابعیت چگالی بر روی گیرنده‌ی کوئینوکسالین برای سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ/ مولف عبدالسلام باران زهی بخشان.
مشخصات نشر : انتشارات ارسطو (سازمان چاپ و نشر ایران)، ۱۴۰۴.
مشخصات ظاهری : ۱۰۰ ص.
شابک : ۲-۰۳۹-۴۵۵-۶۲۲-۹۷۸
وضعیت فهرست نویسی : فیپا
موضوع : تابعیت چگالی - گیرنده‌ی کوئینوکسالین - سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ
رده بندی کنگره : Q۳۵۸
رده بندی دیویی : ۰۰۷/۹
شماره کتابشناسی ملی : ۹۷۲۷۷۷۹
اطلاعات رکورد کتابشناسی : فیپا

نام کتاب : مطالعه نظری تابعیت چگالی بر روی گیرنده ی کوئینوکسالین
برای سلول های خورشیدی حساس به رنگ
مولف : عبدالسلام باران زهی بخشان
ناشر : انتشارات ارسطو (سازمان چاپ و نشر ایران)
صفحه آرایی، تنظیم و طرح جلد: پروانه مهاجر
تیراژ : ۱۰۰۰ جلد
نوبت چاپ : اول - ۱۴۰۴
چاپ : زبرجد
قیمت : ۱۰۰۰۰۰ تومان
فروش نسخه الکترونیکی - کتاب‌رسان :
https://chaponashr.ir/ketabresan
شابک : ۲-۰۳۹-۴۵۵-۶۲۲-۹۷۸
تلفن مرکز پخش : ۰۹۱۲۰۲۳۹۲۵۵
www. chaponashr. ir

انتشارات ارسطو
چاپ و نشر ایران
Chaponashr.ir

تقدیم به

پدر ومادر مهربانم

همسر دوست داشتنی و عزیزم , همراه تک تک لحظات زندگیم، یار و یاور همیشگیم، که سرشار از صداقت در عشق و مهربانی است

فهرست

فصل اول: مقدمه کوئینوکسالین و سلول خورشیدی..... ۹

مقدمه ۹

کوئینوکسالین ۱۰

کاربرد کوئینوکسالین ۱۱

مشتقات کوئینوکسالین..... ۱۱

سنتز مشتقات کوئینوکسالین با استفاده از ید مولکولی ۱۱

سنتز مشتقات کوئینوکسالین با استفاده از اورتو فنیلن دی آمین متصل به پلیمر .. ۱۲

سنتز مشتقات کوئینوکسالین با استفاده ازمشتقات آلانین.....۱۳

سلول های خورشیدی ۱۴

انرژی خورشید.....۱۴

تاریخچه انرژی های خورشیدی ۱۵

سلول‌های خورشیدی: عملکرد و انواع..... ۲۰

کاربردهای انرژی خورشیدی ۲۱

مزایا و معایب انرژی خورشیدی.....۲۳

سلول های خورشیدی رنگ دانهای ۲۵

ساختار و اصول عملکرد ۲۵

ساختار سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ ۲۹

شیشه ی پوشیده شده با اکسید رسانای شفاف: ۳۰

فوتو الکترود تیتانیوم دی اکسید:..... ۳۰

رنگ های حساس به نور: ۳۱
الکترولیت اکسایش- کاهش: ۳۳
الکترود شمارشگر (کاتد): ۳۳
مواد ضد نشت: ۳۴
عملکرد سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ ۳۴
فصل دوم: شیمی محاسباتی ۳۷
مقدمه ۳۷
روشهای مکانیک مولکولی ۳۸
روشهای آغازین ۴۰
روش هارتری ـ فاک ۴۲
توابع پایه ۴۴
توابع نوع اسلیتر ۴۴
توابع نوع گوسین ۴۵
مجموعه های پایه ۴۶
مجموعه های پایه کمینه ۴۶
مجموعه های پایه توسعهیافته ۴۷
مجموعه های پایه دوتایی ـ زتا ۴۷
مجموعه های پایه شکافته ـ ظرفیتی ۴۸
مجموعه های پایه قطبشی ۴۹
مجموعه های پایه نفوذی ۵۰

