وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

قسم الكيمياء

استخدام نظرية دوال الكثافة في تقييم كفاءة الصبغات العضوية كمتحسسات للخلايا الشمسية

رسالة ماجستير مقدمة الى مجلس كلية العلوم في جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في الكيمياء

من قبل

نبأ برهان علي

بكالوريوس علوم كيمياء/ جامعة ديالى 2011

بإشراف

أ.د.عامر فاضل داود النعيمي

أ.م.د.صلاح الدين جاسم حمادي

1438هـ العراق 2017م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَٰنِ الرَّحِيمِ

﴿ وَالشَّمْسُ تَجْرِي لِمُسْتَقَرٍّ لَّهَا ذَٰلِكَ تَقْدِيرُ

الْعَزِيزِ الْعَلِيمِ ﴾

سورة يس -٣٨-

إقرار المشرفين

نقر بأن إعداد الرسالة الموسومة(استخدام نظرية دوال الكثافة في تقييم كفاءة الصبغات العضوية كمتحسسات للخلايا الشمسية) المقدمة من قبل الطالبة **نبأ برهان علي** قد جرت تحت إشرافنا في كلية العلوم – جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء.

المشرف الأول

التوقيع:

الأسم: د. عامر فاضل داود

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2017

المشرف الثاني

التوقيع:

الأسم: د. صلاح الدين جاسم حمادي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2017

إقرار رئيس قسم علوم الكيمياء

بناءا على التوصيات المتوافرة أرشح هذه الرسالة للمناقشة

التوقيع:

الأسم: د. وسن باقر علي

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: / / 2017

إقرار الخبير العلمي

أقر أن الرسالة الموسومة(استخدام نظرية دوال الكثافة في تقييم كفاءة الصبغات العضوية كمتحسسات للخلايا الشمسية) المقدمة من طالبة الماجستير(نبأ برهان علي) إلى قسم علوم الكيمياء قد تم مراجعتها من الناحية العلمية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

التوقيع:

الاسم: د.حسن رشيد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2017

إقرار المقوم اللغوي

أقر أن إعداد هذه الرسالة الموسومة (استخدام نظرية دوال الكثافة في تقييم كفاءة الصبغات العضوية كمتحسسات للخلايا الشمسية) التي قدمتها طالبة الماجستير (نبأ برهان علي) قد تمت مراجعتها من الناحية اللغوية وصحح ما ورد فيها من أخطاء لغوية وتعبيرية وبذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة بقدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب وصحة التعبير.

التوقيع:

الأسم: د.محمد عبد الرسول سلمان

المرتبة العلمية: مدرس

التاريخ: / / 2017

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة ، نشهد بأننا أطلعنا على هذه الرسالة الموسومة (استخدام نظرية دوال الكثافة في تقييم كفاءة الصبغات العضوية كمتحسسات للخلايا الشمسية) وقد ناقشنا **الطالبة نبأ برهان علي** في محتوياتها وفيما له علاقة بها، ونرى بأنها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير في علوم الكيمياء.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الأسم: د.أحلام محمد فرحان

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2017

عضو اللجنة

التوقيع:

الأسم: د.عبد الكريم محمد علي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2017

عضو اللجنة

التوقيع:

الأسم: د.أحمد نجم عبد

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2017

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الأسم: د.عامر فاضل داود

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2017

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الأسم: د.صلاح الدين جاسم حمادي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التاريخ: / / 2017

مصادقة عمادة كلية العلوم

التوقيع:

الأسم: د.تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2017

الإهداء

أهدي هذا الجهد المتواضع إلى من بعث رحمة للعالمين سيد المحبين معلمنا وقدوتنا سيدنا محمد الذي نزل عليه القرآن فأضاءت الدنيا تعاليمه جزاه الله عنا خير ما جزى نبيا عن أمته

ثم الى من تعجز الكلمات عن وصفها وإيفائها حقها والدتي الحبيبة التي أغدقت علي بعطاياها حتى أوصلتني الى ما وصلت إليه ألان

وإلى من مهد دربي وكان سندا ودعما لي والدي الحنون

والى من أشدّ به أزري أخي العزيز

اسأل الله تعالى أن يحفظهم لي

نبأ

الشكر والتقدير

في هذا المقام أتقدم بالحمد والثناء أولا الى الله العلي القدير الذي أمدني بعونه ونصره طوال مسيرتي في طلب العلم فعلمني مالم أكن اعلم فله الحمد حمدا طيبا كثيرا مباركا بدوام وجهه الكريم

ثم أتقدم بالشكر الى والدي الحبيبين فهما السبب في حبي للعلم وحرصي على التعلم

وأتقدم بالشكر الجزيل الى أستاذي الفاضل الدكتور عامر فاضل داود اسأل الله أن يحفظه

وشكري الجزيل الى أستاذي الفاضل الدكتور صلاح الدين جاسم الذي لم يبخل علي بنصحه وتوجيهاته التي غيرت مجرى الرسالة نحو الأفضل أسال الله أن يبارك في عمره وصحته وعلمه

وأتقدم أيضا بالشكر والامتنان الى كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء والى جميع أساتذتي في قسم الكيمياء لتعاونهم معي

وأتقدم بالشكر الجزيل والموصول الى الدكتورة كفاء التي أرشدتني ووجهتني نحو الصواب ولم تبخل علي بذلك فجزاها الله خير الجزاء

وشكري الى الدكتور عبد الكريم السامرائي لما قدمه لي من مساعدة وفقه الله

وأخيرا أتقدم بالشكر الى كل من وقف جانبي وشجعني ودعا لي بظهر الغيب .

الخلاصة

في هذه الرسالة جرى البحث والتقصي عن الصبغات الطبيعية التي يمكن استخدامها في الخلايا الشمسية بصفتها مواد متحسسة للضوء ومحاولة تحديد كفاءتها في هذا المجال وقد تم ذلك من خلال استخدام البرامجيات المعروفة Molecular modeling وتحديدا طرق DFT و HF باستخدام مجموعة من القواعد الساندة مثل 3-21G, 6-31G, 6-311G إضافة الى معامل تقريب B3LYP وقد تم إجراء الحسابات على وفق برنامج ChemBio3D ultra program 14 وباستخدام الحاسبة الشخصية P.C.

تم دراسة عدد من الصبغات الطبيعية والتي بلغت 25 نوع بطرق حسابية مختلفة لمجموعة من العوامل المهمة التي تدخل في تقييم كفاءة هذه الصبغات في استخدامات الطاقة الشمسية ومن هذه العوامل:

1.طاقة الفجوة.

2.قمم أطياف الامتصاص.

3.قيم Global Electrophilicity.

4.فولتية الدائرة المفتوحة لـTiO_2.

5.فولتية الدائرة المفتوحة لـPCBM.

وبالنظر إلى عدم وجود طريقة حسابية محددة يمكن اعتبارها الأدق في معالجة هذا العدد المتنوع من الصبغات الخمسة والعشرين ولعدم وجود تطابق تام في نتائجها فقد تم اعتماد أسلوب المعالجات الإحصائية في اختيار الصبغات الاعلى كفاءةً بناءاً على ما تقدم من عوامل تقييم كفاءة الأداء إذ ظهر أن صبغة Delphinidin هي الاعلى كفاءة عند استخدام TiO_2 بصفتها حزمة توصيل Conduction band في حين كانت صبغتي Luteolinidin+glucose, وApigeninidin+glucose هما الأوفر حظاً والأعلى كفاءةً عند استخدام PCBM كحزمة توصيل.

تم أيضا إجراء بعض التجارب العملية لغرض الموازنة بين كفاءة صبغتين، الأولى تمثل الصبغة الموجودة في الملفوف الأحمر الحاوية على الانثوسيانين وهي المصدر الرئيس لصبغة Delphinidin التي تم عدّها الصبغة الأكفاء من ناحية التحسس الضوئي من بين كل الصبغات الخمس والعشرين التي تمت دراستها والثانية صبغة الكلوروفيل الموجودة في سعف النخيل، وفي كلا الخليتين تم استخدام طبقة الانود TiO_2 وطبقة الكاثود مسحوق الكربونC النتائج المستحصلة من هاتين التجربتين أثبتت إن سعف النخيل يمتلك مادة صبغية أعلى كفاءة من حيث تحسسها للضوء مما يفتح أفاق جديد لدراسة هذه الظاهرة بشكل اكبر في مجال الخلايا الشمسية وأن هذه

النتيجة ستكون ذات أبعاد إستراتيجية على المستوى الوطني على قدر ما يتصف به العراق من كونه الأول في العالم في إنتاج النخيل.

فهرست المحتويات

الموضوع	الفهرست
الخلاصة	I
فهرست المحتويات	III
قائمة الجداول	IV
قائمة الأشكال	VI
قائمة الاختصارات أو الرموز	VIII
الفصل الأول: المقدمة	
1-1 المقدمة	1
1-2 الطاقة الشمسية	1
1-3 الخلية الشمسية المتحسسة للصبغة	2
1-3-1آلية عمل الخلية الشمسية المتحسسة للصبغة	3
1-4 الأصباغ	4
1-4-1 أنواع الأصباغ المتحسسة	4
1-4-1-1 الأصباغ اللاعضوية	4
1-4-1-2 الأصباغ العضوية	5
1-5 مواد فجوة الحزمة المنخفضة	7
1-6 الكيمياء النظرية	8
1-6-1 النمذجة الجزيئية	9
1-7 الدراسات السابقة	10
1-8 الهدف من البحث	28
الفصل الثاني: طرائق الحساب والعمل	
2-1 طرائق الحسابات	29
2-1-1 برنامج Chembio3D ultra program 14	29
2-1-2 نوع العمل	29
2-1-3 أساليب الحساب	29
2-1-4 القواعد المستخدمة	29

2-1-5 معاملات التقريب	29
2-2 طرائق العمل	30
2-2-1 المواد والأدوات المستخدمة	30
2-2-2 العمل	31
الفصل الثالث:النتائج والمناقشة	
3-1 نتائج الحسابات النظرية ومناقشتها	35
3-1-1 الأطوال الموجية للصبغات	60
3-1-2 المعالجات الإحصائية	64
3-2 النتائج العملية والمناقشة	69
الاستنتاجات	72
الدراسات المستقبلية	73
المصادر	74
الخلاصة باللغة الانكليزية	

قائمة الجداول

رقم الجدول	عنوان الجدول	الصفحة
1-1	مجموعة الانثوسيانينات والمجاميع المرتبطة بها	6
2-1	الأجهزة المستخدمة	30
2-2	المواد المستخدمة	30
3-1	مجموعة الأصباغ الطبيعية المحتوية على جزيئة كلوكوز	35
3-2	قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/3-21G	42
3-3	قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة HF/B3LYP/3-21G	43
3-4	قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة HF/B3LYP/3-21G	45

3-5	قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/3-21G	46
3-6	قيم Global electrophilicity المحسوبة بطريقة HF/B3LYP/3-21G	48
3-7	قيم Global electrophilicity المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/3-21G	49
3-8	قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/6-31G	51
3-9	قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/6-31G	53
3-10	قيم Global electrophilicity المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/6-31G	54
3-11	قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة DFT/B3LYP/6-311G	55
3-12	قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة DFT/B3LYP/6-311G	57
3-13	قيم Global electrophilicity المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/6-311G	58
3-14	أطياف الامتصاص للصبغات الطبيعية التي تم الحصول عليها بطريقة TD-DFT/B3LYP/3-21G	60
3-15	أطياف الامتصاص للصبغات الطبيعية التي تم الحصول عليها بطريقة TD-DFT/B3LYP/6-31G	61
3-16	أطياف الامتصاص للصبغات الطبيعية التي تم الحصول عليها بطريقة TD-DFT/B3LYP/6-311G	63
3-17	قيم Global electrophilicity للطرق الحسابية المختلفة	65
3-18	قيم Voc باستخدام PCBM للطرق الحسابية المختلفة	66
3-19	قيم Voc للصبغات عند استخدام TiO_2 في الخلية الشمسية للطرق الحسابية المختلفة	68

3-20	قيم العوامل المتغيرة للخلايا الشمسية المحضرة DSSC	71

قائمة الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
1-1	مخطط يبين آلية عمل الخلية الشمسية DSSC	3
1-2	التركيب الكيميائي للبيتالاين	5
1-3	التركيب الكيميائي للانثوسيانينات	6
1-4	التركيب الكيميائي للكلوروفيل	7
1-5	التركيب الكيميائي للكاروتينويد	7
1-6	التركيب الكيميائي لكل منSi_PCPDTBT, PCPDTBT	8
1-7	الصبغات المدروسة بشكل ثلاثي الأبعاد	10
1-8	أشكال الأصباغ العضوية المحضرة	11
1-9	المركب PPV بشكل ثلاثي الأبعاد	12
1-10	ارتباط المعقد بسطح TiO_2	12
1-11	التركيب العام للمعقدات المحضرة	13
1-12	التركيب الكيميائي لمجموعة مركبات Fluorenone-based	14
1-13	التركيب لكيميائي لمجموعة أصباغ Coumarin-based	14
1-14	التركيب الكيميائي لصبغة Chrysanthemin	15
1-15	التركيب الكيميائي لجزيئات مستندة على وحدات Thiophene, Diphenylamine	16
1-16	التركيب الكيميائي للمركبات A,B,C,D	17
1-17	التركيب الكيميائي لمجموعة أصباغ Thiazole derivatives (pyt)،4H-pyran-4-ylidene	17
1-18	التركيب الكيميائي للمركبات (a-e)	18
1-19	التركيب الكيميائي لأصباغ PorphyrinYD22-YD28	19
1-20	التركيب الحلقي والمفتوح للأوزون	20
1-21	التركيب الكيميائي لصبغة Porphyrin	21

1-22	التركيب الكيميائي لصبغة **Copper Phthalocyanine**	21
1-23	التركيب العام لمعقدات **Ruthenium**	22
1-24	التركيب العام لـ**Thioamides**	22
1-25	التركيب الكيميائي لـ**2-deoxyguanosine**	23
1-26	التركيب الكيميائي لمعقد النيكل	23
1-27	التركيب الكيميائي لقاعدة **Salen Schiff**	24
1-28	التركيب الكيميائي لـ**Technetium-99m-labeled diphosphonate**	24
1-29	التركيب الكيميائي لمعقدات **Copper(II)**	25
1-30	الشكل ثلاثي الأبعاد لمعقدات **Fe(II),Cu(II),Zn(II)**	25
1-31	التركيب الكيميائي لمعقد **Schiff base Pd(II)**	26
1-32	التركيب الكيميائي لمعقدات **Iridium(III)**	27
2-1	تحضير طبقة الانود	31
2-2	طبقة الانود بعد نقعها بمحلول صبغة الانثوسيانين	32
2-3	طبقة الانود بعد نقعها بمحلول صبغة الكلوروفيل	32
2-4	طبقة الكاثود	32
2-5	محلول صبغة الانثوسيانين المستخلصة	33
2-6	محلول صبغة الكلوروفيل المستخلصة	33
2-7	تقييم نظام الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة	34
3-1	التركيب العام لمجموعة الانثوسيانينات والمجاميع المرتبطة بها	35
3-2	مجموعة الأصباغ الطبيعية غير المحتوية على جزيئة كلوكوز	37
3-3	الأشكال الثلاثية الأبعاد للأصباغ الطبيعية المتحسسة من خلال برنامج الحسابات بطريقة **TD-DFT/B3LYP/6-31G**	38
3-4	تكرارية قيم **Global electrophilicity** للطرق الحسابية المختلفة	65
3-5	تكرارية **Voc/ PCBM** لطرق الحسابات المختلفة	67
3-6	تكرارية **Voc/ TiO_2** للطرق الحسابية المختلفة	68
3-7	أطياف الامتصاص للملفوف الأحمر	69
3-8	أطياف الامتصاص لسعف النخيل	69

70	اختباراتI-V للخلايا الشمسية	3-9

قائمة الاختصارات أو الرموز

AM1	**Austin Model**
B3LYP	**Becke 3Parameter Lee Yang Par**
CB	**Conduction Band**
DSSC	**Dye Sensitive Solar Cell**
DFT	**Density Functional Theory**
FTO	**Fluorine Tin Oxide**
FF	**Fill Factor**
HOMO	**Highest occupied Molecular Obital**
HF	**Hartree fock**
Isc	**Short Circuit Current**
I-V	**Current-Voltage**
IPCE	**Incident Photon to Current conversion Efficiency**
IET	**Interfacial Electron Transfer**
LUMO	**Lowest Unoccupied Molecular Orbital**
nm	**Nano meter**
PC	**Personal Computer**
Pin	**Incident power**
Pmax	**Maximum power**
PCBM	**(6,6)phenyl-C61-butyric acid methyl ester**
PE	**PhenylEthynylene**

PM	**Pyridoxamine**
PPV	**Para Phenylenevinylene**
TD-DFT	**Time dependent-Density functional theory**
Uv-vis	**Ultraviole-Visible**
Voc	**Open circuit voltage**
Vmax	**Maximum Voltage**
VB	**Valance Band**
ω	**Global electrophilicity**
η	**Conversion efficiency**
λmax	**Maximum wave length**
2D	**Two dimensional**
3D	**Three dimensional**

الفصل الأول

المقدمة

الفصل الأول

المقدمة

1-1 المقدمة Introduction

تُعدّ الطاقة ضرورية لجميع مظاهر الحياة الإنسانية، فمنذ بداية القرن الماضي ارتفع مطلب الطاقة بسرعة وذلك يعود إلى تزايد أعداد السكان في العالم مما أدى إلى نضوب الوقود المستخرج [1].

إنّ استعمال الوقود المستخرج له العديد من الآثار السلبية أيضا على البيئة والتركيز المتزايد لغازات الاحتباس الحراري بسبب احتراق الوقود المستخرج له أثر مهم في التغيرات التي تطرأ على المناخ، من المتوقع أن الاستهلاك العالمي للطاقة سوف يزداد في المستقبل القريب لذلك أصبحت مصادر الطاقة المتجددة النظيفة بيئياً مطلباً عالمياً مهماً ويعود ذلك إلى العوامل الاقتصادية والمخاوف البيئية ووفرتها في الطبيعة[2] .

إن الطاقة المتجددة لها مسميات عديدة كـ: (الطاقة البديلة، المستدامة، النظيفة، الآمنة، الهادئة، الصديقة للبيئة) وكلها (مسميات تعكس صفاتها) ومصادرها لا تنضب ولا تنفذ على العكس تماما من مصادر الطاقة التقليدية (البترول، الفحم والغاز الطبيعي) ومن بين مصادر الطاقة المتجددة: (الرياح ,الماء,الشمس , طاقة الكتلة الحيوية, الطاقة الجوفية لحرارة باطن الأرض, طاقة المد والجزر)[3].

1-2 الطاقة الشمسية Solar energy

إن الطاقة الشمسية مصدراً مهماً للطاقة المتجددة مستقبلياً إذ إن الطاقة المزودة من الشمس في ساعة واحدة اكبر من استهلاك الطاقة عالميا في سنة كاملة على أي حال ،إمتصاص الطاقة الشمسية وتحويلها إلى الطاقة الكيميائية أو الكهربائية بشكل كفوء بالكلفة المنخفضة ما زالت تحدي كبيراً[4].

الخلايا الفولتاضوئية photovoltaic إحدى الأدوات المستعملة لامتصاص الطاقة الشمسية .إن الخلايا الفولتاضوئية التي أساسها السليكون البلوري المستعملة على نحو واسع في الوقت الحاضر ذات كفاءات تحويل كهرباء تقريبا25%، إنها ألان تبلغ حالة التطوير التقني ولكن الكلفة العالية للتصنيع تحدد منافستها مع مصادر الطاقة التقليدية لذا تلاقي الخلايا الفولتا ضوئية المربحة اهتماماً هائلاً[5].

لقد تمت دراسة مواد لاعضوية مختلفة مثل السليكون اللابلوري , Cd Te ,Ga As ؛ وظهر أنها تعطي كفاءات (10-32)% لكن سميّة و ندرة هذه المواد تؤدي الى تحديد استعمالها على نطاق واسع[6].

وفي العام 1990 دُرس على نطاق واسع تأثير الخلايا الفولتاضوئية ذات أساس عضوي لحصاد الضوء او نقل حامل الشحنة. بما إن المواد العضوية متوافرة جدا فإن هذا قد يؤدي إلى كلفة منخفضة نسبيا لصناعتها، إن كفاءتها في الوقت الحاضر أوطأ من تلك المستندة على المواد اللاعضوية[7,8].

1-3 الخلية الشمسية المتحسسة الصبغة (DSSC)

Dye Sensitized Solar Cell

إخترع البروفيسور جرازيل Grätzel الخلايا الشمسية ذات الأصباغ المتحسسة عام 1991 ،وهي تعود إلى الخلايا الفولتا ضوئية التي أساسها عضوي (الجيل الثالث)، وتستعمل جزيئات لامتصاص الفوتونات[9]. وقد قام الباحث مع مجموعته بتصميم خلايا مستندة على معقد الروثينيوم ورقيقة TiO_2النانومسامي والمحفزة بأشباه الموصلات نوع (n-typeDSSCs) مثل TiO_2، ZnOوبكفاءة تحويل أكثر من 11%[10]. تتكون(n-typeDSSCs) من أنود فعال ضوئي وكاثود غير فعال إذ يحقن الإلكترون من الصبغة المثارة إلى حزمة التوصيل لشبه الموصل n. وبالعكس إنّ أساس عمل p-type شبه الموصل بالإمكان تحفيزه أيضاً بوصفه كاثوداً ضوئياً وبالإمكان تجميعها (p-type DSSCs) ومثال عليها NiO[11].

وهذا النوع من الخلايا ممكن صنعها من مواد رخيصة متوافرة على خلاف الخلايا الشمسية التقليدية إذ تتألف من خمسة عناصر[12] :

1-الزجاج الموصل الشفاف ITO,FTO

تم ترتيب قطبين من الأقطاب الموصلة الشفافة الزجاجية بهيأة سندويتش وكل طبقة لها وظيفة معينة في الخلية تطلى إحداهما بطبقة رقيقة من الدقائق النانوية لأوكسيد التيتانيوم (الانود الضوئي) والأخريطلى مثلا بالـبلاتين أو الكربون (القطب المساعد).

2-الدقائق النانوية للـ TiO_2.

3-جزيئات الصبغة (معقدات الروثينيوم ،الأصباغ الصناعية ،الأصباغ الطبيعية).

4-الالكتروليت I^-/I_3^- .

5-القطب المساعد إما بلاتين أو كربون.

