

УДК 541.62+544.7+541.6+547.8

**КВАНТОВОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРІВ ПОГЛИНАННЯ:
АВ ІНІТІО ЧИ НАПІВЕМПІРИКА?****В. В. Іванов^a, П. В. Тростянюк^b, С. М. Коваленко^c, А. С. Володченко^d, Т. В. Черножук^e,
Д.С. Степанюк^f, О. М. Калугін^g***Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, хімічний факультет,
майдан Свободи, 4, Харків, 61002, Україна*

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) ✉ vivanov@karazin.ua | ORCID https://orcid.org/0000-0003-2297-9048 |
| b) ✉ trostianko.p.v@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0002-1333-9375 |
| c) ✉ kovalenko.sergiy.m@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0003-2222-8180 |
| d) ✉ nastasiyavolodchenko@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0002-4331-0354 |
| e) ✉ tanya.chernozhuk@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0001-5580-7838 |
| f) ✉ d.s.stepaniuk@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0002-2629-0427 |
| g) ✉ onkalugin@gmail.com | ORCID https://orcid.org/0000-0003-3273-9259 |

З метою розробки підходів до прогнозу спектральних властивостей органічних барвників для сонячних комірок були проведені тестові розрахунки типових спряжених систем із різними структурними фрагментами. Серед них бензеновий, оксазольний, оксадіазольний, тіофеновий та кумариновий фрагменти. В якості замісників виступали нітро-, метокси-, диметиламіно- і діетиламіно- групи. Згідно з отриманими експериментальними даними, найбільші бато- і гіперхромні зсуви спектрів давала сполука із діетиламіногрупою в 7 положенні кумаринового фрагменту. Експериментальні спектри поглинання були виміряні в розчинниках з різною полярністю. Серед них циклогексан, диметоксітан, тетрагідрофуран, метанол, ацетонітрил та диметилсульфоксид. Показано, що не відбувається істотних змін $\lambda(\text{max})$ поглинання для сполук на основі кумарину, при зміні розчинника на більш полярний. Однак, при цьому, помітна тенденція до збільшення інтенсивності поглинання. Для теоретичної інтерпретації електронних спектрів поглинання використовувалася неемпірична теорія функціоналу густини (DFT), а також напівемпіричні методи (PPP/CIS, ZINDO/S, AM1/CIS). У розрахунках DFT використовувалися функціонали B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2x, PBE1PBE та wB97XD. Показано, що різні функціонали DFT проявляють суттєву розбіжність в оцінках електронних збуджень. Зроблено висновок, що спектральні розрахунки DFT повинні виконуватися з використанням як функціоналу B3LYP, так і CAM-B3LYP (або M06-2x). Для оцінки сольватохромних властивостей π -спряжених сполук у рамках DFT використовувалася теорія лінійного відгуку. Загалом було показано, що напівемпіричні підходи, особливо π -електронний метод PPP/CIS та всевалентний метод ZINDO/S, можуть надати адекватні оцінки енергій збудження π -спряжених барвників за помірних витрат комп'ютерних ресурсів.

Ключові слова: сонячні комірки, π -спряжені органічні барвники, неемпіричні (*ab initio*) методи, теорія функціоналу густини, напівемпіричні розрахунки, π -електронне наближення, всевалентні методи.

Вступ

Протягом останнього десятиліття сонячні комірки, сенсibilізовані барвником (dye-sensitized solar cells, DSSC) привернули велику увагу, оскільки ці нетрадиційні сонячні батареї демонструють високу продуктивність і мають потенціал для виробництва з низькою вартістю [1-4]. Останнім часом ефективність перетворення сонячної енергії в електрику за допомогою DSSC досягла 11% при опроміненні стандартним рівнем модельної сонячної радіації AM 1.5 G [5-7]. У DSSC фотосенсibilізатор є одним з найважливіших компонентів, що впливають на роботу сонячних елементів, оскільки вибір сенсibilізатора визначає фотовідгук DSSC та ініціює первинні кроки поглинання фотонів і подальшого процесу перенесення електронів. Традиційно, завдяки піонерським роботам Гретцеля (Grätzel) в якості барвників сенсibilізаторів використовуються поліпірідильні комплекси Ru, наприклад, цис-дитіоціанато біс(4,4'-дикарбокси-2,2'-біпіридин)рутений(II) (так звані N3 (703206) або N719 (703214) барвники) [4,5].

Альтернативою барвникам-сенсібілізаторам на основі комплексів Ru є органічні барвники, які мають ряд переваг як сенсібілізатори:

- 1) вони не викликають побоювань щодо обмежених ресурсів, оскільки вони не містять благородних металів, таких як рутеній,
- 2) вони мають великі коефіцієнти поглинання за рахунок внутрішньомолекулярних π - π^* переходів,
- 3) існує велика різноманітність молекулярних структур, кожен з яких відносно легко модифікувати задля досягнення конкретних вимог.