روشهای نیمه تجربی ۵۱
نظریه تابعی چگالی (DFT) ۵۳
مقدمه ۵۳
مسئله بس ذرهای ۵۴
نظریه هوهنبرگ –کوهن ۵۶
معادلات کوهن-شم ۵۷
تابعی های تبادلی-همبستگی ۵۹
انجام بهینه‌سازی هندسی در محاسبات گوسین و مجموعه پایه‌ی کامل ۶۱
محاسبات فرکانس ۶۳
فصل سوم: نتایج و بحث ۶۵
مقدمه ۶۵
نرم افزار گوسین ۶۵
قابلیت های نرم افزارگوسین ۶۶
نرم افزارگوسویو ۶۶
محاسبات کوانتومی ۶۷
پارامترهای ساختاری ۶۸
گاف انرژی ۷۰
پتانسیل یونیزاسیون ۷۰
سختی جهانی ۷۱
پتانسیل شیمیایی ۷۱

نرمی جهانی ۷۲
الکترونگاتیوی..... ۷۲
طیف ماوراء بنفش..... ۷۴
طیف IR..... ۷۷
تحلیل طیف های جذبی در فاز آبی : ۷۸
تحلیل طیف های جذبی در فاز اتانول ۷۸
تحلیل طیف های جذبی در فاز گازی: ۷۸
تحلیل طیف های جذبی در فاز آب:..... ۷۹
تحلیل طیف های جذبی در فاز اتانول:..... ۷۹
طیف NMR..... ۸۲
تجزیه و تحلیل NBO ۹۰
نتیجه گیری ۹۳
منابع ۹۵

فصل اول:
مقدمه
کوئینوکسالین و سلول خورشیدی

مقدمه

انرژی خورشیدی پایدارترین منبع انرژی شناخته شده است و سلولهای خورشیدی حساس شده به رنگ به دلیل هزینه پایین و بازده بالای تبدیل، جزء مهمی از ترکیبات هتروسیکل حاوی نیتروژن اند که فعالیت کوئینوکسالین انرژی از اهمیت زیادی برخوردار است. مشتقات کوینوکسالین وسیعی از خود نشان میدهند. واحدهای کوئینوکسالین بهعنوان گیرندههای الکترونی بهدلیل توانایی جذب الکترونی قوی در سلولهای خورشیدی حساس شدهبهرنگ است. سلولهای خورشیدی حساس شده با رنگ نازک هستند. یکی از مهمترین اجزای این سلولها، رنگ است که نور خورشیدی ورودی را جذب مینمایند. رنگ در سلهای خورشیدی حساس شده به رنگ، نقش مهمی در افزایش بازدهی دارد.

رنگهای آلی بهدلیل مزایایی مانند: ضریب جذب مولی بالا، پایداری گرمایی، جذب خوب روی سطح نیمه هادی و تنوع ساختار که امکان طراحی رنگهای جدید را میدهد از ارجحیت بالاتری برخوردارند، امابازدهی کمتری دارند. یکی از راههای افزایش بازدهی سلهای خورشیدی، طراحی رنگهایی است که بتواند طیف وسیعی از نور خورشید را جذب نماید. از طرفی رنگهای دوپایه باعث عملکرد بهتر سلول نسبت به رنگهای تک پایه می باشند[۱].

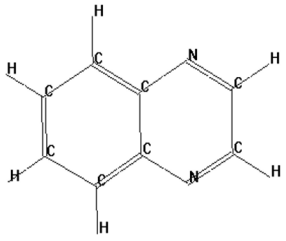
مشتقات جدیدی از کوئینوکسالین با گروههای دیکربوکسیلیک بهدلیل توانایی جذب الکترونی قوی میتوانند بهعنوان گیرندههای قوی الکترونی در سلولهای خورشیدی حساس شده به رنگ استفاده شوند. محاسبات نظری برای طراحی رنگهای جدید و مؤثر در سلولهای خورشیدی حساس به رنگ بسیار مهم است. در این بررسی نظری خصوصیات قیزیکی حساس کننده به منظور کشف ارتباط میان کارایی، ساختار و خصوصیات ترکیب

کوئینوکسالین خیلی مهم است. همچنین میتواند برای طراحی و سنتز حساس کننده های جدید با بازدهی بالا مفید میباشد.