1-3- 1 آلية عمل الخلية الشمسية المتحسسة للصبغة[13,14]

Mechanism of dye-sensitized solar cell

إن آلية عمل الخلايا الشمسية مشابهة لعملية التركيب الضوئي في النباتات إذ إن الضوء يتحول إلى طاقة كيميائية .الفوتونات التي تمتلك طاقات مختلفة في ضوء الشمس تصطدم بالخلية وتنفذ إلى طبقة الصبغة الممتزة على المادة الزجاجية ITO والمادة النانويةTiO_2 فإذا كانت طاقة الفوتون الساقط قريبة من فجوة الطاقة لجزيئة الصبغة فذلك يعني اختلاف الطاقة بين مستويات الاوربيتالات الجزيئية الأعلى انشغالا HOMO والاوربيتالات الاوطا انشغالا LUMO والذي يؤدي إلى انتقال إلكترون واحد لجزيئة الصبغة من مستوى HOMO إلى مستوى LUMO. الإلكترون المثار يتم إدخاله إلى حزمة توصيل TiO_2 من خلال ارتباطات الأواصر بين الصبغة وTiO_2 ووفق الخطوات الأتية:

1-المتحسسات الضوئية تثار من الحالة المستقرة (S)إلى الحالة المثارة(S^*)

$$S + h\upsilon \rightarrow S^*$$

2-الالكترونات المثارة تدخل إلى حزمة التوصيل للقطب TiO_2

$$S^* \rightarrow S^+ + e^- (TiO_2)$$

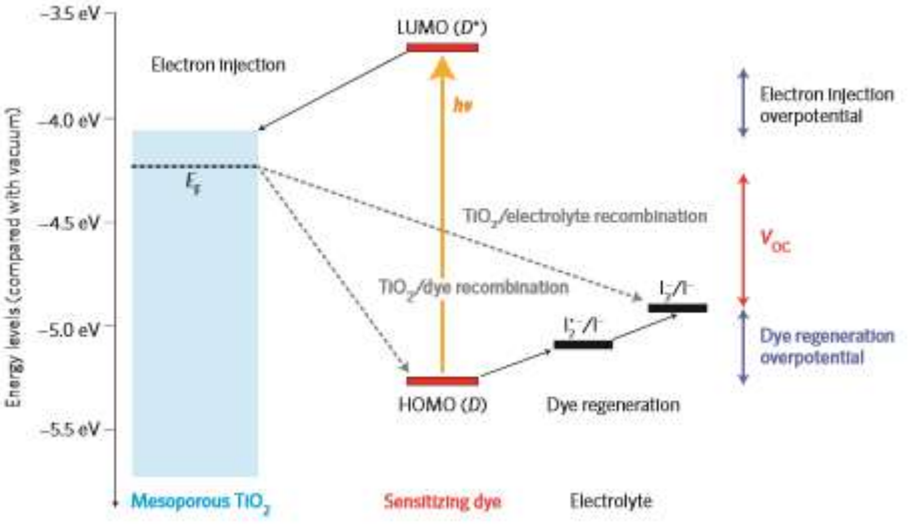
3-الالكترونات التي تم إدخالها تنتقل بين دقائق TiO_2 النانوية والقطب المساعد Auxillary.

4-المتحسسات الضوئية المؤكسدة(S^+)تستقبل الالكترونات من أيون وسيط الأكسدة والاختزال.

5-ينتشر وسيط الأكسدة والاختزال المؤكسد نحو القطب المساعد ويختزل إلى أيونات I^-

$$I^-_3 + 2e^- \rightarrow 3I^-$$

والشكل(1-1) يمثل آلية عمل الخلية الشمسيةDSSC



الشكل(1-1) مخطط يبين آلية عمل الخلية الشمسية DSSC [15]

1-4 الأصباغ Dyes

إن الأصباغ المتحسسة للضوء تُعد مكوناً أساسياً لامتصاص الضوء في الخلايا الشمسية المتحسسة للأصباغ؛ إذ تحول الضوء الساقط عليها إلى تيار كهربائي [16] .

وأن هذه الأصباغ تحتوي على مجاميع هيدروفيلية hydrophilic ومن هذه المجاميع -COOH,-SH,-PO_3OH,-OH وهذه المجاميع تُعد مهمة جداً للتصميم الثابت للأصباغ المستعملة في الـDSSC والأصباغ التي تمتلك مجاميع وظيفية تكون إحدى العلامات المميزة بوصفها مؤشراً جيداً للأصباغ التي يتم البحث عنها[17].

1-4-1 أنواع الأصباغ المتحسسة[16] Types of dyes sensitizers

تصنف الأصباغ المتحسسة إلى نوعين من الأصباغ وهي اللاعضوية والعضوية

تستعمل الأصباغ اللاعضوية في الخلايا الشمسية بصورة معقد فلز كمعقدات الروثينيوم أما الأصباغ العضوية فتتألف أساسا من الأصباغ الطبيعية المستخلصة.

1-4-1-1 الأصباغ اللاعضوية Inorganic dyes

وتعرف أيضا بمتحسسات معقدات الفلز وهي تمتلك اثنين من الليكندات الرابطة والمساعدة وان الليكندات الرابطة يتم من خلالها امتصاص الليكند على سطح شبه الموصل أما الليكند المساعد وهو الأكثر أهمية إذ يتم ضبط الخصائص الشاملة للمعقد من خلاله

وتتضمن المعقدات الآتية:

1-معقدات الروثينيوم والاوزميوم Ruthenium and Osmium

إن معقدات الـpolypyridyl لأصباغ الروثينيوم من الأصباغ الأكثر كفاءة وتتضمن الأصناف الأتية من الأصباغ:

a.Carboxylate polypyridyl ruthenium

b.Phosponate ruthenium

c.Polynuclear bipyridyl ruthenium

وأيضا معقدات الروثينيوم الثنائية والثلاثية Ruthenium(II) and (III) تستخدم بصفتها متحسسات كفوءة وذلك يعود بسبب عرض حزم الامتصاص،الاستقرار الكيميائي طويل المدى لكن المشكلة تكون من ناحية غلاء ثمنه فهو من المعادن الأرضية وطرق أنتاجه تكون معقدة وكمياته قليلة[18].

أما معقدات الـاوزميومOsmium فوجدت كفاءتها أقل بـ50% من معقدات الروثينيوم لكنها تمتاز بامتلاكها استقرارية كيميائية ضوئية كبيرة مشابهة للصبغة السوداء[19].

2-معقدات الفلزات الأخرى

من معقدات الفلزات الأخرى التي تستخدم متحسسات في الخلايا الشمسية هي النحاس,الحديد,الاريديوم الثلاثي، والروديوم.

1-4-1-2 الأصباغ العضوية Organic dyes

وتعرف أيضا بالأصباغ الطبيعية وتستخدم متحسسات في الخلايا الشمسية المتحسسة للأصباغ كالسينين[20]والكارتين[21]والتانين[22]والكلوروفيل[23] ويمكن الحصول على الأصباغ الطبيعية من الفواكه ,الأزهار،أو الأوراق. وهذه الأصباغ هي أصباغ صديقة للبيئة وتم أنتاجها منذ زمن بعيد للخلايا الشمسية المتحسسة للأصباغ.

1-مصادرها

تُعدّ النباتات المصدر الرئيس للأصباغ الطبيعية؛ وتستخلص هذه الأصباغ منها لكن عملية الاستخلاص تواجه العديد من التحديات من أبرزها هو كون معظم مصادر الأصباغ هي نباتات موسمية وهناك مشكلة أخرى تتمثل في كيفية المحافظة على الصبغة بعد استخلاصها[24].

2-أنواعها[16]

تقسم الأصباغ الطبيعية إلى أربع مجاميع رئيسة هي:

Betalains, Flavonoids, Chlorophylls, Carotenoids

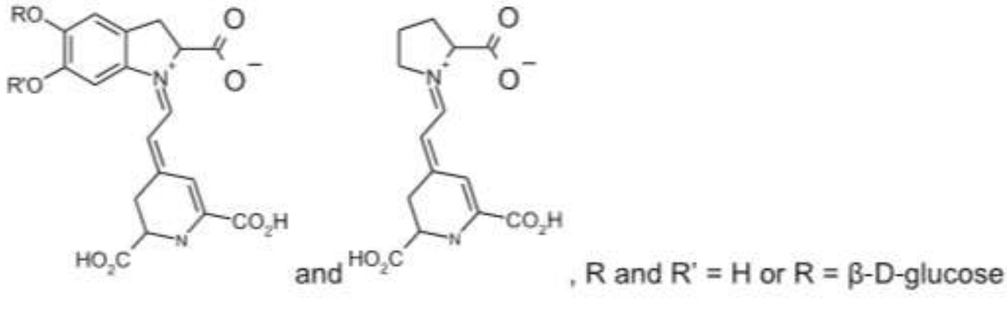
1-البيتالاينات Betalains

إن صبغات البيتالاين اشتقت من حامض البيتالاميك وتقسم إلى مجموعتين هما Red betacyanins,Yellow betaxanthins

ويُعدّ البيتاسيانين ذو اللون الأحمر المركب الأكثر أهمية للبيتالاين وهو موجود في الجذور،الزهور،الثمار والأنسجة للنباتات .

وان البيتالاين قابل للذوبان في الماء والمركبات الحاوية على نتروجين والمشتقة من أمينو أسيد تايروسين وهذه الصبغة تظهر امتصاص قوي للضوء مما يجعلها تستخدم في الخلايا الشمسية.

الشكل(2-1) يبين التركيب الكيميائي للبيتالاين[25]



الشكل(2-1) التركيب الكيميائي للبيتالاين

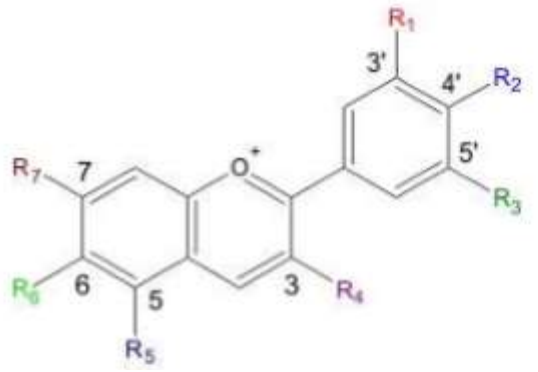
2-الفلافونويدات Flavonoids

تشكل هذه المجموعة من الأصباغ مجموعة مهمة تم استخدامها في صناعة المواد الغذائية بسبب الألوان المتنوعة التي تمتلكها؛ إذ أن هذه المركبات مسؤولة عن اللون الجذاب في العديد من الثمار والخضار وتتدرج ألوانها من الأبيض،الى الأبيض المائل إلى الصفرة،إلى الأحمر،الى الأرجواني ثم الأزرق ثم الأصفر.

يُعد الانثوسيانين هو المكون الأكثر شيوعا في هذه المجموعة وهو مسؤول عن اللون الأحمر،البرتقالي والبنفسجي والذي يظهر في العديد من الزهور والثمار.

وتحتوي الانثوسيانينات على مجاميع الكاربونيل والهايدروكسيل فعند استخدامها في الخلايا الشمسية فان هذه المجاميع تتجه إلى السطح المسامي لطبقة TiO_2 مسببة انتقال الإلكترون من جزيئة الانثوسيانين إلى حزمة توصيل الـTiO_2 [26].

الجدول(1-1) يبين مجموعة الانثوسيانينات والتركيب الكيميائي لها[27]



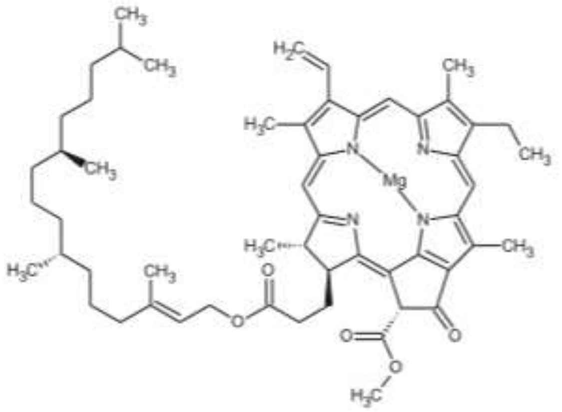
الشكل(3-1)التركيب الكيميائي للانثوسيانينات

الجدول(1-1) مجموعة الانثوسيانينات والمجاميع المرتبطة بها

Anthocyanidin	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	main colour	E-number
Apigeninidin	-H	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH	orange	
Aurantinidin	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-OH	-OH	orange	
Capensinidin	$-OCH_3$	-OH	$-OCH_3$	-OH	$-OCH_3$	-H	-OH	bluish-red	
Cyanidin	-OH	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	magenta	E163a
Delphinidin	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-H	-OH	purple, blue	E163b
Europinidin	$-OCH_3$	-OH	-OH	-OH	$-OCH_3$	-H	-OH	bluish red	
Hirsutidin	$-OCH_3$	-OH	$-OCH_3$	-OH	-OH	-H	$-OCH_3$	bluish-red	
Luteolinidin	-OH	-OH	-H	-H	-OH	-H	-OH	orange	
Pelargonidin	-H	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	orange, salmon	E163d
Malvidin	$-OCH_3$	-OH	$-OCH_3$	-OH	-OH	-H	-OH	purple	E163c
Peonidin	$-OCH_3$	-OH	-H	-OH	-OH	-H	-OH	magenta	E163e
Petunidin	-OH	-OH	$-OCH_3$	-OH	-OH	-H	-OH	purple	E163f
Pulchellidin	-OH	-OH	-OH	-OH	$-OCH_3$	-H	-OH	bluish-red	
Rosinidin	$-OCH_3$	-OH	-H	-OH	-OH	-H	$-OCH_3$	red	
Triacetidin	-OH	-OH	-OH	-H	-OH	-H	-OH	red	

3-الكلوروفيلات Chlorophylls

يمثل الكلوروفيل متحسس ضوئي فعال في عملية التركيب الضوئي في النباتات الخضراء وهو مركب فعال يمتاز بلونه الأخضر ويستخدم في الخلايا الشمسية المتحسسة للأصباغ[28].والشكل(1-4) يبين التركيب الكيميائي للكلوروفيل[25].

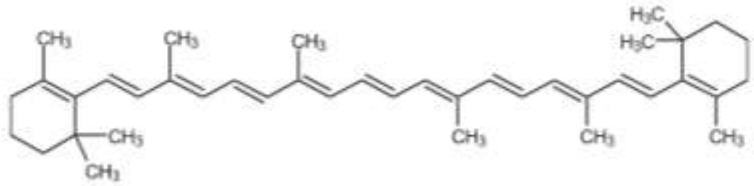


الشكل(1-4) التركيب الكيميائي للكلوروفيل

4-الكاروتينويدات Carotenoids

صبغات عضوية توجد في كروموبلاست النباتات والكائنات الحية الدقيقة كالطحالب وبعض أنواع الفطر والبكتريا [29]وهذه الصبغات مسؤولة عن اللون الأصفر،البرتقالي والأحمر للعديد من الأزهار,الفواكه, الخضراوات, الجذور والأوراق الخريفية[30].

والشكل(1-5) يبين التركيب الكيميائي للكاروتينويد[25]



الشكل(1-5) التركيب الكيميائي للكاروتينويد

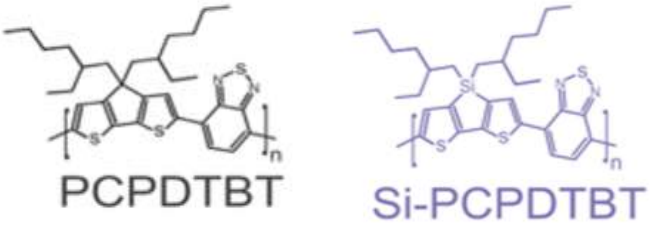
1-5 مواد فجوة الحزمة المنخفضة Low Band Gap Materials

يتم تصميم خلايا الطاقة الشمسية ذات الكفاءة العالية من مجموعة من المركبات الكيميائية ذات مواصفات خاصة تستلزم قلة الفرق الطاقي بين LUMO-HOMO وتستخدم عادة البوليمرات الحاوية على وحدات متعاقبة من مجموعات مانحة للإلكترونات ومجموعات ساحبة للإلكترونات فقد حضر الباحث Havinga ومجموعته بوليمرات من حامض squaric وحامضcroconic كمواد مستقبلة (ساحبة للإلكترونات) وصبغات cyanine كمواد مانحة (دافعة للإلكترونات) وبنمط بوليمري متعاقب تمكن من خلاله الحصول على قيمة واطئه للفرق الطاقي بلغت

eV (1.2-0.5) وقد استخدم الباحث Zhang ومجموعته بوليمرات من polythiophenes بصفتها وحدات متعاقبة من المجاميع الواهبة من الثايوفين الحاوية على الأمين أو المثوكسي وأخرى مستقبلة تحتوي على مجاميع الكيتون أو النايترو[31].

أما الباحثChan وزملاؤه نشروا في سنة2008 بوليمرات مستقرة تحتوي على مجاميع phenyl متبادلة مع أنصافThienopyrazine والذي له حزمة فجوة ضيقة مقدارها 1.47eVوتم الحصول على كفاءات لخلايا شمسية تزيد عن 0.63% [32] .

إذ يتم الحصول على كفاءة عالية للخلية الشمسية من خلال صنع مواد ذات فجوة حزمة منخفضة ففي بداية سنة 2010 استخدمت Si_PCPDTBT, PCPDTBT بصفتها بوليمرات مزدوجة ذات فجوة حزمة منخفضة وهي مواد شائعة الاستخدام وملائمة لخصائص الامتصاص في منطقة تحت الحمراء القريبة والموضحة في الشكل(1-6)[33] .



الشكل(1-6) التركيب الكيميائي لكل من Si_PCPDTBT, PCPDTBT

1-6 الكيمياء النظرية Theoretical Chemistry[34]

الكيمياء النظرية تعرف على أنها الترابط بين الطرق الرياضية والقوانين الأساسية للفيزياء لدراسة الخواص الكيميائية. فالجزيئات تحتوي على ذرات. وهذه بدورها تحتوي على بروتونات والكترونات ونواة. وهناك قوى كولومب تربط بين كل هذه المكونات وتختلف الجريئات بالترتيب الهندسي لذراتها (geometrical positions) وكذلك إشكالها الفراغية (conformations)

وتتبنى الكيمياء النظرية دراسة ما يلي:

1-الأشكال الهندسية للجزيئة الاكثر استقرارا.

2-الطاقات النسبية.

3-مجموعة من الصفات مثل القطبية وعزم ثنائي القطب وأخرى.

4-كيفية تفاعلات الجزيئات المختلفة.

5-صفات وتراكيب الجزيئات مثل أبعاد الاوصر وقيم الزوايا.

6-الخصائص الطيفية مثل NMR وIR و UV-Visible.

1-6-1 النمذجة الجزيئية Molecular Modeling[35]

وتستخدم بشكل واسع لمعالجة الأنظمة الكيمياوية والبيولوجية لفهم ودراسة سلوكها وصفاتها ولها تطبيقات كثيرة في حقول الكيمياء وعلوم المواد والعلوم الهندسية وخصوصا الهندسة الكيميائية والعلوم الطبية وغيرها .

هناك العديد من الطرق الحسابية التي تقع ضمن تصنيف Molecular Modeling وبالإمكان تناول المهم والشائع منها وكما يأتي:

1-طريقة هارتري فوك (HF) Hartree Fock

في هذه الطريقة وعلى الرغم من عنصر السرعة في تنفيذ حساباتها إلاإن من مساوئها هو إهمال تنافرات إلكترون - إلكترون مما يجعل الطاقات المحسوبة وفق هذه الطريقة أحيانا تكون أعلى من القيم الفعلية.

2-الطرق شبه التجريبية Semi-empirical

وتتطلب قيم تجريبية وتمتاز بسرعة تنفيذ حساباتها ولكن بدقة اقل وهي صالحة للجزيئات والأنظمة الكبيرة ومن هذه الطرق AM1 و MNDO و PM3.

3-طريقة (DFT) Density Functional theory

إن طريقة DFT تمتاز بأنها ذات دقة عالية في تنفيذ الحسابات وبالامكان استخدامها في وصف حالة ground state للفلزات وشبه الموصلات والعوازل والأنظمة الكبيرة مثل البروتينات والكربون نوع nanotubes ونظرا لأهميتها فإن هناك العديد من القواعد المقترنة بها (basis set) والتي تحدد صلاحيتها لكل منظومة قيد الدراسة وأدناه موجز لتلك القواعد:

{3-21G, 3-21G*, 3-21+G, 3-21+G*, 4-21G, 4-31G, 6-21G,
6-31G, 6-31G*, 6-31+G*, 6-311G, 6-311G*, 6-311+G*}

ويعتمد اختيار هذه القواعد على عدة عوامل منها دالة الاستقطاب ودالة الانتشار ونوع الذرة وغلافها التكافؤي وإمكانية تكوين أواصر هيدروجينية[36-38]، وكلما تصاعدت الأرقام في القواعد أعلاه اتجهت الحسابات الى الدقة والدقة المتناهية وهذا على حساب الوقت المستغرق لتنفيذ الحسابات وخصوصا الحواسيب الشخصية PC وقد تستغرق حساب جزيئة معينة عدة اسابيع.

1-7 الدراسات السابقة

1-7-1 البحوث السابقة الخاصة بتطبيق برامجيات Molecular Modeling في دراسة الخلايا الشمسية

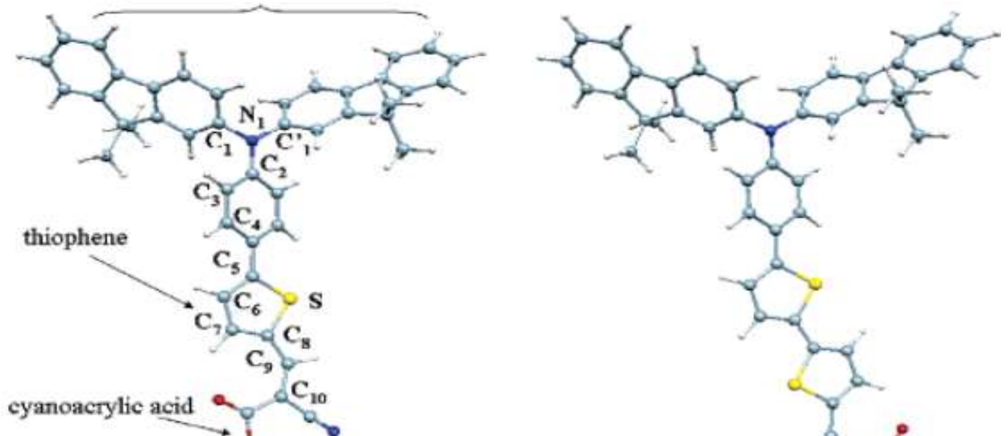
قام الباحث .Sanghoon , L وجماعته [2006][39] بتحضير مجموعة جديدة من المتحسسات العضوية من خلال ربط جسور بين المجموعة المانحة والمجموعة المستقبلة وذلك بإضافة مجموعة Thiophene جسراً في هذا البناء وتأثير ذلك على صفة molar extinction coefficient للصبغات قيد البحث .

الصبغات المدروسة هي:

[3-{5- [N,N-bis(9,9-dimethylfluorene-2-yl)phenyl]-thiophene-2-yl}-2-cyano-acrylic acid (JK-1)]

[3-{5′-[N,N-bis- (9,9-dimethylfluorene-2-yl)phenyl]-2,2′-bisthiophene-5-yl}-2-cyano-acrylic acid (JK-2)]

والمبينة في الشكل(7-1)



الشكل(7-1) الصبغات المدروسة بشكل ثلاثي الأبعاد

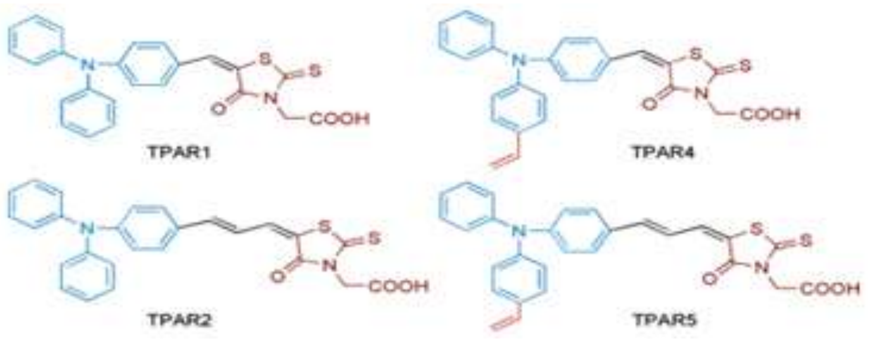
حصيلة هذه الجسور هي زيادة كفاءة المواصفات البصرية لهاتين المادتين؛ فقد تم الحصول على مواصفة عالية وأن IPCE بلغت 91% .

(IPCE وهي تمثل مقياس للفوتون الساقط الى كفاءة تحويل التيار)

في حين بلغت نسبة التحويل (power conversion efficiency) 8.01%

إذ استخدم الباحث طريقة *TD-DFT/B3LYP/6-31G في حسابات الحالة المثارة والمواصفات الطيفية للصبغات المستخدمة تعزيزا للنتائج العملية المستحصلة.