Фотоелектричні характеристики сенсібілізаторів - органічних барвників постійно покращуються [8-13]. Проте показники DSSC на основі органічних барвників поки не перевищують показники на основі комплексів Ru. Для досягнення вищої продуктивності сонячних елементів на основі органічних барвників, порівняно з такими для сонячних елементів на основі комплексів Ru, необхідний складний молекулярний дизайн органічних барвників з покращеними фотоелектричними характеристиками та довготривалою стабільністю DSSC на їх основі.

Зважаючи на необмежену різноманітність молекулярних структур на основі органічних барвників, актуальною проблемою є розробка методів прогнозу їх спектральних властивостей виходячи з їх структури.

Сучасний стан комп'ютерної техніки вивів розрахункову хімію на нові висоти. Сьогодні стало можливим багатостороннє теоретичне дослідження різноманітних систем від атомів та молекул до складних комплексів, що включають «важкі» перехідні елементи. Доступний хімікам арсенал теоретичних методів включає найрізноманітніші підходи від побудови емпіричних статистичних закономірностей «структура-властивість» до методів молекулярної динаміки та квантової хімії. Зокрема методи квантової хімії, що реалізовані в багатьох популярних комп'ютерних програмах, можуть надати цінну інформацію щодо геометрії основного стану, зарядового розподілу, характеристик реакційної здатності, тощо.

Однак, розрахунки збуджених станів і на сьогоднішній день все ще залишаються складною проблемою. Особливо це стосується теоретичних досліджень електронних збуджень (спектроскопія УФ та видимої області) достатньо великих органічних π -спряжених барвників, які можуть включати значну кількість неводневих атомів серед яких вуглець, азот, кисень, сірка та ін. Для розрахунків таких систем зазвичай використовують теорію функціоналу густини (*Density Functional Theory*, DFT) [14]. Так, десятки функціоналів DFT реалізовано в популярних квантово-хімічних пакетах Gaussian [15] та GAMESS [16]. Звісно, що наявність великої кількості різних за своєю природою DFT функціоналів складає і проблему вибору. На щастя, в дослідженнях основного стану молекул, на сьогоднішній день, в значній мірі "перемагають": відомий функціонал B3LYP [17] та гібридні мета обмінно-кореляційні функціонали класу M06 [18].

Разом із тим, проведені дослідження показали, що точність опису електронних збуджень в рамках DFT не завжди задовільна (дивись наприклад [19]). При цьому, слід мати на увазі, що на відміну від розрахунків основного стану, вибір функціоналу для опису електронних збуджень не є простою проблемою. Зокрема було показано, що навіть розрахунки валентних та рідбергівських збуджень для певних молекул потребують різних функціоналів [20]!

Отже вибір DFT функціоналу, та навіть квантовохімічного методу, для розрахунків збуджених станів є відкритою проблемою. Особливо гостро ця проблема постає при необхідності "віртуального скринінгу" барвників, що реалізується на базах даних, які включають сотні тисяч молекул, з яких необхідно відібрати декілька хітів із заданими спектральними властивостями. Зрозуміло, що в цьому випадку затратні у розрахунковому сенсі методи *ab initio* непридатні. Необхідними є більш прості розрахункові схеми, які включають також напівемпіричні методи. Для обґрунтування щодо використання таких наближених методів цікавим було б провести порівнювальний аналіз результатів різних підходів, які на сьогоднішній день були розроблені.

Таки чином, метою представленої роботи є розрахунок і порівняльний аналіз спектральних властивостей деяких органічних π -спряжених систем, що містять характерні хромофори, а саме: арильні фрагменти, оксазол, оксадіазол, кумарин з замісниками різної електронної природи. Для серії нових синтезованих похідних кумарину були виміряні електронні спектри поглинання в розчинниках різної полярності та проведено порівняння експериментальних даних з результатами розрахунків.

Експериментальна частина

В роботі наведено експериментальні та розрахункові результати електронних спектрів поглинання (надалі, ЕСП) деяких типових π -систем (рис. 1), які широко використовуються для створення ефективних барвників і люмінофорів [21].

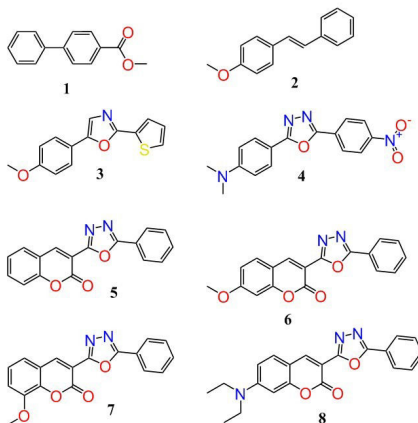


Рис. 1. Системи, для яких були розраховані спектри поглинання.