کوئینوکسالین

کینوکسالین پودر کریستالی سفیدرنگ با جرم مولکولی ۱۵/۱۳۰گرم بر مول و فرمول مولکولی بسته $C_9H_8N_2$ بوده و دارای نقطه ذوب پایین (۲۹ -۳۰ درجه سانتی گراد) می باشد. کینوکسالین ها قدرت اسیدی (pka=۰/۵۶) ضعیفی دارند و درای نقطه جوش ۴۳۳فارنهایت می باشد. کوئینوکسالین، که در شیمی آلی بنزوپیرازین نیز نامیده می شود. یک ترکیب هتروسیکلی است که حاوی مجموعه حلقهای است که از یک حلقه بنزن و حلقه پیازین تشکیل شده است. که به نامهای بنزو {a}پریازین ، بنزو پر ایازین ، بنزو پاد ادیازین ، بنزو ادیازین ، ۴،۱-فنو پیا ازین ، کینازین و چینکسالین شناخته میشود[۲].

ولی در عوضحضور دو اتم نیتروژن در ساختار این ترکیب هتروسیکل، یا جفتالکترونهای آزاد غیرپیوندی منجر به افزایش قدرت بازی آن میشود. به همین دلیل با اسیدها تشکیل نمک میدهد و دارای قابلیت انحلال در آب می باشد. کینوکسالینها همانند ترکیبات آریلدیآمین و آریلتریآمین ها دو قطبیاند. و جزو ترکیبات دارای دو قطب محسوب میشوند. این ترکیبات دوقطبی، پایداری حرارتی بالایی در حدود بیشتر از ۴۰۰درجه سانتیگراد دارند و به سختی تجزیه میشوند.



شکل ۱-۱:ساختار مولکولی کوئینوکسالین را نشان می دهد.

کاربرد کوئینوکسالین

در میان ناجور حلقههای حاوی نیتروژن، مشتقات کوئینوکسالین بهعنوان ترکیبات فعال بیولوژیکی از اهمیت ویژهای برخوردارند. هر چند این ترکیبات بهندرت در طبیعت یافت میشوند حلقهی کوئینوکسالین سنتزی در بسیاری از آنتیبیوتیکها نظیر اکیومومایسین، لوومایسین و *اکتینومایسین*، ترکیبات ضد دیابت، ضدHIV ، داروهای ضدسرطان، ضد باکتریهایی از قبیل کاربادوکس، کوئیندوکسین، سیادوکس و اولاکوئین دوکس ، ضدقارچ، ضدافسردگی و ضد انگل وجود دارد. علاوه براین، کاربردهای دیگر این ترکیب در رنگ ها، مواد موثرالکترولومینانس، نیمههادیهای آلی بلوکهای ساختمانی، درسنتزکنندههای آنیونی، حفر کنندهها ، عوامل شکست DNA و سوئیچهای کنترلکنندهی شیمیایی میباشند [۱].

مشتقات کوئینوکسالین

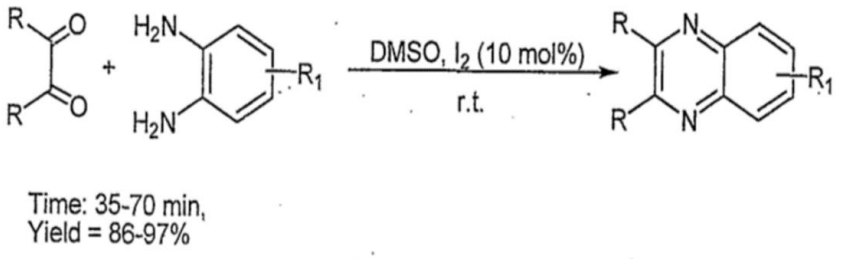
تاکنون روشهای مختلفی برای سنتز مشتقات کوئینوکسالین ارائه شدهاند. که عمدهترین روش تهیه کوئینوکسالینها براساس واکنش تراکمی بین آریل ۱،۲- دی کربونیلها در شرایط رفلاکس اتانول ، اسید کلریدریک و یا استیک اسید بوده است . میتوان کوئینوکسالین را با بسیاری از روشها از قبیل استفاده از ید مولکولی، استفاده از مشتقات آنالین، هیدروژن سولفات های فلزی، سریک آمونیوم نیترات، ۲-یدوکسی بنزوئیک اسیدو....سنتز کرد[۳].

- هر کدام از این روشها دارای معایبی از قبیل زمان زیاد واکنش و راندمان نامناسب میباشند. بههمین دلیل در چند سال اخیر تلاش شده است که روش های مناسبتری جایگزین گردد و از کاتالیزورهایی استفاده گردد که دارای ویژگیهایی از قبیل : شرایط ملایم انجام واکنش، بالا بودن سرعت واکنش و بالا بودن بازده واکنش باشند. در ادامه به اختصار به برخی از نمونه های سنتزی کوئینوکسالین اشاره می شود.