قام الباحث Mao, L. وجماعته [2007][40] بتحضير سلسلة من مشتقات (TPA-triphenylamine) ومعرفة خصائصها الكهروكيميائية والضوئية. الأصباغ العضوية المحضرة والمستندة على TPA هي كل من
(TPAR1,TPAR2,TPAR4 and TPAR5)
والمبينة في الشكل(8-1)

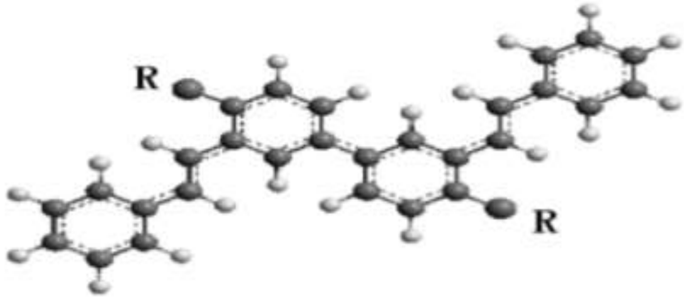


الشكل (8-1) أشكال الأصباغ العضوية المحضرة

وقد استخدمت في تطبيقات الخلايا الشمسية المتحسسة والتي تستخدم مادة شبه الموصل TiO_2 من نوع الدقائق النانوية.

إذ تحسن أداء هذه الصبغات وكفاءتها بإضافة مجموعة CH_2=CH- الى الوحدة المانحة مما يؤدي الى زيادة الكثافة الالكترونية لهذه الوحدة وبالتالي زيادة كفاءتها الضوئية (photovoltaic performance) إضافة الى محاولة الباحث توسيع مدى الأواصر المتعاقبة π–conjucated بزيادة أطوال مجموعة وحدة الميثين (methine unit). نتائج هذا البحث تمخضت بالحصول على أعلى مواصفة ممكنة في صبغة TPAR4 لاستخدامها في الخلايا الشمسية حيث بلغتIPCE 81% ،استخدم الباحث طريقة DFT/B3LYP/6-31+G(d) في حسابات HOMO-LUMO لتعزيز نتائجه العملية.

قام الباحث Liang, D. وجماعته [2007][41] بتطبيق نظرية دالة الكثافة والطريقة شبه التجريبية AM1 لدراسة التراكيب الالكترونية والخصائص الطيفية للمادة:
PPV(paraphenylenevinylene) وتأثير المجاميع المعوضة Substituents (والمقصود بها R) في الشكل(9-1)على تغيير الصفة الرئيسية للصبغات المستخدمة في الخلايا الشمسية وهي LUMO-HOMO energy gaps إن كانت مجاميع دافعة مثل الالكيل أو تخضع لتأثير التعاقب أو الإعاقة الفراغية conjugated effect and steric effect.



الشكل(1-9)المركب PPV بشكل ثلاثي الأبعاد

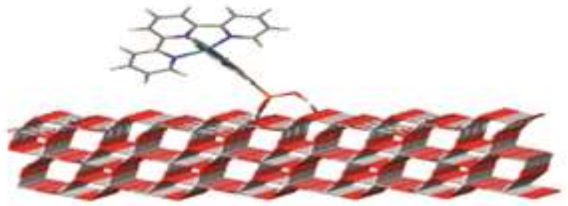
قامت الباحثة .Elena, J وجماعتها [2009][42] بإجراء دراسات انتقال الالكترونات السطحية (IET) في سطوح TiO_2 الفعالة مع معقدات جزيئات البايريدين الشكل(1-10)

(1) pyridine-4-phosphonic acid

(2) $[Ru(tpy)(tpy(PO_3H_2))]^{2+}$

(3) $[Ru(tpy)(bpy)(H_2O)-Ru(tpy)(tpy(PO_3H_2))]^{4+}$

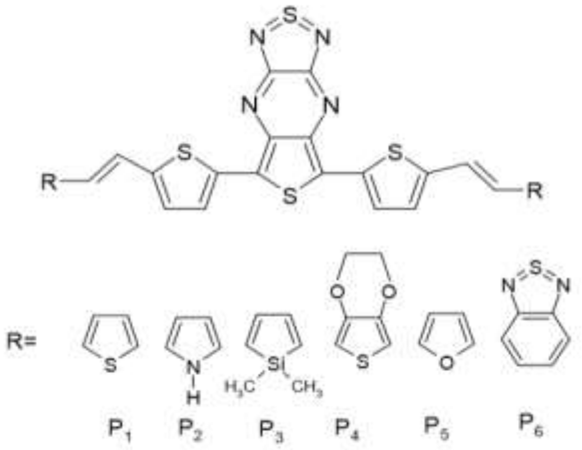
إذ إن: (tpy)= 2, 2′:6,2″terpyridine; (bpy) = 2, 2′-bipyridine



الشكل(1-10) ارتباط المعقد بسطح TiO_2

وهي تُعدّ متحسسات ضوئية حيث قامت الباحثة بدراسة انتقال الإلكترون السطحي لسلسلة جزيئات البايريدين المذكورة أعلاه والممتزة على سطح TiO_2 من خلال استخدام phosphonic acid بوصفها مجموعة رابطة ومن خلال إجراء الحسابات النظريةTD-DFT اقترح المعقد $Ru[(tpy)(tpy(PO_3H_2))]^{+2}$ كمعقد يمتلك حالات إثارة أحادية الاكثر شدة والتي تذهب (IET:interfacial electron transfer) أي إن الإلكترون سيستغرق فترة زمنية تقدر 1-10 ps لكي يدخل الى سطح شبه الموصلTiO_2.

قام الباحث .Bouachrin, M وجماعته [2010][43] بتحضير ستة معقدات معتمدة على thiadiazolothienopyazine وإجراء الحسابات النظرية لها بتطبيق نظرية DFT وهذه المعقدات في الشكل(1-11)



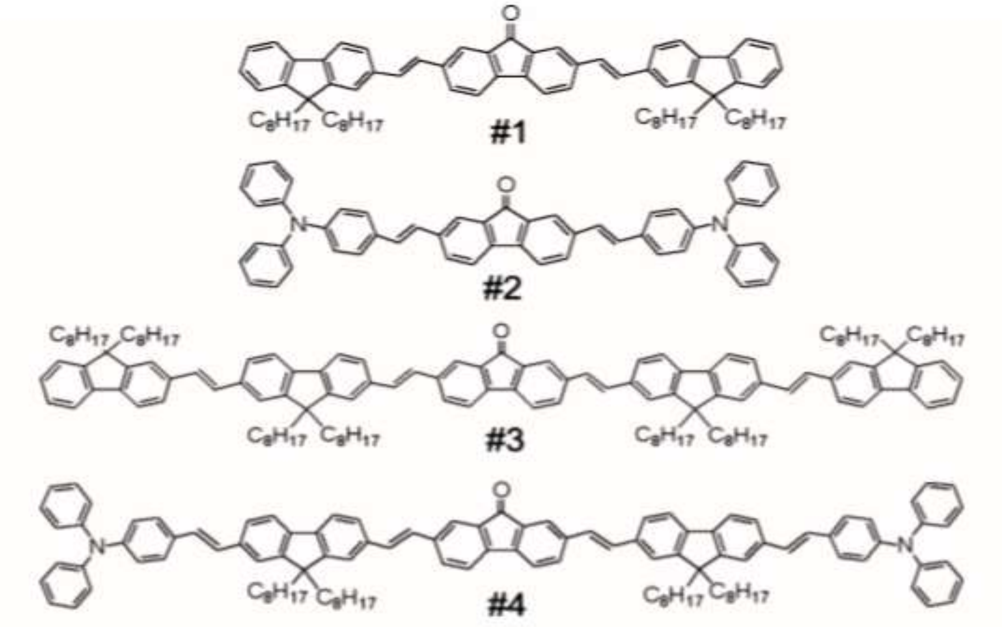
الشكل(1-11) التركيب العام للمعقدات المحضرة

ومن خلال الحسابات النظرية التي أجريت على هذه المعقدات تم الحصول على طاقة مستويات HOMOوLUMO إذ بينت النتائج المستحصلة إمكانية استخدام هذه المواد كمتحسسات ضوئية جيدة في الخلايا الشمسية بسبب إمكانية نقل الإلكترون من الجزيئة المثارة الى حزمة توصيل PCEM.

قام الباحث Belghiti , N. وجماعته [2012][44] بإجراء الحسابات الكيميائية الكمية بطريقة DFT/B3LYP على مجموعة مركبات مستندة على الانثراسين وان تأثير المجاميع المعوضة على المركبات وعلى الخصائص الالكترونية –الضوئية لهذه المواد هي HOMO, LUMO, Egap وكذلك Voc فولتية الدائرة المفتوحة جعلتها مرشحات جيدة بوصفها متحسسات ضوئية للخلايا الشمسية.

قام الباحث Jesús, B. وجماعته [2012][45] بإجراء دراسة نظرية على معقد النحاس (Cu(I) biquinoline) polypyridine حسابات DFT,TD-DFT تم إجراؤها على المعقد وتم الحصول على أعلى قمم الأطوال الموجية للامتصاص ومقارنتها مع النتائج العملية إذ وجد الباحث إن مستوى حسابات M06/LANL2DZ + DZVP يعطي أفضل نتيجة تقريبية.

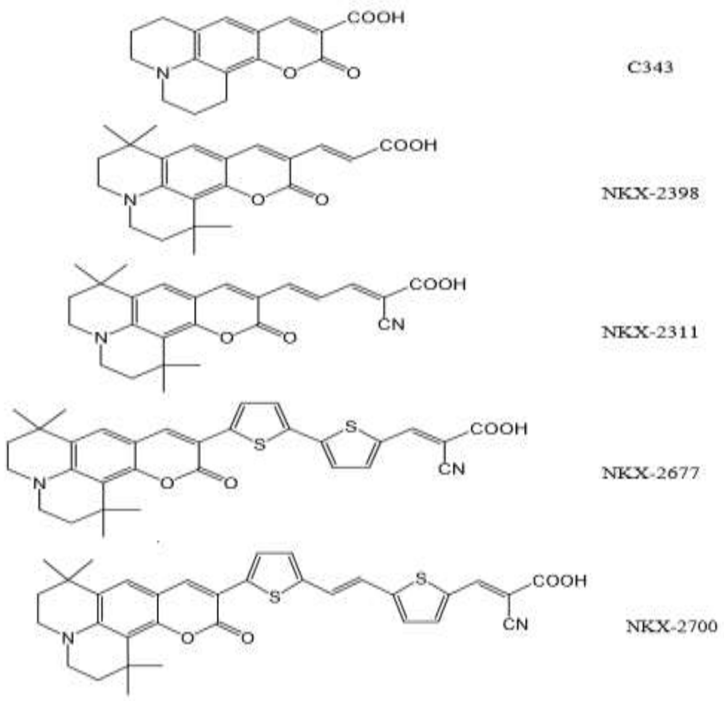
قام الباحث Tian-hao, H. وجماعته [2013][46] بدراسة تأثيرπ-spacer والمجاميع الواهبة للإلكترون على السلوك الفيزيائي الضوئي لـOligomers المتعاقبة الخطية لـ fluorenone-based الموضحة في الشكل(1-12)



الشكل(1-12) التركيب الكيميائي لمجموعة مركبات Fluorenone-based

إذ بينت النتائج التي حصل عليها الباحث إن fluorenone-based التي تمتلك the triphenylamine كمادة واهبة لها القابلية على وهب الإلكترون بصورة أقوى من المركبات الأخرى للقاعدة وان الحسابات النظرية قد أنجزت من خلال طريقة TD-DFT/6-31G(d).

قام الباحث Corneliu, I. وجماعته [2013][47] بإجراء دراسة نظرية على أصباغ Coumarin-based والتي تمتلك التراكيب الجزيئية في الشكل(1-13)

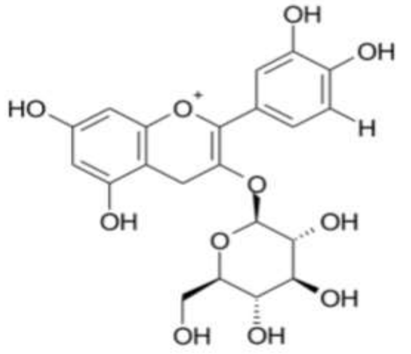


الشكل(1-13) التركيب الكيميائي لمجموعة أصباغ Coumarin-based

إذ بينت النتائج المستحصلة لصبغة NKX-2311 تأثير الجسور المتعاقبة وكذلك وجود cyanoacetic acid على زيادة سرعة انتقال الإلكترون وبالتالي زيادة كفاءة التحويل والتي تساوي 5.2% وهي أعلى من بقية الأصباغ الأخرى ,الحسابات النظرية أجريت باستخدام طريقةDFT,TD-DFT فمنها تم معرفة التراكيب الالكترونية وأطياف UV-Vis للاصباغ المدروسة.

قام الباحث .Muhammad, R وجماعته [2014][48] بدراسة نظرية من خلال استخدام DFT,TD-DFT على مجموعة من الأصباغ القديمة وهي ,brazilin, brazilein haematoxylin ,haematein إذ تبين انه مجاميع الهيدروكسيل لها القابلية على الارتباط مع شبه الموصل إضافة الى الغيمة الالكترونية للاصباغ الأربعة وعند مستوى LUMO وجدت في مواقع قريبة مما يجعل سهولة إدخال الإلكترون الى شبه موصل الاوكسيد المعدني مما يجعل هذه الأصباغ ذات إمكانية جيدة في تطبيقات الخلايا الشمسية المتحسسة للاصباغ.

قام الباحث .Rody, S وجماعته [2014][49] بإجراء مقارنة بين العديد من الأنظمة للتنبؤ الحسابي للحصول على أعلى قمة امتصاص لصبغة Chrysanthemin وهي صبغة طبيعية تستخدم في الخلايا الشمسية المتحسسة للاصباغ وتركيبها في الشكل(1-14)

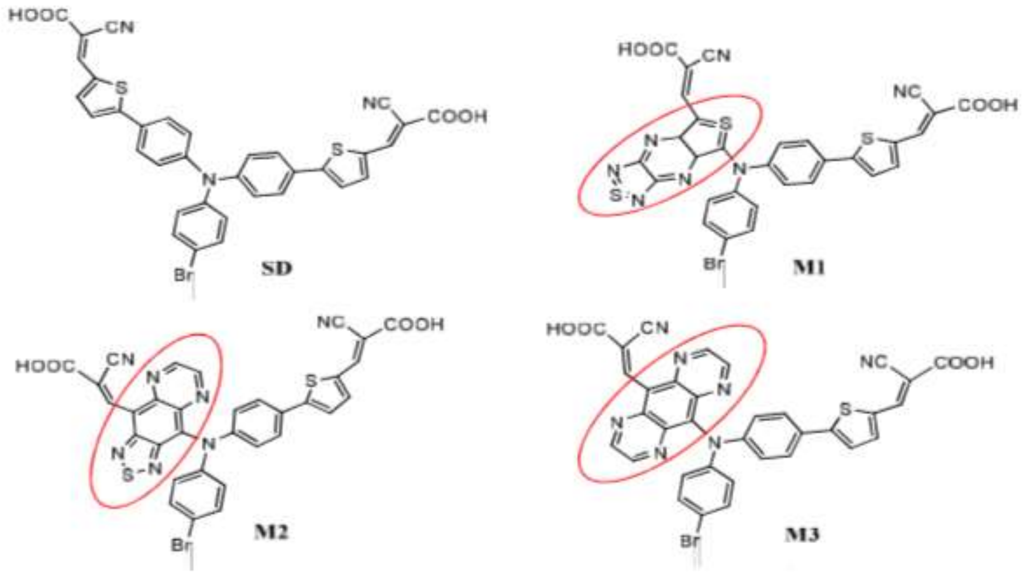


الشكل(1-14) التركيب الكيميائي لصبغة Chrysanthemin

الباحث هنا قام بدراسة أربعة أنظمة مختلفة للحصول على أفضل قيمة تقريبية لـ (λmax) مع النتائج العملية والنتائج المستحصلة بينت إن مجموعة قواعد B3LYP, M06, PBE0 أعطت أفضل قيم تقريبية لأعلى قمة امتصاص للصبغة.

قام الباحث .Amine, M وجماعته [2014][50] بتحضير جزيئات صغيرة متعاقبة مستندة على وحدات Thiophene , Diphenylamine تم حساب طاقة فجوة الحزمة لها وتمثل الفرق بين

مستويات HOMO وLUMO إذ تبين انها واطئة وكذلك دراستها بطريقة الكيمياء الكمية من خلال DFT لمعرفة إمكانية استخدامها في الخلايا الشمسية وتمتلك التركيب في الشكل (1-15)



الشكل(1-15) التركيب الكيميائي لجزيئات مستندة على وحدات

Thiophene, Diphenylamine

والجزيئات المؤشر عليها في الشكل أعلاه هي:-

a. ThiadiazoloThienoPyrazine (TTP)

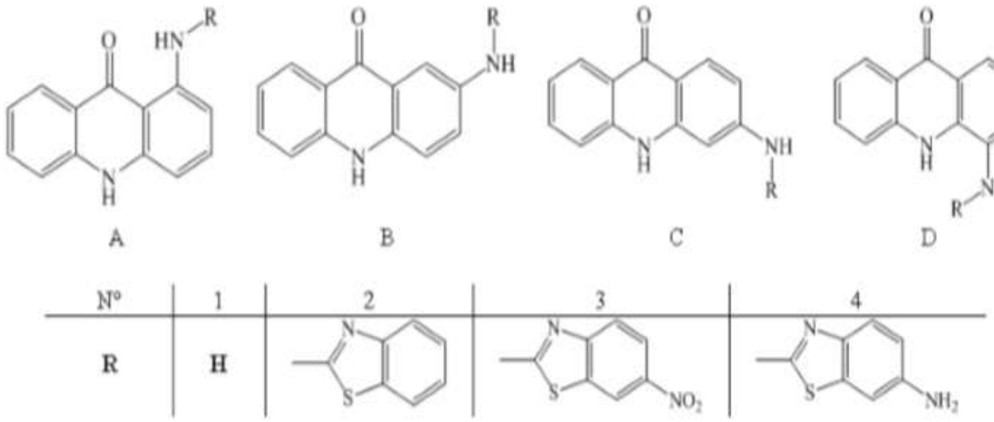
b. BenzoThiadiazole-Pyrazine (BTP)

c. BenzoPyrazine-Pyrazine (BPP)

تحتوي على مجاميع π-conjugated إذ تعمل على نقل الشحنة من إحدى المجاميع الرابطة الى سطح شبه الموصل و لها تأثير على الخصائص الالكترونية والضوئية للجزيئات فأظهرت النتائج أن المجموعتين (BTP, BPP)هما الأفضل في عملية نقلهما للشحنة لأحد المجاميع المرتبطة بسطح شبه الموصل.

قام الباحث Abram, T. وجماعته [2014][51] بإجراء دراسة نظرية باستخدامDFT على مجموعة جزيئات Pi-Conjugated والمعتمدة على Pyrimidine Derivative وكان للمجاميع المعوضة تأثير واضح على التركيب وعلى الخصائص الالكترونية والضوئية للمركبات ونتيجة لهذا التأثير فان جميع هذه الجزيئات ممكن استخدامها في الخلايا الشمسية بسبب إمكان انتقال الإلكترون من الجزيئات الى حزمة توصيل PCBM.

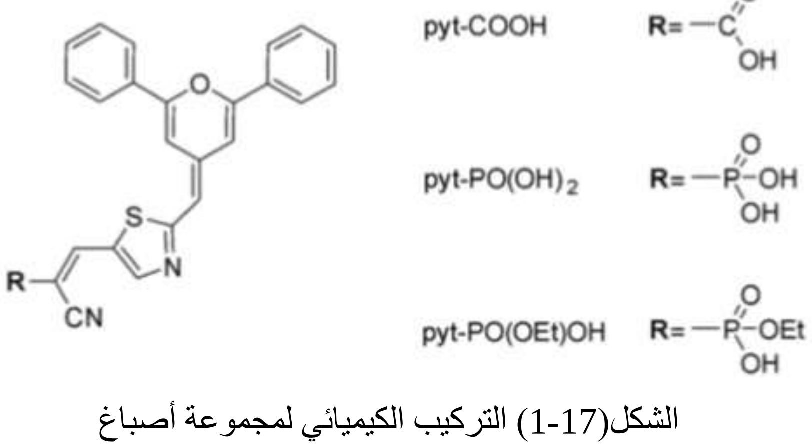
قامت الباحثة .Hayat, S وجماعتها [2014][52] بإجراء دراسة نظرية عن التركيب والخصائص photovoltaic لستة عشر مركباً متعاقباً معتمدة على الـ Acridine الشكل(1-16)



الشكل(1-16) التركيب الكيميائي للمركبات A,B,C,D

وإن حسابات الكيمياء الكمي اعتمدت على نظرية DFT بطريقة B3LYP وبقاعدة 6-31G(d) لكل الذرات المستخدمة وتم مناقشة تأثير المجاميع المعوضة المرتبطة الى حلقة الاكردين على الخصائص الهندسية والالكترونية للمركبات وقد بينت النتائج التأثير الواضح لهذه المجاميع على الخصائص التركيبية والضوئية لهذه المواد لذا تم اقتراحها في تطبيقات الخلايا الشمسية.

قام الباحث .Antonio, A وجماعته [2015][53] بتحضير مجموعة أصباغ هي Thiazole derivatives (pyt)،4H-pyran-4-ylidene والمبينة في الشكل(1-17) ودراسة خواصها الالكترونية والضوئية نظريا



الشكل(1-17) التركيب الكيميائي لمجموعة أصباغ

Thiazole derivatives (pyt)،4H-pyran-4-ylidene

إن صبغة pyt تحتوي على مجموعتين رابطتين هماcarboxylic acid,phosphonic acid وتعمل هذه المجاميع على جعل Voc للخلية عالي مما يجعلها كفوءة الاستخدام في الخلايا الشمسية.

قام الباحث .Joseph, M وجماعته [2015][54] بدراسة نظرية على مجموعة من الأصباغ الطبيعية التالية والمبينة في الشكل(1-18)

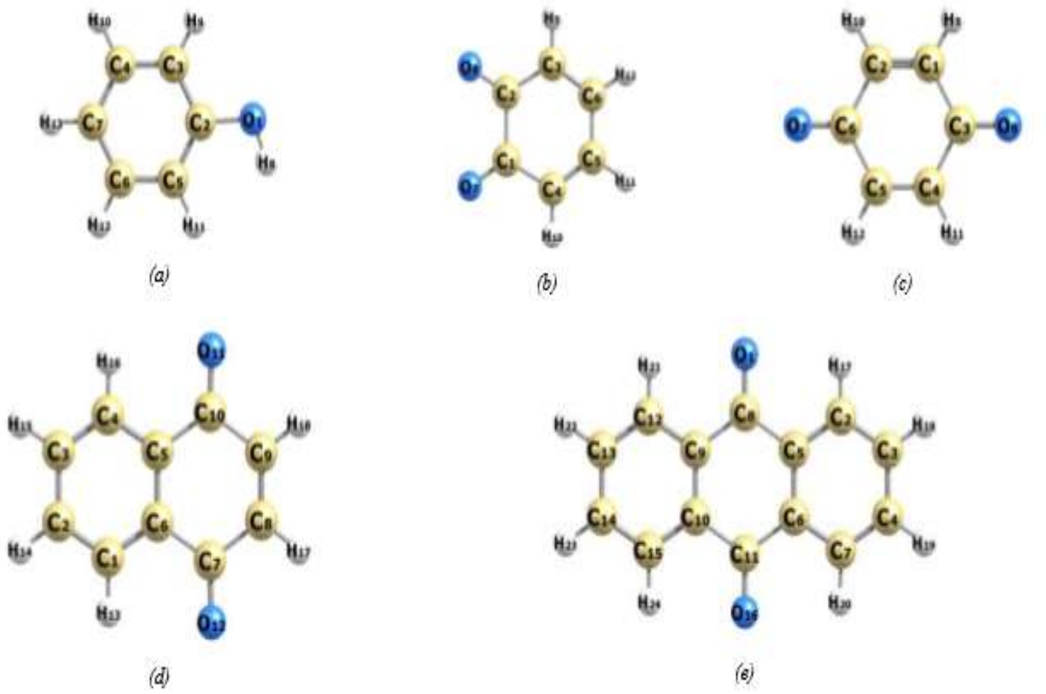
A- (Phenol)

B- (1,2-benzoquinone)

C- (1,4-benzoquinone)

D- (1,4-naphthoquinone)

E- (9,10-anthraquinone)

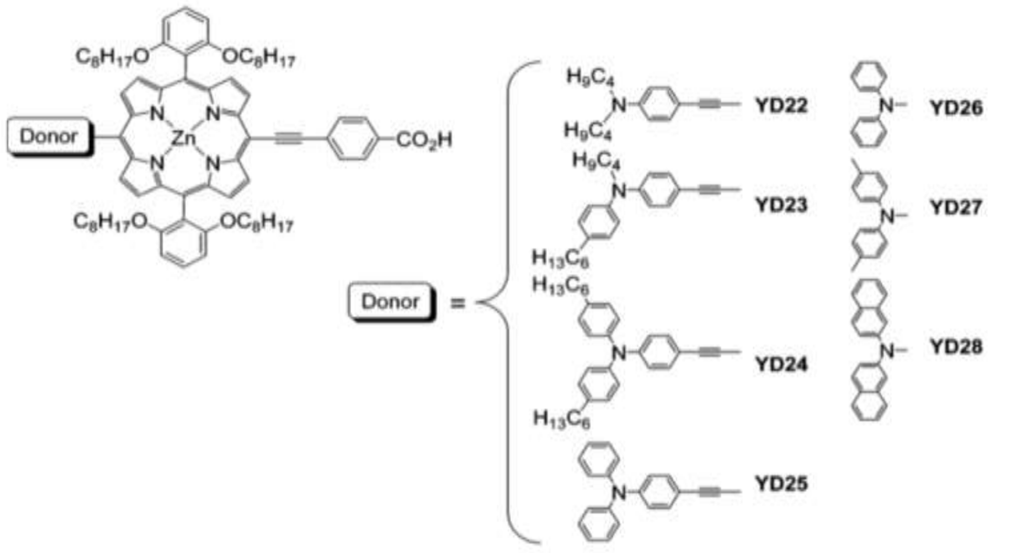


Optimized geometrical structures of the species: (a) phenol; (b) 1,2-benzoquinone; (c) 1,4-benzoquinone; (d) 1,4- naphtoquinone; (e) 9,10-antraquinone.

الشكل(1-18) التركيب الكيميائي للمركبات(a-e)

الحسابات أجريت باستخدام DFT,TD-DFT وان الأطياف الاهتزازية والالكترونية حسبت من خلال استخدام مجموعة قواعد(6-311++G(d,p والنتائج المستحصلة لحزم الامتصاص للجزيئات بينت إن صبغة 1,2-benzoquinone هي مرشح أفضل من بقية الأصباغ للاستخدام في الخلايا الشمسية لامتلاكها امتصاصية جيدة للضوء في المنطقة المرئية .

قام الباحث .Hsien-Hsin, C وجماعته [2016][55] بتحضير سلسلة أصباغ Zinc PorphyrinYD22−YD28 المبينة في الشكل(1-19) ودراستها نظريا باستخدام TD-DFT



الشكل(1-19) التركيب الكيميائي لأصباغ PorphyrinYD22−YD28

إذ بينت النتائج التي حصل عليها الباحث إن الأصباغ YD22−YD25 تمتلك كفاءة تحويل أعلى من بقية الأصباغ وذلك يعود الى وجود مجموعة PhenylEthynylene (PE) الجسرية؛ إذ إن لها تأثيرات على الخواص الالكترونية والضوئية لهذه الجزيئات مما رفع من كفاءتها كمتحسسات في الخلايا الشمسية.

الباحث .Kyung-Hee, P[56] من خلال دراسته بعض الأزهار [gardenia and cochineal] بين إن كفاءة صبغات هذه الأزهار كانت نتيجة للمدى الواسع للأطوال الموجية التي سجلت.

الباحث .Hernández, A وجماعته [57] ومن خلال النتائج التي تم الحصول عليها وجدوا بان الخلية يكون لها القابلية الأوسع لامتصاص الفوتونات التي تمتلك طاقات مختلفة نتيجة الاختلاف في الأطوال الموجية.

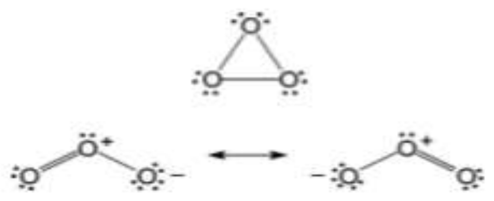
الباحث .Mohammed, I وجماعته [58] ومن خلال دراسته مجموعة من الصبغات الطبيعية وهي Pawpaw Leaf and Flame Tree Flower اكتشف إن الامتصاصية الضعيفة للصبغات

الطبيعية في المنطقة red region تؤثر سلبا على كفاءة الصبغات كمتحسسات في الخلايا الشمسية، والمنطقة الحمراء تقع ضمن المدى 620-750 nm.

الباحث .Bourass, M وجماعته [59] وجدوا فيما يخص العلاقة بين الأطوال الموجية والتعاقب conjugated إن الامتصاصية تزداد بزيادة طول النظام المتعاقب conjugated length.

1-7-2 البحوث السابقة الخاصة بتطبيق برامجياتMolecular Modeling في دراسة تفاعلات المعقدات الكيميائية

قام الباحث .Beate, F وجماعته[2004][60] بدراسة نظرية لمعقدات العناصر الانتقالية التي تحتوي على الأوزون والثايوزون الحلقي والمفتوح كليكند والشكل(1-20) يبين التركيب الحلقي والمفتوح للأوزون



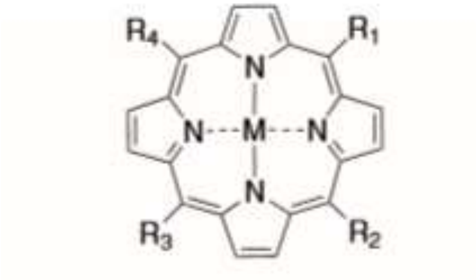
الشكل(1-20) التركيب الحلقي والمفتوح للأوزون

إذ بينت الدراسة النظرية التي آجراها الباحث إن الشكل الحلقي للأوزون أكثر استقرارا بقليل من الشكل المفتوح من خلال معرفة الخصائص والتراكيب الالكترونية بطريقة DFT /6-31G من خلال برنامجGaussian 03 .

قام الباحث .Mihaylov, T وجماعته[2006][61] بدراسة نظرية باستخدام DFT ودراسة طيفية لتأصر فلز-ليكند بين (HCCA)coumarin-3-carboxylic acid وLa(III)

إذ إن النتائج العملية اقترحت صيغة للمعقد هي $La(CCA)_2(NO_3)(H_2O)_2$ وان التحليل الاهتزازي المفصل للفلز والليكند والمعتمد على الترددات العملية والمحسوبة يؤكد نمط تأصر فلز- ليكند الذي تم اقتراحه .

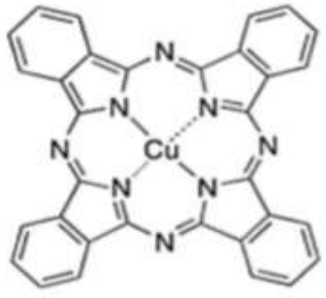
قام الباحث .Michael, G وجماعته[2010][62] باستخدام مجموعة أصباغ Porphyrins و phthalocyanines لبيان مدى كفاءتهما في تطبيقات الخلايا الشمسية المتحسسة للاصباغ حيث تمتلك صبغة Porphyrins التركيب العام الشكل(1-21)



R_1=(p-C_6H_4COOH)، M=Zn

R_2,R_3,R_4=(2,4,6-$Me_3C_6H_2$)

الشكل(1-21) التركيب الكيميائي لصبغة Porphyrin



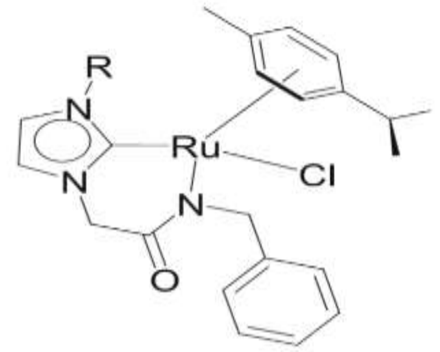
الشكل(1-22) التركيب الكيميائي لصبغة Copper Phthalocyanine

إذ بينت النتائج المستحصلة من صبغة Porphyrins الحصول على كفاءة تحويل 11%مما يعني كفاءتها في استخدامات الخلايا الشمسية.

قام الباحث .Sachin, K وجماعته [2011][63] بتحضير سلسلة معقدات جديدة لـRuthenium هي

[1-(R)-3-N-(benzylacetamido)imidazol-2-ylidene]RuCl(p-cymene)

مبينة في الشكل(1-23)

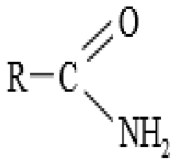


R = Me (1c), *i*-Pr (2c), CH_2Ph (3c)

الشكل(1-23) التركيب العام لمعقدات Ruthenium

وإجراء دراسة نظرية من خلال استخدام سلسلة برامج GAUSSIAN 03 وبطريقة DFT على هذه المعقدات وقد وضحت النتائج قوة التأصر بين ليكندات N-heterocyclic carbene (NHC) الى مركز الفلز وكذلك اقترح الباحث تمدد قليل للأوربيتالات الجزيئية الملائمة لنقطة تداخل σ NHC–Ru تذهب باتجاه استقرارية اكبر لتأصر NHC–Ru في هذه المعقدات.

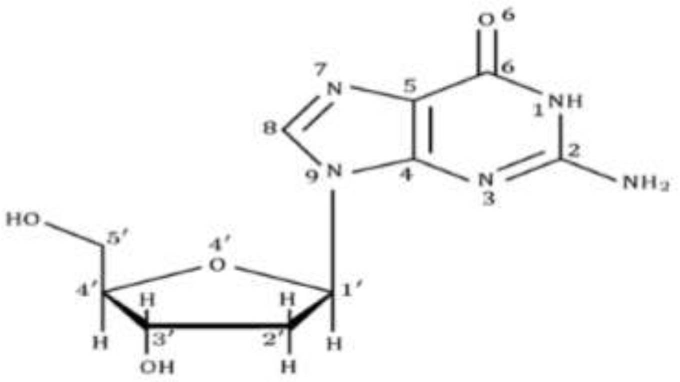
قام الباحث .Singh, R وجماعته [2011][64] بدراسة نظرية مستندة على DFT لدراسة التفاعل بين هاليدات Halides العناصر الانتقالية و Thioamides والتي تمتلك التركيب في الشكل (1-24)



الشكل (1-24) التركيب العام لـThioamides

إذ إن طاقات مستويات LUMO, HOMO بينت Thiazolidinethione يمتلك أعلى قابلية للوهب من بين Thioamides وكذلك إن الحديد هو أقوى مستقبل من بين العناصر الانتقالية المذكورة.

قام الباحث .Ahmadi , M وجماعته[2011][65] بدراسة نظرية لمعرفة مدى تأثيرالتأصر بين ايونات الفلزات Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{+} وجزيئة السكر بالإضافة الى تقدير قوة أصرة N-glycosidic والشكل(1-25) يبين التركيب الكيميائي لـ2′-deoxyguanosine



الشكل(1-25) التركيب الكيميائي لـ2′-deoxyguanosine

إذ إن الحسابات النظرية أجريت باستخدام:-

DFT/6-311++G(d,p) لتحديد طبيعة التفاعلات الحاصلة.

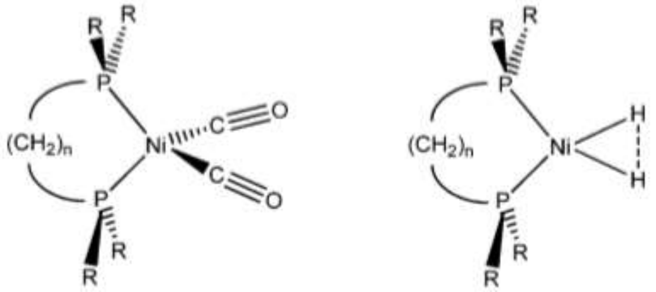
قام الباحث .Charity, F وجماعته [2012][66] بدراسة نظرية بطريقةDFT لمعرفة الخصائص الهندسية وكذلك التأصر بين الفلز والليكند في معقدات النيكل المحتوية على phosphines ثنائية السن

$NiX_2(R_2P(CH_2)nPR_2)$

إذ إن:-

X = H, CO, n =1−3, and R = H, Me, CF3, Et, i-Pr, t-Bu, Ph, OMe, F

والشكل (1-26) يبين التركيب الكيميائي للمعقد



الشكل(1-26) التركيب الكيميائي لمعقد النيكل

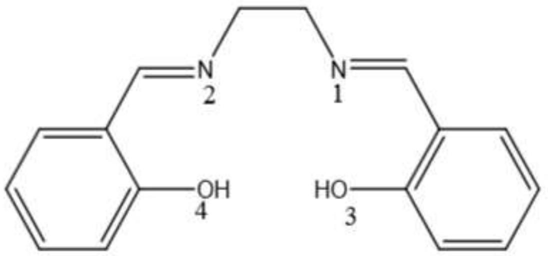
إذ إن: n =1 −3, R = H, Me, CF3, Et, i-Pr, t-Bu, Ph, OMe, F

إذ أظهرت النتائج إن شدة ترددات الكاربونيل لمعقد $Ni(CO)_2(R_2P(CH_2)nPR_2)$ تعتمد على المجاميع المعوضة (R) على phosphorus وهذه المجاميع هي :-

R = H, Me, CF3, Et, i-Pr, t-Bu, Ph, OMe, F

إذ إن الـphosphines ثنائي السن تعتبر مجموعة واهبة قوية.

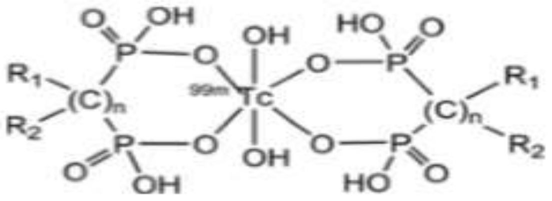
قام الباحث .Mahdeyeh, S وجماعته [2012][67] بتطبيق الحسابات النظرية باستخدام برنامج Gaussian 03 لدراسة الخصائص الهندسية لمعقدات الفلز لأيونات Zn (II), Cd (II) ,Hg (II) مع قاعدة Salen Schiff وأدناه الشكل (1-27)



الشكل(1-27) التركيب الكيميائي لقاعدة Salen Schiff

ومن نتائج الحسابات النظرية المتعلقة بالخصائص الجزيئية والالكترونية تبين انه من الممكن استخدام قاعدة Salen Schiff كليكند مناسب للتفاعل مع هذه الايونات.

قام الباحث .Ling, Q وجماعته [2012][68] بدراسة نظرية باستخدام نظرية DFT مع قاعدة D95V لدراسة تأثير المجاميع المعوضة على التراكيب الالكترونية والهندسية لمعقدات Technetium-99m-labeled diphosphonate الشكل (1-28)

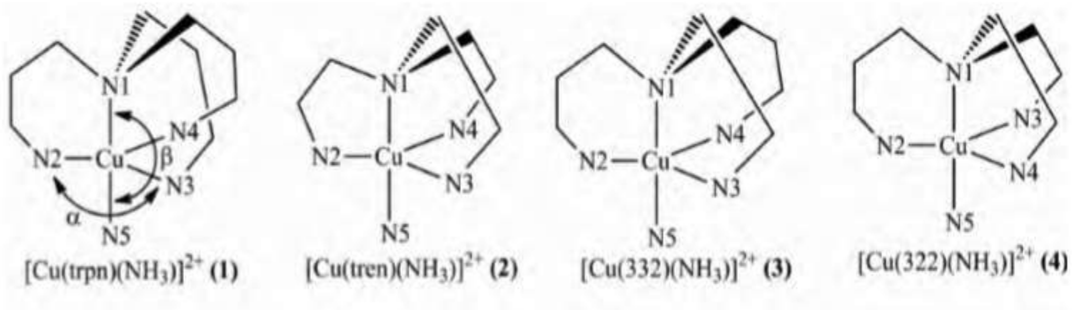


الشكل(1-28) التركيب الكيميائي لـTechnetium-99m-labeled diphosphonate

إذ بينت النتائج نقصان طاقة الفجوة FMO(frontier molecular orbitals) وهي تمثل الفرق بين طاقة مستويات HOMO وLUMO،الحجم الجزيئي والمساحة السطحية للمعقد.

قام الباحث .Duran, K وجماعته [2013][69] بإجراء دراسة نظرية باستخدام طريقة DFT,TD-DFT/6-31G(d,p)على معقدات Copper(II) المحتوية على ليكندات (tripodal tetramin) في الشكل(1-29) وهي:

$[Cu(trpn)(NH_3)]^{2+}$,$[Cu (tren)(NH_3)]^{2+}$,$[Cu (332)(NH_3)]^{2+}$,$[Cu (322)(NH_3)]^{2+}$



الشكل(1-29) التركيب الكيميائي لمعقدات Copper(II)

طاقات الإثارة الالكترونية تم حسابها نظريا إذ وجد الباحث من خلال بحثه إن معظم شدة الحزم في الأطياف الالكترونية للمعقدات تنتج عن الانتقالات التالية:

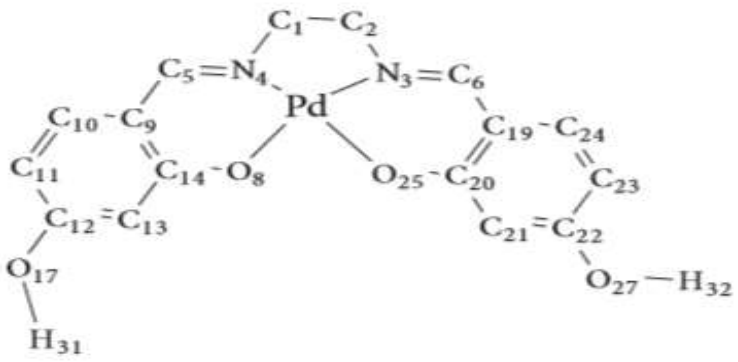
$d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$, $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$

قام الباحث Beyramabadi, S. A. [2013][70] بدراسة خصائص هذه المعقدات نظريا باستخدام DFT /6-31+G(d,p) والمعقدات هي Fe(II), Cu(II) ,Zn(II) مع ليكند (4-(2-thiazolylazo) resorcinol (TAR)) في الشكل(1-30)

الشكل(1-30) الشكل ثلاثي الأبعاد لمعقدات Fe(II), Cu(II) ,Zn(II)

إذ أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها إن معقد Cu(II) يظهر تأثير Jahn-Teller.

قام الباحث Alireza, A. [2013][71] وجماعته بتحضير معقد Schiff base Pd(II) الشكل(1-31) ودراسة خواصه.



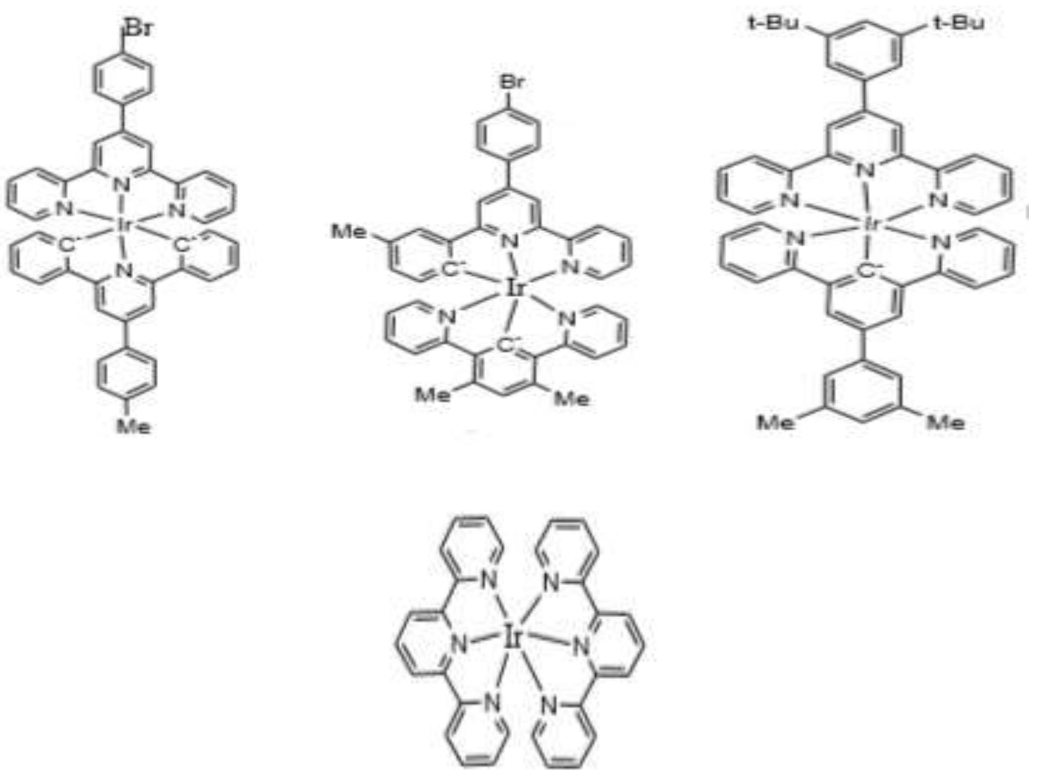
الشكل(1-31) التركيب الكيميائي لمعقد Schiff base Pd(II)

باستخدام نظرية DFT (PW91) إذ تم دراسة العديد من الخصائص الهندسية والطيفية من خلال الحسابات النظرية وموازنة النتائج النظرية مع النتائج العملية للمعقد المدروس.

قام الباحث Rodrigo C. وجماعته [2013][72] بدراسة نظرية من خلال DFT/6-311++G(d,p) إذ تم في هذا البحث عرض المنهجيات المستخدمة للتنبؤ الكمي لثوابت الاستقرار وpH لمعقدات العناصر في المحلول وبالنسبة لمعقدات $PM–Cu^{2+}$ إذ إن (PM يعني الليكند pyridoxamine) فان النتائج التي تم الحصول عليها تبين إن PM هو عامل كيليتي كفوء لـCu^{2+} .

قام الباحث Naokazu Y. وجماعته [2014][73] بدراسة نظرية باستخدام LANL2DZ DFT/6311+G(d),6311G(d) لدراسة الحالات المثارة الثلاثية لمعقدات Iridium(III) مع ليكنداتTerpyridine وكذلك العلاقة بين هذه الحالات وأطياف الانبعاث للمعقدات، والمعقدات التي تم تحضيرها مبينة في الشكل(1-32) وهي

$[IrBr(phen)(terpy)](PF_6)_2$, $[IrBr(phen)(tterpy)](PF_6)_2$



الشكل(32-1) التركيب الكيميائي لمعقدات Iridium(III)

إذ وجدت هذه المعقدات تمتلك اثنين من الحالات المثارة وان طاقة الفجوات بين الحالات المثارة والحالات المستقرة تم موازنتها مع مايقابلها من القمم في طيف الإشعاع للمعقدات فتم الحصول على درجة عالية من الترابط بين الطاقات المحسوبة والملاحظة وبذلك فإن الحالة المثارة هي مصدر الإشعاع المتفسفر لهذه المعقدات.