سنتز مشتقات کوئینوکسالین با استفاده از ید مولکولی

در سالهای اخیر از ید مولکولی در سنتز آلی بهعنوان یک کاتالیزور اسید لوئیس ملایم،در دسترس،غیر سمی و ارزان قیمت برای تبدیلات گروههای عاملی و سنتز رواج زیادی یافته

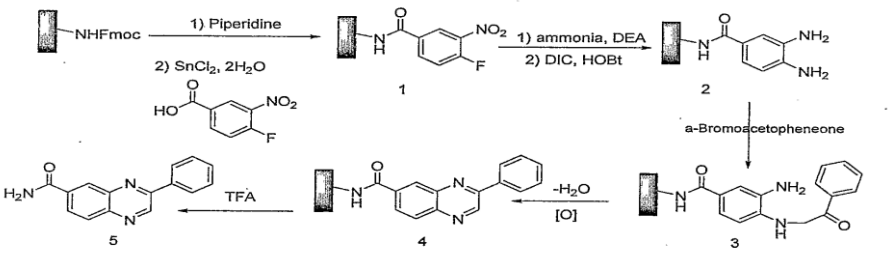
و توجه زیادی به خود جلب کرده است. در این زمینه دو گزارش مستقل از مقادیر کاتالیزوری ید مولکولی برای سنتز مشتقات کوئینوکسالین استفاده کردند. در گزارش اول واکنش با استفاده از مقدار اکیوالان یکسان o-فنیلن دی آمین ، -αدی کتون و ۱۰درصدمولی ید ، در دمای اتاق ودر حلال دیمتیلسولفوکساید انجامشدهاست[۱].



شکل۱-۲ سنتزکوئینوکسالین با استفاده از ید مولکولی

سنتز مشتقات کوئینوکسالین با استفاده از اورتو فنیلن دی آمین متصل به پلیمر

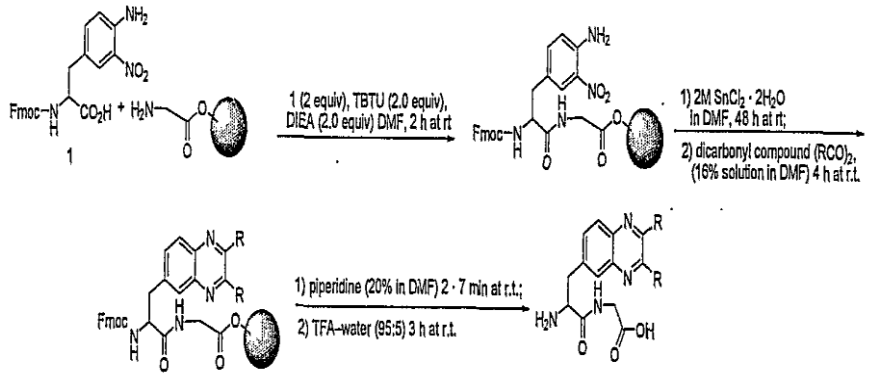
سنتز کوئینوکسالین با استفاده از روش نشاندن بر روی فاز جامد با الگوهای مختلفی انجام شده است. نخستین بار الگوهایی بر مبنای سنتز فاز جامد کوئینوکسالین گزارش شده است . این الگوها بهصورت سنتز فاز جامد کوئینوکسالین با استفاده از o-فنیلن دی آمین متصل به پلیمر متصل شده اند. و واکنش آن با α-برومو کتون برای تولید کوئینوکسالین بهصورت طرح زیر نشان داده شده است[۲].



شکل۱-۳ سنتز کوئینوکسالین با استفاده از اورتوفنیلن دی آمین

سنتز مشتقات کوئینوکسالین با استفاده ازمشتقات آلانین

الگویی برای سنتز فاز جامد دی پپتیدها شامل آنالوگهای آنالین (کوئینوکسالین ۶-ایل) گزارش شده است این روش شامل تشکیل یک کوئینوکسالین بوسیله ی تراکم بین یک ترکیب $\boldsymbol{\alpha}$-دی کربونیل و $\boldsymbol{\beta}$-(۴-۳-دی آمینوفنیل) آلانین تثبیت شده بر روی جامد میباشد [۳].