1-8 الهدف من البحث The Aim Of The Work

الهدف من هذه الدراسة هو إجراء دراسة نظرية لـ 25 صبغة طبيعية وذلك باستخدام برنامج Chembio3Dultra 14 وبالطرق الأتية:

HF/ B3LYB 3-21G

DFT/ B3LYB 3-21G

DFT/ B3LYB 6-31G

DFT/ B3LYB 6-311G

وتحديد أي من هذه الصبغات تمتلك كفاءة أكثر من حيث صفة تحسسها لضوء الشمس لأغراض استخدامات الطاقة الشمسية بغية الاستفادة من النباتات الطبيعية المتوافرة في العراق في تصميم الخلايا الشمسية وتصنيعها وتوافر الطاقة الكهربائية وتجنب استخدام الصبغات الصناعية المكلفة.

الفصل الثاني

طرائق الحساب والعمل

الفصل الثاني

طرائق الحساب والعمل

2-1 طرائق الحسابات Methods of Calculations

2-1-1 برنامج ChemBio3D ultra program 14

تم استخدام هذا البرنامج لإجراء حسابات دوال الكثافة Density functional theory (DFT) وحسابات هارتري فوك Hartree fock (HF) لإيجاد الطاقات الكلية للجزيئات والذرات المختلفة وإيجاد الشكل الهندسي ومعرفة العديد من الصفات الفيزياوية المختلفة.

2-1-2 نوع العمل

باستخدام برنامج حسابات ChemBio3D نستطيع حساب العديد من الصفات الكيميائية والفيزياوية للجزيئات بأسلوب DFT وHF ومن هذه الصفات التي تم حسابها في دراستنا:

1-حساب الشكل الهندسي للجزيئات عند مستوى الطاقة المنخفض لها.

2-حساب الطاقة الكلية وإيجاد القيم الطاقية لمستويات الـ HOMO وLUMO للصبغات.

3-حساب أطياف الامتصاص Uv-Vis للجزيئات التي تمت دراستها

2-1-3 أساليب الحساب

تم تطبيق أسلوب حسابات نظرية دالة الكثافة الوظيفية DFT وكذلك أسلوب هارتري فوكHF على 25 صبغة طبيعية.

2-1-4 القواعد المستخدمة Basis sets

في حساباتنا قمنا باستخدام مجموعة من القواعد وهي:3-21G, 6-31G, 6-311G.

2-1-5 معاملات التقريب للطاقة التبادلية والترابطية

تم استخدام نوع واحد شائع ومعتمد في غالبية الحسابات من هذا النوع B3LYP.

2-2 طرائق العمل Methods of work

2-2-1 المواد والأدوات المستخدمة Materials and tools

جدول(2-1) الأجهزة المستخدمة

الأجهزة المستخدمة	تفاصيلها	مكان الجهاز
1- جهاز uv_vis	UV-Vis 160V	كلية العلوم /جامعة ديالى
2-الفرن	فرن بتدريجات رقمية حرارية تصل الى300 ˚C	كلية العلوم /جامعة ديالى

جدول(2-2) المواد المستخدمة

المواد المستخدمة	تفاصيلها	الوظيفة
1-مسحوق ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي	TiO_2 , assay;99%	تحضير DSSC
2-زجاج ITO	لها مقاومة تساوي 30 اوم/ملم٢	تحضير DSSC
3-حامض النتريك المخفف	HNO_3 الوزن الجزيئي 63g/mol	لعمل عجينة TiO_2
4-يوديد البوتاسيوم	الوزن الجزيئي KI 166.00 g/mol	لتحضير المحلول الألكتروليتي
5-اليود	الوزن الجزيئي I_2 126.9 g/mol	لتحضير المحلول الألكتروليتي
6-أسيتون	الوزن الجزيئي CH_3COCH_3 58.07gm/mol	لاستخلاص صبغة الكلوروفيل
7-ايثانول	الوزن الجزيئي CH_3CH_2OH 46.06gm/mol	لتنظيف المواد
8-اثيلين كلايكول	CH_2OHCH_2OH الوزن الجزيئي 62.07 gm/mol	لتحضير المحلول الألكتروليتي للـDSSC

2-2-2 العمل

1-تنظيف ITO

تم تنظيف زجاجيات الـITO ذات الأبعاد$(3\times3)cm^2$ وفق الخطوات الآتية:

1-تغسل جيدا بالماء المقطر

2-تغسل جيدا بالإيثانول

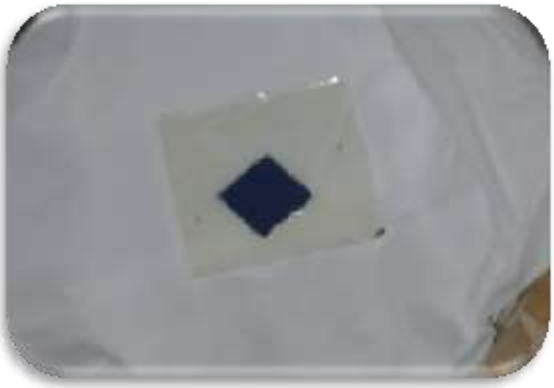
3-تجفف باستخدام هواء حار

2-تحضير طبقة الانود

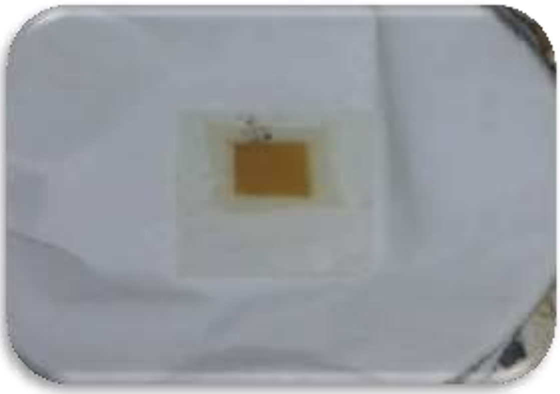
تم وزن 0.5gm من مسحوق ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي ويتم وضع قطرات قليلة من حامض النتريك المخفف 0.1 مولاري للحصول على عجينة هذه العجينة تطلى على الجانب الموصل من زجاجة ITO إذ يتم قياس الجهة الموصلة للزجاجة باستخدام جهاز الاوفوميتر كما في الشكل (2-1).

الشكل(2-1) تحضير طبقة الانود

قبل وضع العجينة نقوم بتثبيت الأبعاد على الزجاجة باستخدام شريط لاصق شفاف بحيث تكون مساحة العمل المخصصة للطلاء $(1\times1)cm^2$ تترك طبقة العجينة دقائق قليلة تجف ثم تزال الأشرطة اللاصقة وتوضع داخل الفرن على حرارة C° (400-500) لمدة ساعتين [74]. ثم تترك تبرد جيدا ثم تغطس في محلول الصبغة المحضرة الى أن تتلون طبقة الانود بلون الصبغة ثم ترفع من المحلول وتترك تجف جيدا في مكان معتم بعيد عن الضوء وتحفظ في أقراص بلاستيكية مع تجنب تعريضها للضوء كما في الأشكال(2-2) و(2-3)الأتية:



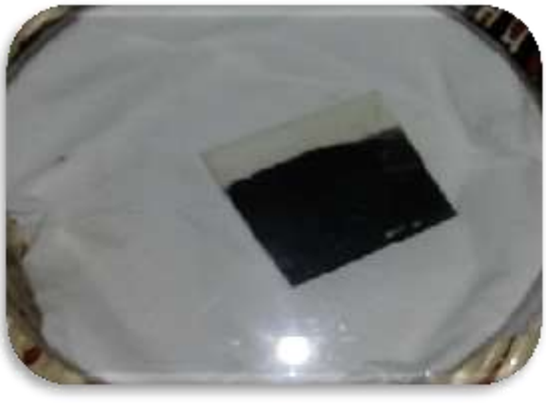
الشكل(2-2) طبقة الانود بعد نقعها بمحلول صبغة الانثوسيانين



الشكل(2-3) طبقة الانود بعد نقعها بمحلول صبغة الكلوروفيل

3-تحضير طبقة الكاثود

مررت زجاجة ITO وعلى جانبها الموصل على لهب شمعة لعدة دقائق الى أن تكتسي باللون الأسود للكربون ثم توضع في أقراص بلاستيكية كما في الشكل(2-4):



الشكل(2-4) طبقة الكاثود

4- تحضير المحلول الألكتروليتي

يحضر المحلول الألكتروليتي بإذابة 0.1 M من KI و0.05 M من I_2 في 25 ml من أثيلين الكلايكول للحصول على أيونات (I^-/I_3^-).

5- تحضير الصبغات

1-استخلاص الصبغة من أوراق الملفوف الأحمر الطازج

نسخن 100 مل من الماء المقطر ونتركه يغلي دقيقتين ثم نأخذ 64 غرام من ورق الملفوف الأحمر ونقطعه الى قطع صغيرة جدا ونضعها في الماء المقطر يغطى ويرفع من النار ونتركه يبرد كما في الشكل (5- 2)[75].

الشكل(5-2) محلول صبغة الانثوسيانين المستخلصة

2-استخلاص الصبغة من سعف النخيل

نأخذ15غرام من سعف النخيل الأخضر ونقطعه قطع صغيرة جدا ثم نضيف له 20 مل من الأسيتون ويترك لمدة خمس دقائق بعدها نقوم بالضغط على المزيج باستخدام مدقة لمدة 15 دقيقة للحصول على المحلول المستخلص كما في الشكل(6-2) [76] وبما أن النخيل يوجد بأنواع عديدة فتم إجراء عملية الاستخلاص الموضحة على ثلاثة أنواع من النخيل هي التبرزل, الخستاوي والدكل ووجد انه يمتلك الطول الموجي نفسه بعد إجراء قياس Uv-vis له وتساوي 664nm.

الشكل(6-2) محلول صبغة الكلوروفيل المستخلصة

6-تجميع الخلايا الشمسية المتحسسة للأصباغ

تجميع الخلايا الشمسية يتمثل بإضافة قطرات قليلة جدا من المحلول الألكتروليتي على طبقة الانود ويثبت كلا القطبين الانود والكاثود بحيث يكونان مواجهين لبعضهما باستعمال حلقات ماسكة.

7-تقييم الخلايا الشمسية Evaluation Of The Fabricated DSSCs

يتم ذلك من خلال نظام تقدير الخلايا الشمسية المتحسسة للأصباغ التي تم تصنيعها والموضحة في الشكل(7-2) إذ يتم تسليط ضوء على الخلية الشمسية ويتم حساب قيم التيار والفولتية بتغيير قيم المقاومة المتغيرة والتي تعطي جدول ومخطط لقيم الفولتية والتيار.

شكل (7-2) تقييم نظام الخلية الشمسية المحفزة بالصبغة

الفصل الثالث

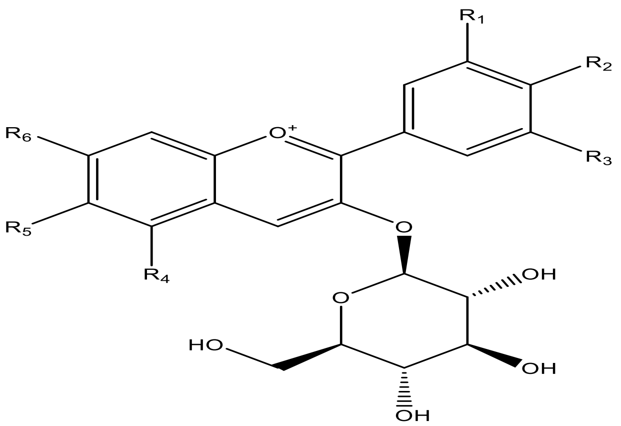
النتائج والمناقشة

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة Results and Discussion

3-1 نتائج الحسابات النظرية ومناقشتها

تمت دراسة 25 صبغة طبيعية لمعرفة كفاءتها في استخدام الخلايا الشمسية المتحسسة للأصباغ حيث تم تقسيمها الى مجموعتين من الأصباغ الطبيعية إذ إن المجموعة الأولى تحتوي على جزيئة كلوكوز وتمتلك التركيب العام والمبين من خلال الشكل(1-3) والجدول(1-3):



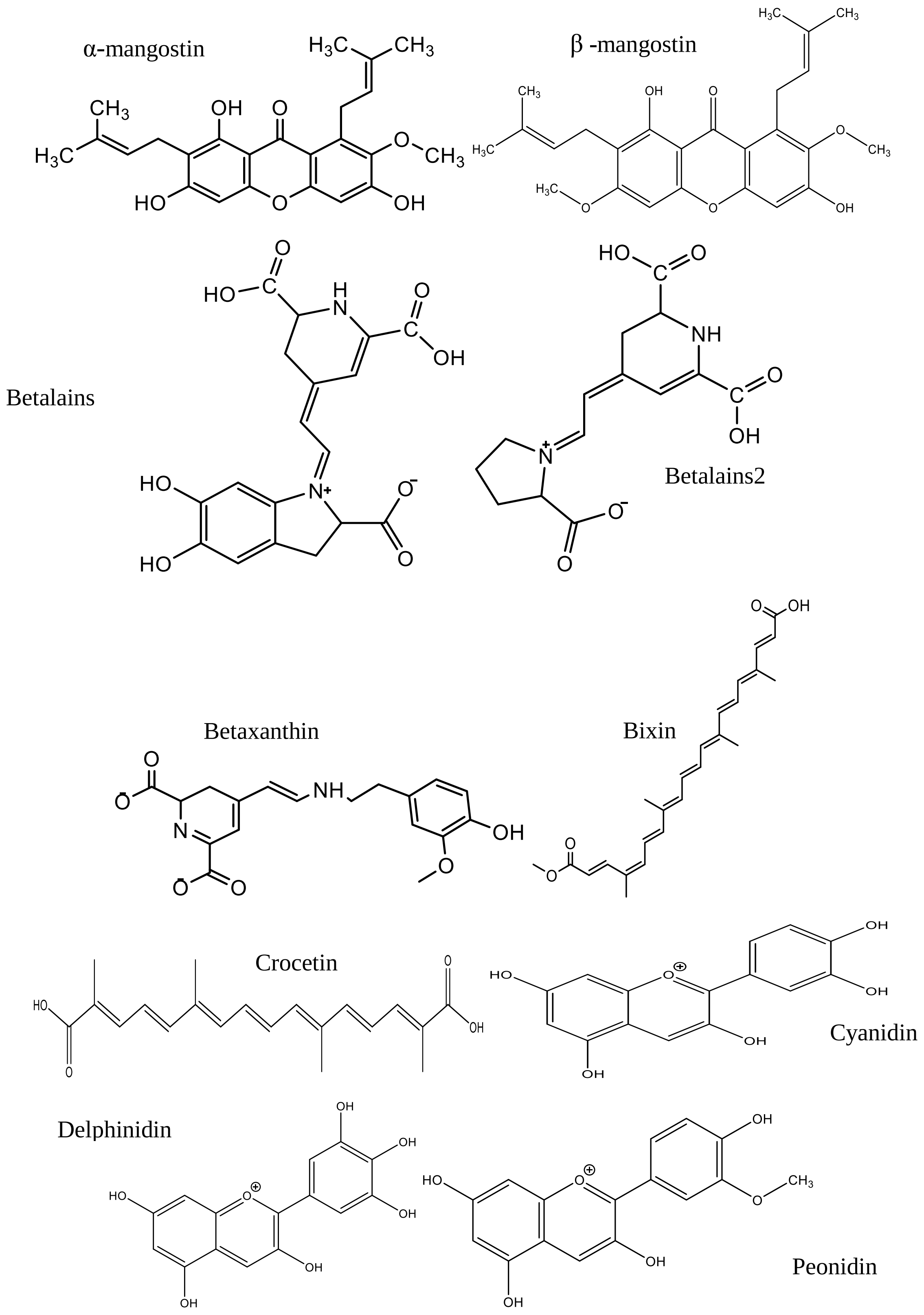
الشكل (1-3) التركيب العام لمجموعة الانثوسيانينات والمجاميع المرتبطة بها

الجدول (1-3) مجموعة الأصباغ الطبيعية المحتوية على جزيئة كلوكوز

	Dyes	R1	R2	R3	R4	R5	R6
1	**Delphinidin+glucose**	OH	OH	OH	OH	H	OH
2	**Aurantinidin+glucose**	H	OH	H	OH	OH	OH
3	**Hirsutidin+glucose**	OCH3	OH	OCH3	OH	H	OCH3
4	**Europinidin+glucose**	OCH3	OH	OH	OCH3	H	OH
5	**Peonidin+glucose**	OCH3	OH	H	OH	H	OH
6	**Pelargonidin+glucose**	H	OH	H	OH	H	OH
7	**Malvidin+glucose**	OCH3	OH	OCH3	OH	H	OH
8	**Triacetidin+glucose**	OH	OH	OH	OH	H	OH
9	**Petunidin+glucose**	OH	OH	OCH3	OH	H	OH

10	**Pulchellidin+glucose**	OH	OH	OH	OCH3	H	OH
11	**Apigeninidin+glucose**	H	OH	H	OH	H	OH
12	**Capensinidin+glucose**	OCH3	OH	OCH3	OCH3	H	OH
13	**Rosinidin+glucose**	OCH3	OH	H	OH	H	OCH3
14	**Cyanidin+glucose**	OH	OH	H	OH	H	OH
15	**Luteolinidin+glucose**	OH	OH	H	OH	H	OH

أما المجموعة الثانية من الأصباغ المدروسة لاتحوي جزيئة كلوكوز وتمتلك التركيب الموضح في الشكل(3-2)



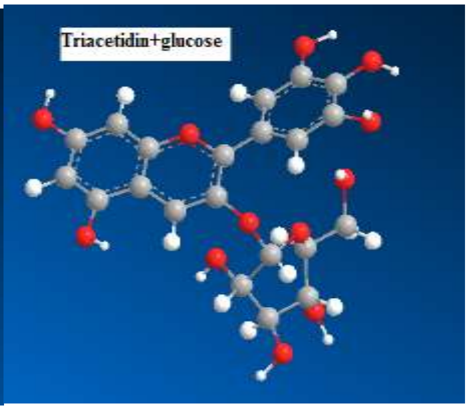
الشكل(3-2) مجموعة الأصباغ الطبيعية غير المحتوية على جزيئة كلوكوز

نتائج التراكيب المثلى الشكل(3-3) للمركبات قيد الدراسة والتي لها تركيب فراغي متشابه (توزيع فراغي مستوي)

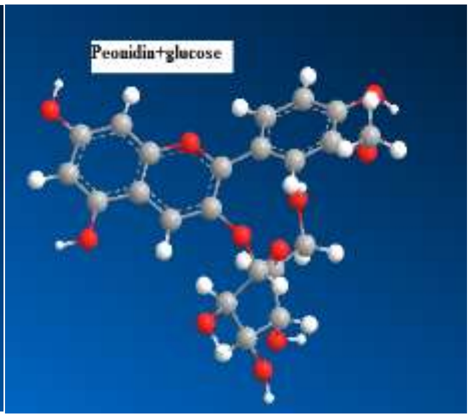
Delphinidin+glucose

Pulchellidin+glucose

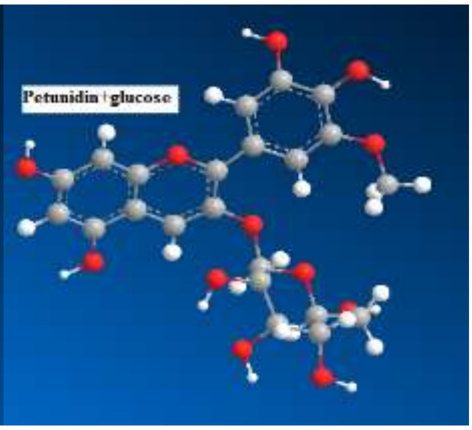
Capensinidin+glucose


Triacetidin+glucose

Malvidin+glucose


Peonidin+glucose

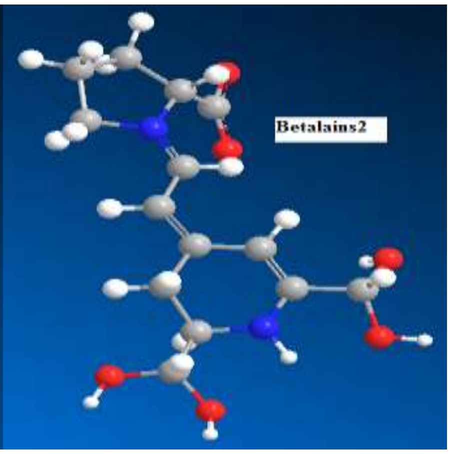
Cyanidin+glucose


Petunidin+glucose

Hirsutidin+glucose

Rosinidin+glucose

Betalains


Betalains2

Betaxanthin

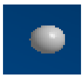
α-mangostin

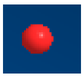
β –mangostin

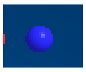
Bixin

الشكل(3-3) الأشكال الثلاثية الأبعاد للأصباغ الطبيعية المتحسسة من خلال برنامج الحسابات بطريقة TD-DFT/B3LYP/6-31G

ذرة الهيدروجين H

 ذرة الكاربون C

 ذرة الاوكسجين O

 ذرة النيتروجين N

إن قيم HOMO وLUMO تم حسابها من خلال برنامج الحسابات

إذ إن Egap = LUMO-HOMO

أما قيمة Voc فحسبت وفق المعادلة التالية[51]:

VocPCBM = │EHOMO (Donor) │ – │ELUMO (Acceptor) │ - 0.3

إذ تم الحصول على نتائج الحسابات التي أجريت على الأصباغ الموضحة أعلاه والجداول أدناه تبين هذه النتائج:

الجدول (3-2) قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/3-21G

	Type of Dyes	DFT/B3LYP/3-21G			
		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Egap (eV)	Voc/ PCBM
1	**Delphinidin+glucose**	-5.992	-1.043	4.949	1.992
2	**Aurantinidin+glucose**	-5.738	-0.901	4.837	1.738
3	**Hirsutidin+glucose**	-5.948	-0.965	4.983	1.948
4	**Europenidin+glucose**	-5.898	-0.891	5.007	1.898
5	**Peonidin+glucose**	-5.955	-1.019	4.936	1.955
6	**Pelargonidin+glucose**	-5.575	-0.894	4.681	1.575
7	**Malvidin+glucose**	-5.912	-0.979	4.933	1.912
8	**Triacetidin+glucose**	-5.272	-0.883	4.889	1.772
9	**Petunidin+glucose**	-5.125	-1.897	3.228	1.125
10	**Pulchellidin+glucose**	-5.826	-0.904	4.922	1.826
11	**Apigeninidin+glucose**	-5.695	-0.916	4.779	1.695
12	**Capensinidin+glucose**	-5.807	-0.821	4.986	1.807
13	**Rosinidin+glucose**	-5.76	-0.859	4.901	1.76
14	**Cyanidin+glucose**	-5.785	-0.933	4.852	1.785

15	**Luteolinidin+glucose**	-5.269	-0.379	4.89	1.269
16	**Cyanidin**	-5.789	-0.846	4.943	1.789
17	**Peonidin**	-5.755	-0.808	4.947	1.755
18	**Delphinidin**	-5.76	-0.777	4.983	1.76
19	**Betalains**	-9.27	-3.46	5.81	5.27
20	**Betalains2**	-9.377	-2.453	6.924	5.377
21	**Crocetin**	-11.34	-7.519	3.822	7.341
22	**Bixin**	-11.05	-7.833	3.218	7.051
23	**α-mangostin**	-10.86	-4.512	6.354	6.866
24	**Betaxanthin**	-10.08	-9.458	0.631	6.089
25	**β –mangostin**	-10.77	-4.484	6.293	6.777
	PCBM	-6.100	-3.700		

الجدول(3-3) قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة HF/B3LYP/3-21G

	Type of Dyes	**HF/B3LYP/3-21G**			
		E_{HOMO} (eV)	**E_{LUMO} (eV)**	**Egap (eV)**	**Voc/ PCBM**
1	**Delphinidin+glucose**	-5.407	-0.318	5.089	1.407
2	**Aurantinidin+glucose**	-5.475	-0.526	4.949	1.475
3	**Hirsutidin+glucose**	-5.465	-0.33	5.135	1.465
4	**Europenidin+glucose**	-5.547	-0.48	5.067	1.547
5	**Peonidin+glucose**	-5.491	-0.512	4.979	1.491
6	**Pelargonidin+glucose**	-5.536	-0.569	4.967	1.536

7	**Malvidin+glucose**	-5.493	-0.307	5.186	1.493
8	**Triacetidin+glucose**	-5.317	-0.229	5.088	1.317
9	**Petunidin+glucose**	-4.556	-1.393	3.163	0.556
10	**Pulchellidin+glucose**	-5.446	-0.329	5.117	1.446
11	**Apigeninidin+glucose**	-5.351	-0.473	4.878	1.351
12	**Capensinidin+glucose**	-5.391	-0.271	5.12	1.391
13	**Rosinidin+glucose**	-5.51	-0.446	5.064	1.51
14	**Cyanidin+glucose**	-5.539	-0.535	5.004	1.539
15	**Luteolinidin+glucose**	-5.025	-0.03	4.995	1.025
16	**Cyanidin**	-5.453	-0.517	4.936	1.453
17	**Peonidin**	-5.423	-0.48	4.943	1.423
18	**Delphinidin**	-5.392	-0.394	4.998	1.392
19	**Betalains**	-9.215	-3.064	6.151	5.215
20	**Betalains2**	-9.651	-1.769	7.882	5.651
21	**Crocetin**	-11.71	-6.808	4.905	7.713
22	**Bixin**	-11.47	-6.905	4.57	7.475
23	**α-mangostin**	-10.68	-3.928	6.756	6.684
24	**Betaxanthin**	-9.92	-8.96	0.966	5.92
25	**β –mangostin**	-10.67	-3.90	6.775	6.67
	PCBM	-6.100	-3.700	……..	…….

الجدول(3-4) قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة HF/B3LYP/3-21G

Type of Dyes		HF/B3LYP/3-21G		
		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Voc/ TiO_2
1	**Delphinidin+glucose**	-5.407	-0.318	3.682
2	**Aurantinidin+glucoe**	-5.475	-0.526	3.474
3	**Hirsutidin+glucose**	-5.465	-0.33	3.67
4	**Europenidin+glucose**	-5.547	-0.48	3.52
5	**Peonidin+glucose**	-5.491	-0.512	3.488
6	**Pelargonidin+glucoe**	-5.536	-0.569	3.431
7	**Malvidin+glucose**	-5.493	-0.307	3.693
8	**Triacetidin+glucose**	-5.317	-0.229	3.693
9	**Petunidin+glucose**	-4.556	-1.393	2.607
10	**Pulchellidin+glucose**	-5.446	-0.329	3.671
11	**Apigeninidin+glucoe**	-5.351	-0.473	3.527
12	**Capensinidin+glucoe**	-5.391	-0.271	3.729
13	**Rosinidin+glucose**	-5.51	-0.446	3.554
14	**Cyanidin+glucose**	-5.539	-0.535	3.465
15	**Luteolinidin+glucose**	-5.025	-0.03	3.97
16	**Cyanidin**	-5.453	-0.517	3.483
17	**Peonidin**	-5.423	-0.48	3.52
18	**Delphinidin**	-5.392	-0.394	3.606

19	**Betalains**	-9.215	-3.064	0.936
20	**Betalains2**	-9.651	-1.769	2.231
21	**Crocetin**	-11.71	-6.808	-2.808
22	**Bixin**	-11.47	-6.905	-2.905
23	**α-mangostin**	-10.68	-3.928	0.072
24	**Betaxanthin**	-9.92	-8.96	-4.96
25	**β –mangostin**	-10.67	-3.90	0.1

وان $VocTiO_2$ تم حسابه وفق المعادلة التالية[77]:

$$VocTiO_2 = ELUMO\ (Donor) - 4.0$$

الجدول(3-5) قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/3-21G

Type of Dyes		**DFT/B3LYP/3-21G**		
		E_{HOMO} (eV)	**E_{LUMO} (eV)**	**Voc/ TiO_2**
1	**Delphinidin+glucose**	-5.992	-1.043	2.957
2	**Aurantinidin+glucoe**	-5.738	-0.901	3.099
3	**Hirsutidin+glucose**	-5.948	-0.965	3.035
4	**Europenidin+glucose**	-5.898	-0.891	3.109
5	**Peonidin+glucose**	-5.955	-1.019	2.981
6	**Pelargonidin+glucoe**	-5.575	-0.894	3.106
7	**Malvidin+glucose**	-5.912	-0.979	3.021
8	**Triacetidin+glucose**	-5.272	-0.883	3.117
9	**Petunidin+glucose**	-5.125	-1.897	2.103
10	**Pulchellidin+glucose**	-5.826	-0.904	3.096

11	**Apigeninidin+glucoe**	-5.695	-0.916	3.084
12	**Capensinidin+glucoe**	-5.807	-0.821	3.179
13	**Rosinidin+glucose**	-5.76	-0.859	3.141
14	**Cyanidin+glucose**	-5.785	-0.933	3.067
15	**Luteolinidin+glucose**	-5.269	-0.379	3.621
16	**Cyanidin**	-5.789	-0.846	3.154
17	**Peonidin**	-5.755	-0.808	3.192
18	**Delphinidin**	-5.76	-0.777	3.223
19	**Betalains**	-9.27	-3.46	0.54
20	**Betalains2**	-9.377	-2.453	1.547
21	**Crocetin**	-11.34	-7.519	-3.519
22	**Bixin**	-11.05	-7.833	-3.833
23	**α-mangostin**	-10.86	-4.512	-0.512
24	**Betaxanthin**	-10.08	-9.458	-5.458
25	**β –mangostin**	-10.77	-4.484	-0.484

الجدول (3-6) قيم Global electrophilicity المحسوبة بطريقة HF/B3LYP/3-21G

Type of Dyes		Global electrophilicity ω HF/B3LYP/3-21G
1	Delphinidin+glucose	1.609
2	Aurantinidin+glucose	1.818
3	Hirsutidin+glucose	1.634
4	Europinidin+glucose	1.791
5	Peonidin+glucose	1.807
6	Pelargonidin+glucose	1.875
7	Malvidin+glucose	1.621
8	Triacetidin+glucose	1.511
9	Petunidin+glucose	2.796
10	Pulchellidin+glucose	1.629
11	Apigeninidin+glucose	1.738
12	Capensinidin+glucose	1.565
13	Rosinidin+glucose	1.751
14	Cyanidin+glucose	1.843
15	Luteolinidin+glucose	1.278
16	Cyanidin	1.805
17	Peonidin	1.761

18	**Delphinidin**	1.674
19	**Betalains**	6.132
20	**Betalains2**	4.136
21	**Crocetin**	17.481
22	**Bixin**	18.48
23	**α-mangostin**	7.9
24	**Betaxanthin**	92.366
25	**β-mangostin**	7.847

تم حساب قيم Global electrophilicity (ω) وفق المعادلات أدناه [78] :

I (ionization pot.) =- HOMO

A (electron affinity) =- LUMO

X (electronegativity) = (I+A)/2

Global hardness $\eta = (I-A)/2$

Global electrophilicity $\omega = \mu^2/2\eta$

$\mu = -X$

الجدول(3-7) قيم Global electrophilicity المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/3-21G

Type of Dyes		Global electrophilicity ω
		DFT/B3LYP/ 3-21G
1	**Delphinidin+glucose**	2.499
2	**Aurantinidin+glucose**	2.276
3	**Hirsutidin+glucose**	2.396

4	**Europinidin+glucose**	2.299
5	**Peonidin+glucose**	2.463
6	**Pelargonidin+glucose**	2.234
7	**Malvidin+glucose**	2.406
8	**Triacetidin+glucose**	2.157
9	**Petunidin+glucose**	3.818
10	**Pulchellidin+glucose**	2.300
11	**Apigeninidin+glucose**	2.286
12	**Capensinidin+glucose**	2.202
13	**Rosinidin+glucose**	2.234
14	**Cyanidin+glucose**	2.325
15	**Luteolinidin+glucose**	1.630
16	**Cyanidin**	2.225
17	**Peonidin**	2.176
18	**Delphinidin**	2.143
19	**Betalains**	6.972
20	**Betalains2**	5.053
21	**Crocetin**	23.266
22	**Bixin**	27.703
23	**α-mangostin**	9.304
24	**Betaxanthin**	151.365
25	**β-mangostin**	9.252

الجدول (3-8) قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة DFT/B3LYP/6-31G

	Type of Dyes	DFT/B3LYP/6-31G			
		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Egap (eV)	Voc/ PCBM
1	Delphinidin+glucose	-5.852	-0.955	4.897	1.852
2	Aurantinidin+glucose	-5.615	0.953	4.662	1.615
3	Hirsutidin+glucose	-6.053	-1.098	4.955	2.053
4	Europenidin+glucose	-5.778	-0.909	4.869	1.778
5	Peonidin+glucose	-5.936	-1.117	4.819	1.936
6	Pelargonidin+glucose	-5.831	-1.033	4.798	1.831
7	Malvidin+glucose	-5.922	-0.864	5.058	1.922
8	Triacetidin+glucose	-5.910	-1.039	4.871	1.91
9	Petunidin+glucose	-6.023	-0.992	5.031	2.023
10	Pulchellidin+glucose	-5.873	-0.982	4.891	1.873
11	Apigeninidin+glucose	5.696-	0.948-	4.748	1.696
12	Capensinidin+glucose	-5.910	-1.005	4.905	1.91
13	Rosinidin+glucose	-6.071	-1.111	4.96	2.071
14	Cyanidin+glucose	5.983-	1.078-	4.905	1.983
15	Luteolinidin+glucose	-5.081	-2.005	3.076	1.081
16	Cyanidin	-5.802	-0.87	4.932	1.802
17	Peonidin	-5.807	-0.874	4.933	1.807
18	Delphinidin	-5.8	-0.822	4.978	1.8
19	Betalains	-9.291	-3.558	5.733	5.291

20	**Betalains2**	-9.61	-2.421	7.189	5.61
21	**Crocetin**	-11.333	-7.677	3.656	7.333
22	**Bixin**	-11.026	-7.949	3.077	7.026
23	**α-mangostin**	-10.782	-4.551	6.231	6.782
24	**Betaxanthin**	-10.027	-9.546	0.481	6.027
25	**β –mangostin**	-10.909	-4.555	6.354	6.909
	PCBM C60	-6.100	-3.700		

الجدول أعلاه يتضمن قائمة حسابات أوربيتالين هما (LUMO, HOMO) وطاقة الفجوة Egap بين الاوربيتال الجزيئي الاعلى انشغالا HOMO والأوربيتال الجزيئي الاقل انشغالا LUMO للصبغات التي تم دراستها وكذلك قيم Voc PCBM، مستويات طاقة HOMO وLUMO للمستقبل والواهب عوامل مهمة جدا لتقدير انتقال الشحنة الذي يحصل بين الواهب والمستقبل وكما مبين في الجدول(3-8) ونجد ان طاقات HOMO وLUMO للجزيئات مختلفة قليلا وهذا يشير الى ان التراكيب المختلفة لهذه الجزيئات تلعب دورا رئيسيا على الخصائص الالكترونية بالإضافة الى طاقة Egap للجزيئات تختلف بعض الشيء من 4.897 الى 6.354 بالاعتماد على التراكيب المختلفة ، من جانب اخر ومن النتائج اعلاه نعلم ان مستويات LUMO للجزيئات قيد الدراسة يجب ان تكون اعلى من تلك العائدة الى حافة حزمة توصيل ITO (-4.7eV) لكي تكون هذه الجزيئات ذات قابلية قوية لحقن الالكترونات في اقطاب الـITO كذلك فإن زيادة مستويات HOMO يسبب تأثيرا سلبيا على اداء الخلية الشمسية العضوية ويعود ذلك الى سعة الفجوة بين مستوى HOMO للجزيئات العضوية ومستوى HOMO لـPCBM، إن قيمة LUMO للواهب والذي يمثل الصبغات المدروسة يجب ان يكون اكبر من قيمة LUMO لـPCBM وان هذه القوى الدافعة كبيرة بما فيه الكفاية لحقن الالكترونات الفعالة والتي تعرف في الخلايا الشمسية العضوية بفولتية الدائرة المفتوحة Voc [51].

الجدول (3-9) قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/6-31G

Type of Dyes		DFT/B3LYP/6-31G		
		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Voc TiO_2
1	Delphinidin+glucose	-5.852	-0.955	3.045
2	Aurantinidin+glucose	-5.615	0.953	3.047
3	Hirsutidin+glucose	-6.053	-1.098	2.902
4	Europenidin+glucose	-5.778	-0.909	3.091
5	Peonidin+glucose	-5.936	-1.117	2.883
6	Pelargonidin+glucose	-5.831	-1.033	2.967
7	Malvidin+glucose	-5.922	-0.864	3.136
8	Triacetidin+glucose	-5.910	-1.039	2.961
9	Petunidin+glucose	-6.023	-0.992	3.008
10	Pulchellidin+glucose	-5.873	-0.982	3.018
11	Apigeninidin+glucose	5.696-	0.948-	3.052
12	Capensinidin+glucose	-5.910	-1.005	2.995
13	Rosinidin+glucose	-6.071	-1.111	2.889
14	Cyanidin+glucose	5.983-	1.078-	2.922
15	Luteolinidin+glucose	-5.081	-2.005	1.995
16	Cyanidin	-5.802	-0.87	3.13
17	Peonidin	-5.807	-0.874	-3.126
18	Delphinidin	-5.8	-0.822	3.178
19	Betalains	-9.291	-3.558	0.442

20	**Betalains2**	-9.61	-2.421	1.579
21	**Crocetin**	-11.333	-7.677	-3.677
22	**Bixin**	-11.026	-7.949	-3.949
23	**α-mangostin**	-10.782	-4.551	-0.551
24	**Betaxanthin**	-10.027	-9.546	-5.546
25	**β –mangostin**	-10.909	-4.555	-0.555

جدول (3-10) قيمGlobal electrophilicity المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/6-31G

Type of Dyes		Global electrophilicity ω
		DFT/B3LYP/ 6-31G
1	**Delphinidin+glucose**	2.364
2	**Aurantinidin+glucose**	2.313
3	**Hirsutidin+glucose**	2.579
4	**Europinidin+glucose**	2.295
5	**Peonidin+glucose**	2.579
6	**Pelargonidin+glucose**	2.445
7	**Malvidin+glucose**	2.276
8	**Triacetidin+glucose**	2.477
9	**Petunidin+glucose**	2.444

10	**Pulchellidin+glucose**	2.401
11	**Apigeninidin+glucose**	2.324
12	**Capensinidin+glucose**	2.436
13	**Rosinidin+glucose**	2.599
14	**Cyanidin+glucose**	1.27
15	**Luteolinidin+glucose**	4.08
16	**Cyanidin**	2.256
17	**Peonidin**	1.130
18	**Delphinidin**	2.202
19	**Betalains**	7.199
20	**Betalains2**	5.033
21	**Crocetin**	24.711
22	**Bixin**	29.25
23	**α-mangostin**	9.432
24	**Betaxanthin**	199.09
25	**β-mangostin**	9.408

الجدول (3-11) قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/6-311G

	Type of Dyes	**DFT/B3LYP/6-311G**			
		E_{HOMO} (eV)	**E_{LUMO} (eV)**	**Egap (eV)**	**Voc/ PCBM**
1	**Delphinidin+glucose**	-5.774	-0.875	4.899	1.774
2	**Aurantinidin+glucose**	-5.615	-0.953	4.662	1.615

3	**Hirsutidin+glucose**	………	……..	…….	…….
4	**Europenidin+glucose**	………	……..	……..	……..
5	**Peonidin+glucose**	-5.847	-1.005	4.842	1.847
6	**Pelargonidin+glucose**	-5.640	-0.951	4.689	1.64
7	**Malvidin+glucose**	……..	……..	…….	…….
8	**Triacetidin+glucose**	-5.815	-0.935	4.88	1.815
9	**Petunidin+glucose**	-5.941	-0.997	4.944	1.941
10	**Pulchellidin+glucose**	-5.795	-0.905	4.89	1.795
11	**Apigeninidin+glucose**	-5.696	-0.948	4.748	1.696
12	**Capensinidin+glucose**	…….	……..	…….	……..
13	**Rosinidin+glucose**	-6.062	-1.093	4.969	2.062
14	**Cyanidin+glucose**	-5.759	-0.888	4.871	1.759
15	**Luteolinidin+glucose**	-5.069	-1.982	3.087	1.069
16	**Cyanidin**	-5.802	0.87	4.932	1.802
17	**Peonidin**	-5.807	-0.874	4.933	1.807
18	**Delphinidin**	-5.8	-0.822	4.978	1.8
19	**Betalains**	-9.291	-3.558	5.733	5.291
20	**Betalains2**	-9.61	-2.421	7.189	5.61
21	**Crocetin**	-11.333	-7.677	3.656	7.333
22	**Bixin**	-11.026	-7.949	3.077	7.026
23	**α-mangostin**	-10.782	-4.551	6.231	6.782
24	**Betaxanthin**	-10.027	-9.546	0.481	6.027

25	**β –mangostin**	-10.909	-4.555	6.354	6.909
	PCBM	-6.100	-3.700	…….	…….

الجدول (3-12) قيم الطاقات الالكترونية لجميع الاصباغ المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/6-311G

	Type of Dyes	DFT/B3LYP/6-311G		
		E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Voc/ TiO_2
1	**Delphinidin+glucose**	-5.774	-0.875	3.125
2	**Aurantinidin+glucose**	-5.615	-0.953	3.047
3	**Hirsutidin+glucose**	………	……..	……..
4	**Europenidin+glucose**	………	……...	……..
5	**Peonidin+glucose**	-5.847	-1.005	2.995
6	**Pelargonidin+glucose**	-5.640	-0.951	3.049
7	**Malvidin+glucose**	……..	…..….	…….
8	**Triacetidin+glucose**	-5.815	-0.935	3.065
9	**Petunidin+glucose**	-5.941	-0.997	3.003
10	**Pulchellidin+glucose**	-5.795	-0.905	3.095
11	**Apigeninidin+glucose**	-5.696	-0.948	3.052
12	**Capensinidin+glucose**	………	………	……..
13	**Rosinidin+glucose**	-6.062	-1.093	2.907
14	**Cyanidin+glucose**	-5.759	-0.888	3.112
15	**Luteolinidin+glucose**	-5.069	-1.982	2.018
16	**Cyanidin**	-5.802	0.87	3.13

17	**Peonidin**	-5.807	-0.874	3.126
18	**Delphinidin**	-5.8	-0.822	3.178
19	**Betalains**	-9.291	-3.558	0.442
20	**Betalains2**	-9.61	-2.421	1.579
21	**Crocetin**	-11.333	-7.677	-3.677
22	**Bixin**	-11.026	-7.949	-3.949
23	**α-mangostin**	-10.782	-4.551	-0.551
24	**Betaxanthin**	-10.027	-9.546	-5.546
25	**β –mangostin**	-10.909	-4.555	-0.555

جدول (3-13) قيمGlobal electrophilicity المحسوبة بطريقة DFT/B3LYP/6-311G

Type of Dyes		**Global electrophilicity ω**
		DFT/B3LYP/ 6-311G
1	**Delphinidin+glucose**	2.255
2	**Aurantinidin+glucose**	2.313
3	**Hirsutidin+glucose**	……….
4	**Europinidin+glucose**	……….
5	**Peonidin+glucose**	2.423
6	**Pelargonidin+glucose**	2.315

7	**Malvidin+glucose**	………..
8	**Triacetidin+glucose**	2.334
9	**Petunidin+glucose**	2.434
10	**Pulchellidin+glucose**	2.294
11	**Apigeninidin+glucose**	2.324
12	**Capensinidin+glucose**	……….
13	**Rosinidin+glucose**	2.575
14	**Cyanidin+glucose**	2.267
15	**Luteolinidin+glucose**	4.025
16	**Cyanidin**	2.256
17	**Peonidin**	2.261
18	**Delphinidin**	2.202
19	**Betalains**	7.198
20	**Betalains2**	5.032
21	**Crocetin**	24.711
22	**Bixin**	29.25
23	**α-mangostin**	9.432
24	**Betaxanthin**	199.097
25	**β-mangostin**	9.408

3-1-1 الأطوال الموجية للصبغات

جدول(3-14) أطياف الامتصاص للصبغات الطبيعية التي تم الحصول عليها بطريقة

TD-DFT/B3LYP/3-21G

Type of Dyes		DFT/B3LYP/3-21G		
		الطول الموجي λ(nm)	الامتصاصية A	عدد القمم
1	Delphinidin+glucose	480	1	1
2	Aurantinidin+glucose	555 455 395	0.1 1 0.1	3
3	Hirsutidin+glucose	580 500	0.2 1	2
4	Europenidin+glucose	545 495 415	0.3 1 0.1	3
5	Peonidin+glucose	445 400	0.9 0.2	2
6	Pelargonidin+glucose	470	1	1
7	Malvidin+glucose	560 470 430	0.2 1 0.3	3
8	Triacetidin+glucose	605 495	0.1 1	2
9	Petunidin+glucose	585 465	0.3 1	2
10	Pulchellidin+glucose	495 455	1 0.4	2
11	Apigeninidin+glucose	485 405	1 0.5	2
12	Capensinidin+glucose	535 485 425	0.9 1 0.1	3
31	Rosinidin+glucose	540 440 420	0.5 1 0.4	3
14	Cyanidin+glucose	620 510 475	0.1 0.3 1	3
15	Luteolinidin+glucose	695 495	0.8 1	2
16	Cyanidin	530 460 400	0.6 0.3 1	3
17	Peonidin	585 465 400	0.4 0.5 1	3

18	**Delphinidin**	525 485 445	0.8 1 0.2	3
19	**Betalains**	630 570	0.3 1	2
20	**Betalains2**	610 500	0.2 0.9	2
21	**Crocetin**	471	1	1
22	**Bixin**	575 480 375	1 0.1 0.3	3
23	**α-mangostin**	360 300	0.9 0.3	2
24	**Betaxanthin**	545 465	0.20 0.9	2
25	**β-mangostin**	375 325	1 0.8	2

جدول(3-15) أطياف الامتصاص للصبغات الطبيعية التي تم الحصول عليها بطريقة

TD-DFT/B3LYP/6-31G

Type of Dyes		**DFT/B3LYP/6-31G**		
		الطول الموجي λ(nm)	**الامتصاصية A**	**عدد القمم**
1	**Delphinidin+glucose**	560 490	0.1 1	2
2	**Aurantinidin+glucose**	470 410	1 0.2	2
3	**Hirsutidin+glucose**	560 500	0.2 1	2
4	**Europenidin+glucose**	590 455	0.3 1	2
5	**Peonidin+glucose**	470 430	1 0.2	2
6	**Pelargonidin+glucose**	455 395	0.9 0.4	2
7	**Malvidin+glucose**	555 495 475	0.1 0.9 1	3
8	**Triacetidin+glucose**	540 490 450	0.4 0.2 0.9	3
9	**Petunidin+glucose**	500 420	0.9 0.1	2
10	**Pulchellidin+glucose**	485 450	1 0.3	2

11	**Apigeninidin+glucose**	475 415	1 0.4	2
12	**Capensinidin+glucose**	570 460 420	0.3 1 0.1	3
13	**Rosinidin+glucose**	570 445	0.4 1	2
14	**Cyanidin+glucose**	430	0.9	1
15	**Luteolinidin+glucose**	510 410 390	0.7 1 0.9	3
16	**Cyanidin**	530 470 410	0.7 0.3 0.9	3
17	**Peonidin**	595 475 415	0.4 0.6 1	3
18	**Delphinidin**	535 490 455	0.6 1 0.2	3
19	**Betalains**	675 615 555	0.1 0.3 1	3
20	**Betalains2**	655 520	0.2 1	2
21	**Crocetin**	495	1	1
22	**Bixin**	600 500 390	1 0.1 0.3	3
23	**α-mangostin**	390 370 320	0.4 1 0.1	3
24	**Betaxanthin**	510 475 455	1 0.8 0.7	3
25	**β-mangostin**	395 375 340	0.4 1 0.7	3

جدول(3-16) أطياف الامتصاص للصبغات الطبيعية التي تم الحصول عليها بطريقة

TD-DFT/B3LYP/6-311G

Type of Dyes		**DFT/B3LYP/6-311G**		
		الطول الموجي λ(nm))	**الامتصاصية A**	**عدد القمم**
1	**Delphinidin+glucose**	495 475 430	1 0.4 0.3	3
2	**Aurantinidin+glucose**	460	1	1
3	**Hirsutidin+glucose**	……	…….	…….
4	**Europenidin+glucose**	…….	…….	…….
5	**Peonidin+glucose**	465 405	1 0.2	2
6	**Pelargonidin+glucose**	520 465	0.2 1	2
7	**Malvidin+glucose**	………	………	……
8	**Triacetidin+glucose**	600 480	0.1 1	2
9	**Petunidin+glucose**	500 430	1 0.1	2
10	**Pulchellidin+glucose**	520 455 405	0.7 1 0.6	3
11	**Apigeninidin+glucose**	475 420	1 0.5	2
12	**Capensinidin+glucose**	…….	…….	……
31	**Rosinidin+glucose**	570 450	0.4 1	2
14	**Cyanidin+glucose**	460	1	1
15	**Luteolinidin+glucose**	500 405 385	0.6 0.9 0.6	3
16	**Cyanidin**	530 470 410	0.7 0.3 0.9	3
17	**Peonidin**	595 475 415	0.3 0.6 1	3
18	**Delphinidin**	535 490 455	0.6 1 0.2	3
19	**Betalains**	620 560	0.7 1	2
20	**Betalains2**	640 520	0.1 0.9	2
21	**Crocetin**	491	1	1

22	**Bixin**	600 500 390	1 0.1 0.3	3
23	**α-mangostin**	395 365 315	0.4 1 0.1	3
24	**Betaxanthin**	495 465 445	1 0.9 0.5	3
25	**β-mangostin**	395 375 335	0.6 1 0.6	3

واستنادا الى النتائج التي تم الحصول عليها فبالإمكان مقارنة مخططات الأطوال الموجية للصبغات المختلفة إذ يمكن ملاحظة مايلي:

إن معظم الصبغات الخمسة التي تم تصنيفها في هذا البحث على انها ذات كفاءة قليلة عند استخدامها كمتحسسات وفي معظم الطرق الحسابية وهي Crocetin وα-mangostin و Bixin و Betaxanthin بالإضافة الى صبغة β–mangostin إما انها تمتلك قمة واحدة مثل Crocetin أوانها تمتلك قمتي امتصاص ولكن أعلاها بحدود 370-380 nm مثل α-mangostin وβ-mangostin أو انها تمتلك قمة واضحة في منطقة visible وأخرى ضعيفة في منطقة UV مثل Bixin.