شکل۱-۴ سنتز کوئینوکسالین با استفاده از مشتقات آلانین

سلول های خورشیدی

رشد مصرف جهانی انرژی در قرن اخیر و همراه با آن افزایش انتشار گازهای گلخانهای، با آلودگی بیش از پیش محیط زیست و خسارات جبران ناپذیر برای منابع حیاتی همراه بوده است. بهمنظور کاهش اتکا جهانی به منابع طبیعی پایانپذیر و سوختهای مخرب محیط زیست، تلاشهای علمی فراوانی برای کاهش هزینههای تولید انرژی از منابع تجدید پذیر صورت گرفته است. از جمله،تلاش برای تولید انرژی الکتریکی با استفاده از نور خورشید، که با استفاده از خاصیت ذاتی نیمهرساناها انجام شده است. نخستین سلولهای خورشیدی بر پایه نیمهرساناها، که بازده آن ها به بیش از٪ ۱۰ میرسید در سا لهای ۱۹۶۰ - ۱۹۵۰ ساخته شدند. هم اکنون ٪ ۹۰ - ۸۵ قطعات فوتوولتایی خورشیدی در سراسر جهان بر پایه قرصهای نازک بلوری سیلیکون ساخته می شوند. امروزه استفادهاز نیمه رساناها تحول عظیمی در صنایع اپتیکی و الکترونیکی بهوجود آورده است[۳].

سلول خورشیدی دستگاهی است که قابلیت تبدیل انرژی خورشید را به انرژی الکتریکی با استفاده از اثر فوتوولتایی دارد. در سالهای اخیر، بهدلیل توسعه نسلهای مختلف سلولهای خورشیدی،انواع گوناگونی از آن ها، شامل سلولهای خورشیدی سیلیکونی، حساس شده به رنگ دانه، نقاط کوانتومی، آلی و نسلهای جدید ساخته شده اند. در میان انواع مختلف این سلولها، نوع پلیمری آن بهدلیل انعطافپذیری، وزن سبک، امکان طراحی مواد بهکار رفته در ساختار آنها، ضریب جذب زیاد، فرایندپذیری در حالت محلول و فنون ساخت ارزان قیمت توجه بسیاری را به خود جلب کرده اند.

انرژی خورشید

خورشید به‌عنوان یکی از منابع انرژی بی‌نهایت، تمیز و مقرون به صرفه می‌تواند آینده‌ی انرژی و سوخت را متحول کند. خورشید به‌عنوان یک رآکتور هسته‌ای طبیعی، بسته‌های کوچکی از انرژی به نام فوتون را آزاد می‌کند، فوتون‌ها در مدت‌زمان تقریبی ۵/۸ دقیقه فاصله‌ی ۱۵۰ میلیون کیلومتری خورشید تا زمین را طی می‌کنند. این ذرات برای تولید انرژی خورشیدی سالانه و برآورده ساختن نیازهای انرژی جهانی کافی هستند.[۴].

توان فتوولتائیک فعلی تنها پنج‌دهم از انرژی مصرفی ایالات‌متحده را تشکیل می‌دهد؛ اما فناوری خورشیدی در حال پیشرفت است و هزینه‌ی پیاده‌سازی این نوع انرژی هم با سرعت چشم‌گیری در حال کاهش است. فناوری‌های متعددی برای تبدیل نور خورشید به انرژی مصرفی ساختمان‌ها وجود دارند. متداول‌ترین فناوری‌های خورشیدی برای خانه‌ها و شرکت‌ها فناوری آب گرم خورشیدی، طراحی خورشیدی پاسیو برای سرمایش و گرمایش محیط و فناوری فتوولتائیک خورشیدی برای برق هستند. سازمان‌ها و صنایع از این فناوری‌ها برای افزایش منابع انرژی، بهبود بازدهی و کاهش هزینه‌ها استفاده می‌کنند. متداول‌ترین نوع انرژی خورشیدی، انرژی فتوولتائیک است. سیستم فتوولتائیک خورشیدی یک سیستم الکتریکی است که از پنل‌های خورشیدی، معکوس‌کننده و چند مؤلفه‌ی دیگر (مونتاژ، کابل و ...) تشکیل شده است[۶-۵].

تاریخچه انرژی های خورشیدی

کاربرد انرژی خورشیدی به قرن هفتم قبل از میلاد مسیح باز میگردد. از انرژی خورشیدی برای گرمایش، پخت و پز، روشنائی و روشن نمودن آتش استفاده میکردند. یونانیان و رومیان باستان معماریهایی را برای استفاده از نور و گرمایش انرژی خورشیدی در داخل ساختمان خود داشته اند[۷].