وللصبغات ذات الكفاءة العالية فبالإمكان مناقشة الصبغتين الأكفأ (وحسب ماتم تحديده إحصائيا) وهي كل من Delphinidin التي تمتلك قمتين في منطقة visible واقل امتصاصية لهاتين القمتين هي بحدود 0.5 وكذلك Peonidin والتي تختلف عن سابقتها بان طيفها يمتلك قمم أكثر.

3-1-2 المعالجات الإحصائية

3-1-2-1 Global electrophilicity

كما مبين في جداول الحسابات فان هناك فرق واضح في نتائج الطرق الحسابية المختلفة المستخدمة، ولتدارك هذه الحالة فلابد من اللجوء الى المعالجات الاحصائية التي تعتمدعلى التكرارية في اختيار الاحتمالات الاعلى، إذ يبين الجدول(3-17) حسابات Global electrophilicity (والتي يمكن تعريفها على انها الفسحة التي ينتقل منها الإلكترون من المانح الى المستقبل donor to acceptor) وكلما حصل تخفيض فيها كلما أعطت نتائج وكفاءة أعلى للطرق الحسابية الأربعة التي تم استخدامها ويلاحظ في الشكل(3-4) إن أعلى تكرارية تتمثل في كل من Peonidin و Delphinidin للطرق المختلفة باستثناء طريقة HF/B3LYP/3-21G

والتي يمكن استبعادها من هذه الحسابات، وفي الحقيقة لا يمكن تحديد طريقة معينة لاختيارها كأفضل حالة وإنما استخدام التكرارية يمكن أن يكون الطريقة المفيدة في انتخاب الصبغات الأفضل وليس انتخاب الطريقة.

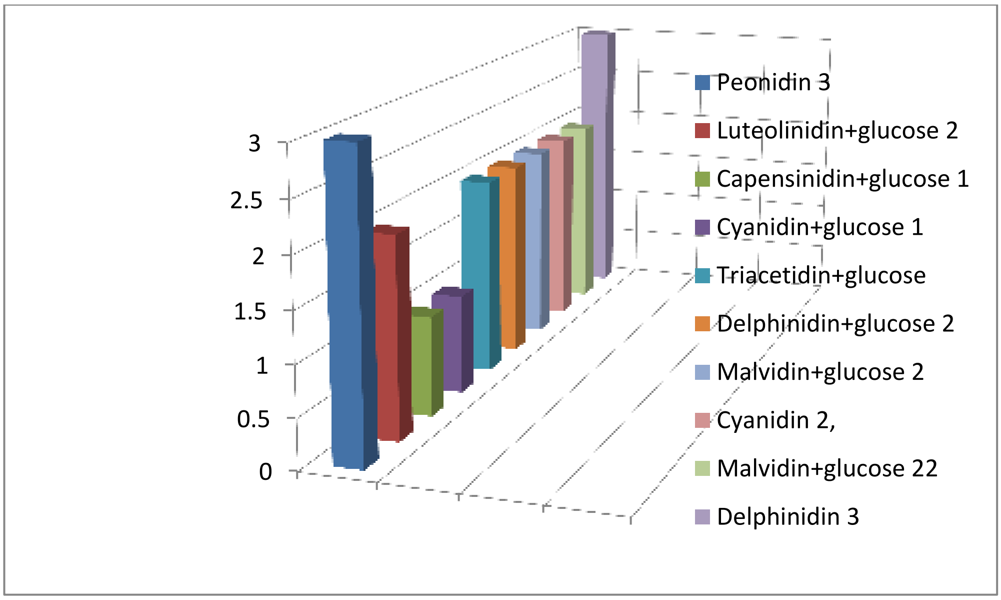
الجدول(3-17) قيم Global electrophilicity للطرق الحسابية المختلفة

HF/B3LYP/ 3-21G		DFT/B3LYP/ 3-21G		DFT/B3LYP/ 6-31G		DFT/B3LYP/ 6-311G	
1	1.278	**1**	1.630	**7**	1.130	**6**	2.202
2	1.511	**6**	2.143	**8**	1.27	**4**	2.255
3	1.565	**2**	2.157	**6**	2.202	**9**	2.256
4	1.609	**7**	2.176	**9**	2.256	**7**	2.261
5	1.621	**3**	2.202	**5**	2.276	**10**	2.294

1-Luteolinidin+glucose, 2-Triacetidin+glucose, 3-Capensinidin+glucose,

4-Delphinidin+glucose, 5-Malvidin+glucose, 6-Delphinidin, 7-Peonidin,

8-Cyanidin+glucose, 9-Cyanidin, 10-Pulchellidin+glucose



الشكل(3-4) تكرارية قيم Global electrophilicity للطرق الحسابية المختلفة

2-2-1-3 Voc/ PCBM((6,6)phenyl-C61-butyric acid methyl ester)

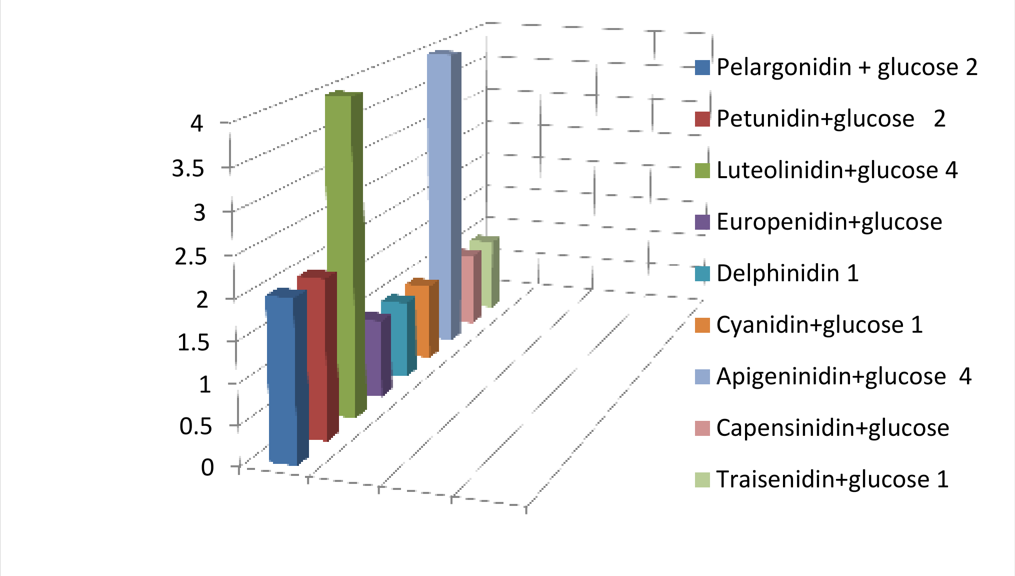
إن كفاءة الصبغة باستخدام PCBM((6,6)phenyl-C61-butyric acid methyl ester) في الخلية الشمسية تختلف عن تلك التي تستخدم TiO_2 في تصميمها إذ إن PCBM يمثل طبقة الكاثود في الخلية الشمسية لذلك فان عدم التطابق لايعني هناك خلل في الحسابات.

إذ يبين الجدول(3-18) قيم Voc باستخدام PCBM لكل الطرق المستخدمة ويلاحظ في هذه الحالة إن صبغتي الـ Luteolinidin+glucoseو Apigeninidin+glucose قد استحوذت على الطرق الأربع وكما موضحة في الشكل(3-5) وليس لثلاث كما في سابقاتها أي حتى على طريقة HF/B3LYP/3-21G مع الأخذ بنظر الاعتبار إن صبغة Luteolinidin+glucose لها الأولوية بسبب وجودها في مقدمة القيم مقارنة بالأخرى.

الجدول(3-18) قيم Voc باستخدام PCBM للطرق الحسابية الأربع

HF/B3LYP/ 3-21G		DFT/B3LYP/ 3-21G		DFT/B3LYP/ 6-31G		DFT/B3LYP/ 6-311G	
1	0.55	**1**	1.12	**2**	1.08	**2**	1.06
2	1.02	**2**	1.26	**7**	1.61	**7**	1.61
3	1.31	**6**	1.57	**4**	1.69	**6**	1.64
4	1.35	**4**	1.69	**8**	1.77	**4**	1.69
5	1.39	**7**	1.73	**9**	1.8	**10**	1.75

1- Petunidin+glucose, 2- Luteolinidin+glucose, 3- Triacetidin+glucose,
4- Apigeninidin+glucose, 5- Capensinidin+glucose, 6- Pelargonidin+glucose,
7- Aurantinidin+glucose, 8- Europenidin+glucose, 9- Delphinidin,
10- Cyanidin+glucose



الشكل(3-5) تكرارية Voc/ PCBM لطرق الحسابات المختلفة

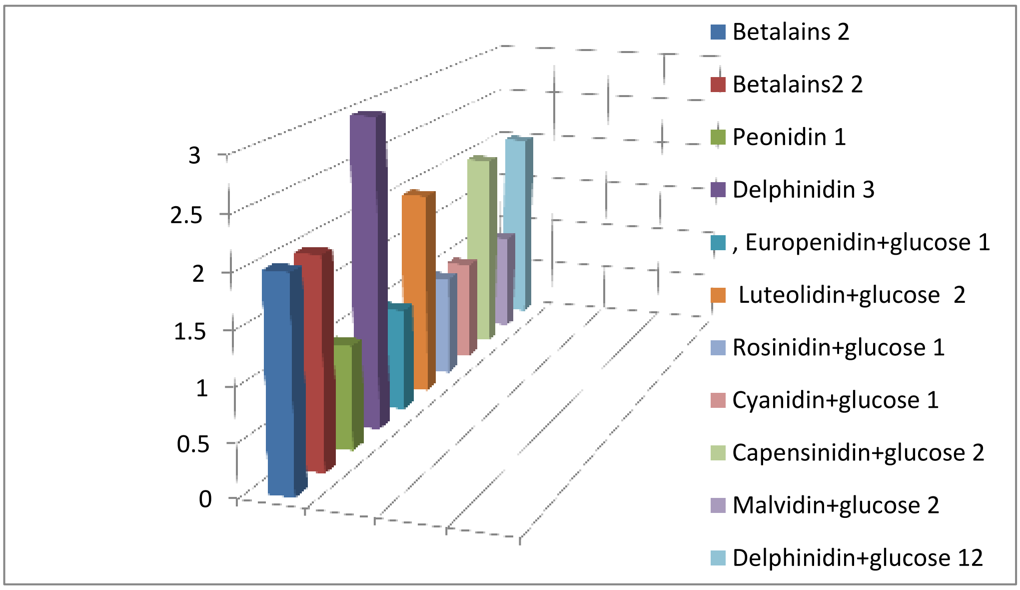
3-2-1-3 Voc/TiO_2

في الدراسة الإحصائية لحساب Voc لكفاءة الصبغات عند استخدام TiO_2 في الخلية الشمسية وهي تمثل طبقة الانود التي تعتبر مستقبلة للإلكترونات القادمة من الصبغة المتحسسة والمبينة في الجدول(3-19) إذ تم استنباط التكرارية وكما موضحة في الشكل(3-6) إذ يلاحظ تقدم صبغة Delphinidin على بقية الصبغات في التكرارية إذ يمكن اعتبارها الاعلى عند استخدام TiO_2 في الخلية الشمسية وهنا تتكرر صبغة Delphinidin كأفضل صبغة وفي نفس الوقت يمكن استبعاد طريقة HF/B3LYP/3-21G وذلك لعدم تطابقها مع الطرق الأخرى.

الجدول(3-19) قيم Voc للصبغات عند استخدام TiO_2 في الخلية الشمسية للطرق الحسابية المختلفة

HF/B3LYP/ 3-21G		DFT/B3LYP/ 3-21G		DFT/B3LYP/ 6-31G		DFT/B3LYP/ 6-311G	
1	3.97	**1**	3.62	**9**	0.442	**9**	0.442
2	3.72	**6**	3.22	**10**	1.579	**10**	1.579
3	3.69	**7**	3.12	**4**	3.13	**6**	3.178
4	3.69	**2**	3.17	**6**	3.178	**5**	3.12
5	3.68	**8**	3.14	**11**	3.09	**12**	3.11

1- Luteolinidin+glucose, 2- Capensinidin+glucose, 3- Triacetidin+glucose, 4-Malvidin+glucose, 5- Delphinidin+glucose, 6- Delphinidin,7- Peonidin 8- Rosinidin+glucose, 9- Betalains, 10- Betalains2,11- Europenidin+glucose, 12.Cyanidin+glucose



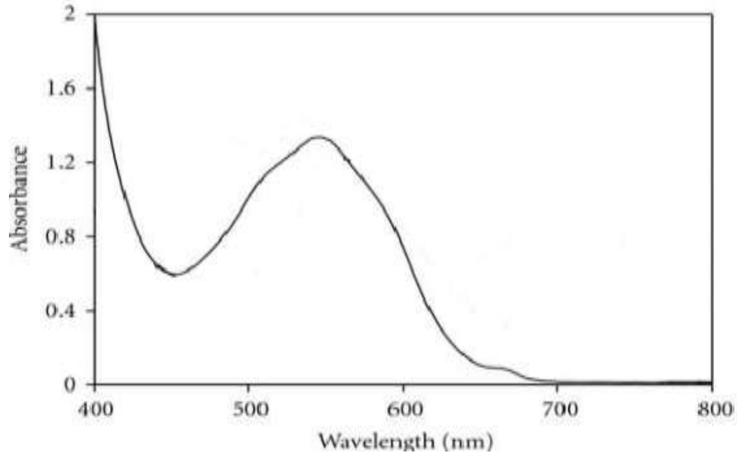
الشكل(3-6) تكرارية TiO_2/ Voc للطرق الحسابية المختلفة

وبذلك فإن صبغة Delphinidin ووفقا لما تم الحصول عليه من نتائج هي الاعلى كفاءة وهي تعتبر إحدى الصبغات الطبيعية التي تعود لمجموعة الانثوسيانين الموجودة في الطبيعة وتعتبر مسؤولة عن الألوان في أوراق الأزهار والفواكه والعديد من النباتات [79] والانثوسيانينات ذات ألوان قوية جدا تبدأ من purple الى red وصبغة Delphinidin ذات لون يميل الى الأزرق blue-purple [80] وهي صبغة غير سامة ولونها الأزرق يعود الى مجاميع الـOH والموضحة من خلال التركيب الكيميائي للصبغة [81] وممكن استخلاصها بطرق سهلة وبسيطة وكمثال على استخلاصها من الملفوف الأحمر red cabbage إذ يحتوي على هذه الصبغة [82] .

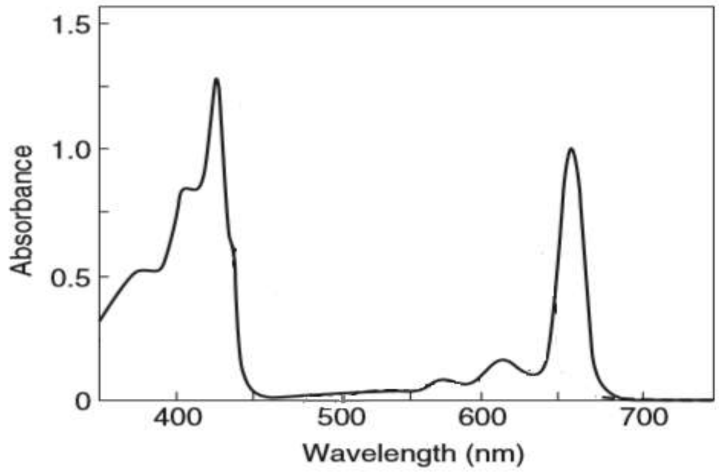
3-2 النتائج العملية ومناقشتها

3-2-1 اطياف الامتصاص للصبغات

الشكل(3-7) يبين اطياف الامتصاص Uv لاصباغ الانثوسيانين المستخلص من الملفوف الاحمر red cabbage حيث ان λ_{max} تساوي 550nm اما الشكل(3-8) فهولصبغة الكلوروفيل الذي تم استخلاصه من سعف النخيل palm leaf حيث ان λ_{max} تساوي 664 nm.

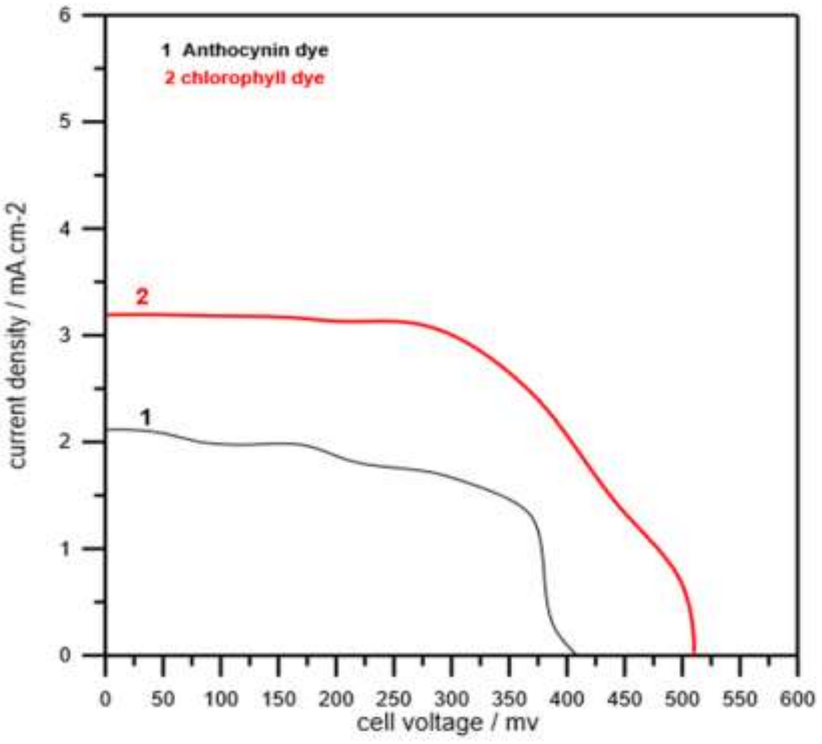


الشكل(3-7) أطياف الامتصاص للملفوف الأحمر



الشكل(3-8) أطياف الامتصاص لسعف النخيل

3-2-2 خصائص الخلايا الشمسية المحضرة



الشكل(3-9) اختبارات I-V للخلايا الشمسية

الشكل(3-9) يوضح اختبارات I-V للخلايا الشمسية التي تم تحضيرها باستخدام TiO_2/ITO كطبقة أنود و carbon/ITO كطبقة كاثود وباستخدام صبغتين هما الانثوسيانين والكلوروفيل وبيان تأثير هاتين الصبغتين على كفاءة الخلية الشمسية.

العوامل المتغيرة للخلية parameters وهي Isc,Voc,Imax,Vmax تم معرفتها من خلال منحني الرسم في الشكل (3-9) أعلاه أما ff (full factor) وكفاءة الخلية تم حسابها من خلال المعادلات أدناه [13] :

$$\%\eta = \frac{Isc \times Voc \times ff}{Pin} \times 100\%$$

$$ff = \frac{\mathbf{Imax} \times \mathbf{Vmax}}{\mathbf{Isc} \times \mathbf{Voc}}$$

η: تمثل كفاءة التحويل

Isc: تيار الدائرة القصيرة

Voc: فولتية الدائرة المفتوحة

Pin:شدة الشعاع الساقط

Imax:التيار الاعظم

Vmax:الفولتية العظمى

Pmax:القدرة العظمى وتساوي حاص ضرب التيار الاعظم في الفولتية العظمى

ff:عامل الملئ

الجدول (3-20) يمثل قيم العوامل المتغيرة للخلايا الشمسية DSSC المحضرة

DSSC	Voc mV	Isc mA/ cm^2	Vmax mV	Imax mA/ cm^2	ff	Pin mW /m^2	Pmax mW/ m^2	η%
Cell 1	408.8	2.12	303.2	1.66	0.58	100	0.503	0.502%
Cell2	510.3	3.19	378	2.36	0.548	100	0.892	0.892%

النتائج تبين بأن الصبغة في سعف النخيل وهي الكلوروفيل أكثر كفاءة من الصبغة في الملفوف الأحمر وهي صبغة Delphinidin وهذه الصبغة اعتبرت أكفأ صبغة في نتائج الحسابات النظرية لذا تعد صبغة Chlorophyll أكفأ من أكفا صبغة وهذه النتيجة أعتبرت مهمة جدا بسبب الوفرة الكبيرة للنخيل في العراق لذا ممكن استخدامها بصورة واسعة وكبيرة في الخلايا الشمسية المتحسسة للأصباغ DSSC.

الاستنتاجات Conclusions

تم استنتاج مايلي:

1-أهمية حسابات Molecular Modeling في البحث والتقصي عن الصبغات الصالحة لاستخدامات الخلايا الشمسية كمتحسسات ضوئية وتلك التي لا تصلح باعتماد جملة عوامل منها فرق الطاقة LUMO-HOMO و global electrophilicity وطبيعية الأطوال الموجية.

2-تختلف كفاءة الصبغات كمتحسسات ضوئية اعتمادا على نوع الحزمة المستخدمة Conduction band (C.B.) فالصبغة التي تصلح لإحداها ليس بالضرورة أن تكون صالحة لأخرى.

3-ظهرت صبغة الـDelphinidin من الصبغات التي يمكن الاستفادة منها في حالة استخدام TiO_2 ك(C.B.) بينما اعتمدت صبغتي Luteolinidin+glucose و Apigeninidin+glucose في حالة استخدام PCBM ك(C.B.) .

4-ليس بالضرورة إن تكون الصبغات ذات الأطوال الموجية العالية هي الأفضل والأكفأ كمتحسسات وإنما تخضع لاعتبارات أخرى منها عدد القمم ومقدار امتصاصيتها.

5-اعتماد التحليل الإحصائي Statistical analysis من خلال تبني مبدأ التكرارية ضروري جدا للحصول على نتائج أكثر واقعية إذا ما تم اعتماد أكثر من طريقة حسابية.

6- من المفضل استبعاد طريقة Hartree Fock وفصلها عن حسابات DFT لضعف ملائمتها لهذا المستوى من الحسابات حسب ما اثبتته المعالجات الإحصائية ومبدأ التكرارية الذي تم استخدامه.

7-وفق ما تم من استنتاجات حول طبيعة الأطوال الموجية وبناءا على التجربة العملية لقياس كفاءة التحسس الضوئي للصبغة الموجودة في سعف النخيل باستخدام TiO_2 ومقارنتها بتلك التي تتوافر في الملفوف الأحمر باعتبارها من المصادر الرئيسية للـDelphinidin والتي اعتبرت الصبغة الأكفأ للاستخدام في موضوعنا قيد البحث، فقد ظهرت كفاءة أعلى في صبغة الكلوروفيل وهذا يعتبر من الأهمية البالغة بحيث يمكن استثمار منتوجنا الوطني من النخيل كعامل مهم في إنتاج الطاقة الكهربائية من الخلايا الشمسية.

الدراسات المستقبلية Future Researches

نقترح مايلي:

1-التركيز على دراسة سعف النخيل وما يحتويه من صبغات من خلال دراسة مكوناته بطرق مختلفة وربما تكون تقنية HPLC أحد هذه الطرق باعتبارها واحدة من أهم الطرق المعتمدة في مجال تحليل مزيج المركبات.

2-تشكيل فرق عمل خاصة على مستوى الجامعة لدراسة تفاصيل تصنيع وتصميم الخلايا الشمسية الحاوية على صبغة سعف النخيل وتشمل اختصاصات الهندسة الكيمياوية والهندسة الكهربائية والكيمياء الفيزياوية ومتخصصين في تقنية HPLC.

المصادر

References المصادر

1.Paul, B. W. (2004), Basic Choices and Constraints on Long-Term Energy Supplies, *Phys. Today*,57:47-52.

2.Abdeen, M. O. (2011), Opportunities for Sustainable Low Carbon Energy Research Development and Applications, *Low Carbon Economy*, 2:173-191.

3.Michael, E. M., Raymond, S. B. and Malcom, K. H. (1998), Global-Scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries, *nature* ,392: 779-787.

4.Nathan, S. L. (2007), Toward Cost-Effective Solar Energy Use, *Science*, 315:798-801.

5.Martin, A. G. (2009), The Path to 25% Silicon Solar Cell Efficiency: History of Silicon Cell Evolution, *Prog. Photovolt: Res. Appl*, 17:183-189.

6.Martin, A. G., Kieth, E., Yoshihiro, H. and Wilhelm, W. (2010), Solar cell efficiency tables (version 35), *Prog. Photovolt: Res. Appl*,18:144–150.

7.Michael, G. (2009), Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Accounts of chemical research*, 42(11).

8.Riccardo, P., Michele, M. and Nadia, C. (2010), Polymer Solar Cells: Recent Approaches and Achievements, *J.Phys.Chem.C,*114(2): 695-706.

9.Ryuzi, K. (2012),Quantitative Evaluation of Electron Injection Efficiency in Dye-Sensitized TiO_2 Films, *AMBIO*, 41(2):143-148.

10.Feifei, G., Yuan, W., Dong, S., Jing, Z., Mingkui, W., Xiaoyan, J., Robin, H., Peng, W., Shaik, M. Z. and Michael, G. (2008), Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO_2 Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells , *J. AM. CHEM. SOC*, 130:10720–10728.

11. Thirumal, M., Shobhan, B, M, andha, and Abhishek, M. (2012), Study and Analysis of Dye Sensitized Solar Cell, *International Journal of Modern Engineering Research*, 2(5):3597-3601.

12. Yuancheng, Q. and Qiang, P. (2011), Ruthenium Sensitizersand Their Applicationsin Dye-Sensitized Solar Cells, *International Journal of Photoenergy* ,2012.

13.Noor, A. H. (2007), Fabrication and Study of the efficiency of Dye Sensitized Solar Cells DSSC using nano materials, MSc thesis, University of Baghdad,Iraq.

14.Reza, H. and Ahmed, M. (2013), Improving optical absorptivity of natural dyes for fabrication of efficient dye-sensitized solar cells, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 7:57-63.

15.Brian, E. H., Henry, J. S. and Michael, D. M. (2012), The renaissance of dye-sensitized solar cells, *Nature photonics*, 6:162-169.

16.Agnes, M. (2014),Indigenous natural dyes for grätzel solar cells:sepiamelan, MSc thesis, University of South Africa, South Africa.

17.Yi, L. (2013), Synthesis and Characterization of Electron-Responsive Materials, PhD Thesis, Kochi University of Technology, Japan.

18.Syafinar, R., Gomesh, N., Irwanto, M.,Fareq, M. and Irwan, Y. M. (2015),FT-IR and Uv-Vis spectroscopy photochemical analysis of dragon fruit, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10(15):6354-6358.

19.Ana, H. R. (2009),Copper(I) polypyridine complexes: the sensitizers of the future for dye-sensitized solar cells (DSSCs), PhD thesis, University of Basel, Switzerland.

20.Monzir, S. A., Mahmoud, B. A., Taher, M. E. and Sofyan, A. T. (2015), Dye-Sensitized Solar Cells Using Dyes Extracted From Flowers, Leaves, Parks, and Roots of Three Trees, *International Journal of renew able energy research*, 1(5):1-5.

21.Hee-Je, K., Dong- Jo, K., Karthick, S. N., Hemalatha, K. V., Raj, C. J., Sunseong, O. and Youngson,C.(2013), Curcumin Dye Extracted from Curcuma longa L. Used as Sensitizers for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells ,*Int. J. Electrochem. Sci*., 8:8320-8328.

22.Monzir, S. A., Mahmoud, B. A., Naji, A., Amal, M. A., Sofyan, A. T., Taher, M. E. and Hatem, S. E. (2015),Dye-Sensitized Solar Cells Using Fifteen Natural Dyes as Sensitizers of Nanocrystalline TiO_2,*Sci. Technol. Dev*., 34(3):135-139.

23.Anca, D., Jeanina, L. and Alexandru, I. (2016),Green sea weeds extract as co-sensitizer for dye sensitized solar cells, *St. Cerc. St. CICBIA* ,17 (1):013-025.

24.Hatem, S. E., Taher, M. E., Sofyan, A. T., Monzir, S. A. and Amal, Y. B. (2014),Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from plant seeds, *Materials Science-Poland*, 32(4):547-554.

25.Hubert, H., Michael, B., Peter, M. and Thilo, G. (2014),Biophotovoltaic:Natural Pigments in dye sensitized solar cells,*Applied Energy* ,115:216-225.

26. Mounir, A., Ahmed, S, I. and Doubal, A, W. (2012), Studying of Natural Dyes Properties as Photo-Sensitizer for Dye Sensitized Solar Cells (DSSC), *Journal of Electron Devices*, 16:1370-138.

27.Raghvendra, Vipin, S., Ambika, S., Hedaytullah, MD., Ganesh, S. A.,Amlan, M., Anshu, D. G., Amol,P. P. and Dharmendra, P. (2011), Chemical and Potential a Spects of Anthocyanins-a Water-Soluble Vacuolar Flavonoid Pigments:AReview, *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*,6(1):28-33.

28.Andery, L., Noramaliyana, H. M., Kushan, T.,Chandrakanthi, R. L. N., Linda, B. L. L.,Bandara, J. M. R. S. and Piyasiri, E. (2014), Higher Performance of DSSC with Dyes from Cladophora sp. as Mixed Cosensitizer through Synergistic Effect, *Journal of Biophysics*, 2015:1-8.

29.Monishka, R. N. (2012),Review:Dye sensitized solar cell based on natural photosensitizers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*,16: 208- 215.

30.Teresita, R., Norma, F. and Daniel, G. (2010), Natural Carotenoids as Nanomaterial Precursors for Molecular Photovoltaics: A Computational DFT Study, *J.Molecules* ,15:4490-4510.

31.Duo, L. (2013), Development of imide- and imidazole-containing electron acceptors for use in donor-acceptor conjugated compounds and polymers, PhD thesis, Carleton University, Canada.

32.Simon, S. (2011), Red/Nir_absorbingOligothiophenes for Organic Solar Cells, PhD thesis, University of Ulm, Ulm. Germany.

33.Dipl,P. S. (2014), Generation, Recombination and Extraction of Charges in Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, PhD Thesis, University of Postdam ,Postdam.

34.Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry,2nd edt,Wiley and Sons., 2007.

35..Ramachandran K.I., Deepa G. and Namboori K., Computational Chemistry and Molecular Modeling:Principles and Applications, 2008.

36. Stephen K. Chapman and Graeme A. Reid, Methods in Molecular biology, Humana Press Inc. New Jersey, 1999.

37.David, M. C. (2007), Chemical Applications of Density Functional Theory as an Analytical Tool, PhD thesis, university of southern California.

38. Allen B. Tucker, Computer Science Handbook, 2ndEdition,CRC Press, Florida, 2004**.**

39.Sanghoon, K., Jae, K. L., Sang, O. K., Jaejung,K., Yum,J.-H.,Simona, F., Filippo, D. A.,Censo, D. D.,Nazeeruddin, M. K. and Michael, G. (2006), Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Solar Cell Applications, *J. AM. CHEM. SOC.*,128:16701-16707.

40.Mao, L., Wei, X., Fengshi, C., Peiquan, C., Bo, P., Jun, C. and Zhengming, L. (2007), New Triphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells,*J. Phys. Chem. C*, 111:4465-4472.

41.Liang, D., Yu-Qi, D., Qi-Wen, T.and Ke,W. (2007), The Effect of Substituents on the Fluorescent Properties of Para-phenylenevinylene, *J. Chin. Chem. Soc,* 54(4):853-860.

42.Elena, J., Robert, C. S., Victor, S. B., Richard, L. M., and Enrique. R. B. (2009), Interfacial Electron Transfer in TiO_2 Surfaces Sensitized with Ru(II)-Polypyridine Complexes, *J. Phys. Chem*. 113(45):12532-12540.

43. Bouachrine, M.,Bouzzine, SM., Hamidi, M.,Lére-Porte, J-P., Serein-Spirau, F., Sotiropoulos, J.M. and Miqueu, K. (2010), Molecular design of new π-conjugated materials based on thiadiazolothienopyazine for organic solar cells,*J. Mater. Environ. Sci*, 1(2):78-83.

44.Belghiti, N., Bennani, N., Hamidi, M., Bouzzine, S. M. and Bouachrine, M. (2012),New compounds based on anthracene as a good candidate for organic dye-sensitized solar cells: Theoretical investigations,*African Journal of Pure and Applied Chemistry,* 6(14):164-172.

45.Jesús, B., José, C., Norma, F., Jorge, A. and Daniel, G. (2012), Computational Molecular Nanoscience Study of the Properties of Copper Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells,*Int. J. Mol. Sci* ,13:16005-16019.

46.Tian-hao, H., Ying-hui, W., Zhi-hui, K., Jin-bo, Y., Ran, L. and Han-zhuang, Z.(2013), Investigation on Photophysical Properties of D–p–A–p–D-Type Fluorenone-Based Linear Conjugated Oligomers by Using Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy,*Photochemistry and Photobiology*, 90: 29–34.

47.Corneliu, I. O., Petre, P., Fanica, C., Marilena, F. and Mihai, A. G.(2013), Density Functional Theory (DFT) Study of Coumarin-based

Dyes Adsorbed on TiO2 Nanoclusters—Applications to Dye-Sensitized Solar Cells,*J.Materials*, 6:2372-2392.

48.Muhammad, R. R. K., Voo, N. Y. and Piyasiri, E. (2013), Density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TDDFT) studies of selected ancient colourants as sensitizers in dye-sensitized solar cells, *J.Natn.Sci.Foundation Sri Lanka*, 42 (2):169-175.

49.Rody, S., Jesús, B., Norma, F. and Daniel, G. (2014), Comparison of several protocols for the computational prediction of the maximum absorption wavelength of chrysanthemin, *J Mol Model*,20:2378.

50. Amine, M., Amine, A., Hamidi, M. and Bouachrine, M. (2014), Design of new low band gap conjugated small molecules based on thiophene and diphenylamine units as organic dye sensitized solar cell materials,*Mater. Environ. Sci*., 5(S1):2092-2100 .

51.Abram, T., Adad, A., Zahlou, A.,Lakhlifi, T., Bejjit, L.and Bouachrine, M. (2014), Recent Computational Studies of Electronic and Photovoltaic Properties of New Pi-Conjugated Molecules Based on Pyrimidine Derivatives ,*International Journal of Advanced Research in Computer Science and Software Engineering*, 4(12):140-150.

52.Hayat, S.,Samir, C.,Mohammed, N. B., Tahar, L. and Mohammed, B.(2014), New Materials Based on Acridin:Correlation Structure-Properties and Optoelectronic Applications, *Journal of Chemistry and Materials Research* ,1(4):112-122.

53.Antonio, A., Raquel, P., Konrad, W., Jamie, M. F., Adity,S., Ullrich, S., Henry, J. S., Santiago, F. and Jesus, O. (2015), Phosphonic anchoring groups in organic dyes for solid-state solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 17:18780-18789.

54.Joseph, M., Tatiana, P. and Alexander, P. (2015), Vibrational and Electronic Spectra of Natural Dyes Constituents for Solar Cell Application: DFT and TDDFT Study,*International Journal of Materials Science and Applications*, 4(5):314-324 .

55.Hsien-Hsin, C., KamaniSudhir, K. R., Hui-Ping, W., Bo-Cheng, G., Hsuan-Wei, L., Eric, W. D., Chao-Ping, H. and Chen-Yu, Y. (2016),Influence of Phenylethynylene of Push−Pull Zinc Porphyrinson the Photovoltaic Performance,*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8:3418-3427.

56.Kyung-Hee, P., Tae-Young, K., Shin, H., Hyun-Seok, K., Suk-Ho, L., Yong-Min, S., Jung-Hun, K. and Jae-Wook, L. (2014), Light harvesting over a wide range of wavelength using natural dyes of gardenia and cochineal for dye-sensitized solar cells, *Spectro chimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128:868-873.

57. Hernández-Martínez, A. R., Estevez, M., Vargas, S., Quintanilla, F. and Rodríguez, R. (2012), Natural Pigment-Based Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Applied Research and Technology*,10(1):38-47.

58.Mohammed, I. K., Musa, M. M., Kasim, U. I., Hassan, N. Y. and Muhammed, M. N. (2012), Photoelectric Characterization of Dye Sensitized Solar Cells Using Natural Dye from Pawpaw Leaf and Flame Tree Flower as Sensitizers, *Materials Sciences and Applications*, 3:281-286.

59.Bourass, M., Fitri, A., TouimiBenjelloun, A., Benzakour, A., Mcharfi, M., Hamidi, M., Serein-Spirau, F., Jarrosson, T., Lère-Porte, J. P., Sotiropoulos, J. M. and Bouachrine, M. (2013), DFT and TDDFT investigations of new thienopyrazine-based dyes for solarcells: Effects of electron donor groups, *Der PharmaChemica*, 5(5):144-153.

60.Beate, F., Peter, T. W. and Roald, H. (2005), Transition Metal Complexes of Cyclic and Open Ozone and Thiozone,*J. AM. CHEM. SOC*, 127(4):1278-1285.

61.Mihaylov, T., Trendafilova, N., Kostova, I., Georgieva, I.and Bauer, I. (2006),DFT modeling and spectroscopic Study of metal-ligand bonding in La(III) Complex of Coumarin-3-Carboxylic acid,*Chemical Physics*, 327:209-219.

62.Michael, G. W., Alexander, B. R. and Carl, C. W. (2010), Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells, *J. PorphyrinsPhthalocyanines* ,14:761-792 .

63.Sachin, K., Anantha, N., Mitta, N. R., Mobin, M. S. and Prasenjit, G. (2011), Ruthenium complexes of chelating amido-functionalized N-heterocyclic carbene ligands: Synthesis, structure and DFT studies, *J. Chem. Sci*, 123(6):791-798.

64.Singh, R. K., Suresh, K. V. and Prabhu, D. S. (2011), DFT based Study of interaction between Frontier Orbitals of Transition Metal Halides and Thioamides, *International Journal of ChemTech Research* , 3(3):1571-1579.

65.Ahmadi, M. S. and Fattahi, A. (2011), On the binding of Mg^{2+},Ca^{2+},Zn^{2+} and Cu^{+} metal cations to 2′-deoxyguanosine:Changes on sugar puckering and strength of the N-glycosidic bond, *ScientiaIranica,Transactions C:Chemistry and Chemical Engineering* ,18:1343-1352.

66. Charity, F. L., Gernot, F. and Gregory, S. G. (2012), Donor−Acceptor Properties of BidentatePhosphines. DFT Study of Nickel Carbonyls and Molecular Dihydrogen Complexes, *Organometallics*, 31:4122-4132.

67. Mahdeyeh, S., Tayebeh, S., Mohammadi, S. Z. (2012), Some Theoretical Study on the Interaction Between of a Salen Schiff-base Ligand with Zn (II), Cd (II) and Hg (II) Ions, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*,4(1):27-32.

68. Ling, Q., Jian-Guo, L., Xue-Dong, G., Wen, C. and Shi-Neng, L. (2012), Substituent Effect on the Structure and Biological Property of 99mTc-Labeled Diphosphonates: Theoretical Studies, *Bull. Korean Chem. Soc*, 33(12):4084-4092.

69.Duran, K.and Koray, S. (2013),DFT and TD-DFT studies on copper(II) complexes with tripodaltetramineligands, *Indian Journal of Chemistry* , 52A: 480-485.

70.Beyramabadi, S. A. (2013), DFT Study on the Fe, Cu and Zn Complexes of 4-(2-Thiazolylazo) Resorcinol, *Bulgarian Chemical Communications*, 46(1)31-35.

71.Alireza, A. and Zahra, A. (2013), Synthesis, characterization, and DFT calculation of a Pd(II) Schiff base complex, *Turkish Journal of Chemistry*, 37: 867-878.

72.Rodrigo, C.,Joaquín, O., Josefa, D., Juan, F. and Francisco, M. (2013),Theoretical calculations of stability constants and pKa values of metal complexes in solution: application to pyridoxamine–copper(II) complexes and their biological implications in AGE inhibition, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 15:16303-16313.

73.Naokazu, Y., Shigeyoshi, S., Nobuko, K., Tsuyoshi, I. and Hiroshi, T., (2014),A DFT Study of the Triplet Excited States of Iridium(III) Complexes with TerpyridineLigands,*Canadian Chemical Transactions*, 2(2):134-148.

74. Ying, L., Shu-Hao, K., Shen-Ming, C., Ali, M. A.and Fahad, M. A. A.(2013), Photoelectrochemistry for Red Cabbage Extract as Natural Dye to Develop a Dye-Sensitized Solar Cells, *Int. J. Electrochem. Sci*, 8 :1237-1245.

75. Neha, G. and Vidya, P.(2011), Extraction and application of natural dye preparations from the floral parts of Woodfordiafruticosa (Linn.) Kurz, *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 2(4):403-408.

76.Torchani, A., Gharbi, R. and Fathallah, M. (2014), Study of Natural Dyes for Sensitized Solar Cells Applications, *Sensors & Transducers*, 27:185-189.

77. Aziz, E., Amina, A., Mohammed, H. and Mohammed, B. (2015), DFT design and characterization of new D-π-A compounds based on thenylenevinylene and thieno[3,4-b]pyrazine for dyes-sensitized and

organic solar cells, *Journal of Chemistry and Materials Research*, 2(1):2-11.

78. Fouad, N., Alaa, M. and Anees, A. (2015), Density Functional Theory Investigation of The Physical Properties of DicyanoPyridazine Molecules , *International Journal of Science and Research*, 4(1):2334-2339.

79.Anna, B. (2005), AcylatedAnthocyanines as Stable-Areview, *Pol. J. Food Nutr. Sci*, 14/55(2):107-116.

80.Alan, M. (2006), Carotenoids and other pigments as natural colorants, *Pure Appl. Chem*, 78(8):1477-1491.

81.Ewa, M. (2009), Survey of Plant Pigments: Molecular and Envoronmental Determinants of Plant Colors, ActaBiologicaCracoviensia Series Botanica, 51/1:7-16.

82.Gokilamani, N., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M.,Ranjitha, A. and Dhayalan, V. (2013), Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells, *J Sol-Gel SciTechnol*, 66:212-219.

Abstract

The goal of this work is to evaluate the efficiency of natural dyes as photosensitizer materials in solar cells design using Molecular modeling calculations such as Density Functional Theory and Hartree Fock applications supported by three bases set which are 3-21G, 6-31G and 6-311G in addition to approximation functional B3LYP and this calculations was carried out by package program ChemBio3D ultra.

Twenty five natural dyes were studied using different calculation methods to determine some important parameters which are used to evaluate the photosensitizer efficiency used in solar cells. These parameters are as follow:

1- HOMO-LUMO energy gap.

2- UV-Visible absorption peaks

3- Global electrophilicity.

4- open circuit voltage (Voc) for TiO_2.

5- open circuit voltage (Voc) for PCBM.

Because of the lack of clarity of vision of which methods used is more suitable to calculate the above parameters for these different dyes and due to mismatched between the obtained results among the different methods, statistical analysis has been accomplished to overcome this problem to get more realistic results. Accordingly ,delphinidin dye have been appeared as more efficient dye with TiO_2 conduction band, while both Luteolinidin+glucose and Apigeninidin+glucose represent the more efficient with PCBM conduction band.

Also, some experimental works were carried out to compare between red cabbage which contains anthocyanin which is the main source of delphinidin dyes that is considered the efficient photosensitizer used in solar cells (between the twenty five natural dyes studied in this work) and the chlorophyll present in palm tree leaves. The results obtained confirm that the dye within the palm tree is more efficient than the dye in the red

cabbage and this result has been considered as very important due to their abundance in Iraq and it can be easily used in such project.

Ministry of Higher Education and Scientific Research
University of Diyala

College of Science

Department of Chemistry

Using Density Functional Theory to Evaluate the Efficiency of Organic Dyes as Sensitizers for Solar Cells

A Thesis Submitted To Council of College of Science, University of Diyala in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry

by

Naba Borhan Ali

B.Sc 2011/Diyala University

Supervisore by

Prof. Dr. Amir Fahdil Dawood AL-Niaimi

Asst. Prof. Dr. Salah A. Jassim Humadi

2016 Iraq 1438