Синтез та спектральні властивості молекул **1-4** раніше були описані в літературі (див. [22,23] та посилання), тому в представленій роботі ми обмежимося лише даними щодо синтезу та експериментальних електронних спектрів поглинання для структур **5-8**.

Нами було синтезовано ряд модельних похідних кумарину, та виміряні їх ЕСП в різних розчинниках. Синтез похідних кумарину було виконано за схемою з використанням реакції рециклізації, розробленою нами раніше [24-26] (рис. 2).

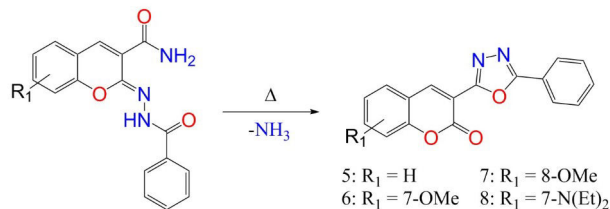


Рис 2. Схема реакції рециклізації.

Вимірювання ЕСП синтезованих модельних кумаринів було проведено в розчинниках різної полярності (діелектричної сталої, ϵ), а саме: циклогексан (**CH**, $\epsilon = 2.02$), діметоксиетан (**DME**, $\epsilon = 7.20$), тетрагідрофуран (**THF**, $\epsilon = 7.52$), метанол (**MeOH**, $\epsilon = 33$), ацетонітрил (**AN**, $\epsilon = 36.64$) та диметилсульфоксид (**DMCO**, $\epsilon = 47.24$). На рис. 3 представлено ЕСП сполук **5-8** в **AN**.

Згідно отриманих даних введення замісників в кумаринове ядро призводить до бато- та гіперхромного зсувів. При порівнянні ЕСП сполук **5**, **6** та **8**, можна побачити, що замісник в положенні **7** викликає бато- та гіперхромний зсуви довгохвильової смуги поглинання. Ефективність замісника – ауксохромної групи зростає в ряду 7-NEt₂ ($\Delta\lambda_{\max} = 91$ нм, $\Delta\nu_{\max} = 6150$ см⁻¹, $\Delta\epsilon = 33 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) > 7-OMe ($\Delta\lambda_{\max} = 24$ нм, $\Delta\nu_{\max} = 1900$ см⁻¹, $\Delta\epsilon = 11 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) > H.

Порівняння спектрів сполук **5**, **6** та **7** показує що введення аналогічного замісника у положення **8** кумаринового фрагменту не має відповідного ефекту, а навпаки викликає незначний гіпсохромний зсув довгохвильової смуги поглинання.

Актуальною проблемою є прогноз впливу розчинника на положення та інтенсивність електронних переходів в органічних молекулах. Для можливості порівняння експериментальних і розрахункових спектрів було досліджено спектральні властивості кумаринових барвників в розчинниках різної природи, з метою чого були виміряні ЕСП сполуки **5** в таких розчинниках, як: **CH**, **DME**, **THF**, **MeOH**, **AN**, та **DMSO**. Відповідні дані щодо ЕСП представлено на рис. 4. На рис 3 та 4 можна бачити, що при переході до більш полярного розчинника хоч і не

спостерігається значних змін λ_{\max} довгохвильової смуги поглинання, однак помітна тенденція до суттєвого зростання інтенсивності поглинання. Цікаво також, що цей ріст не є простою монотонною функцією від діелектричної сталої розчинника. Це ще раз підкреслює складність проблеми опису впливу розчинника на спектральні властивості розчиненого барвника.

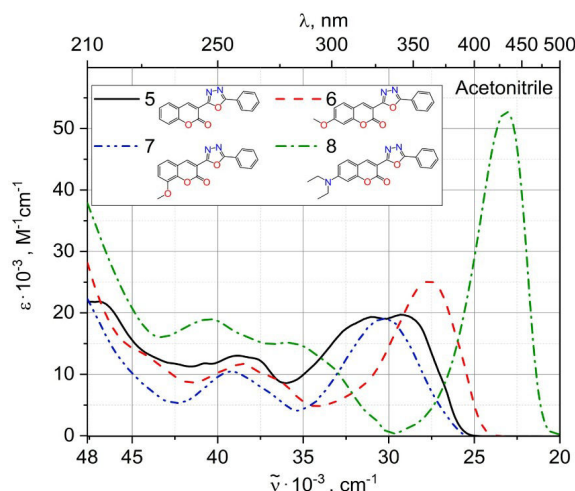


Рис. 3. ЕСП структур 5-8 в ацетонітрилі.

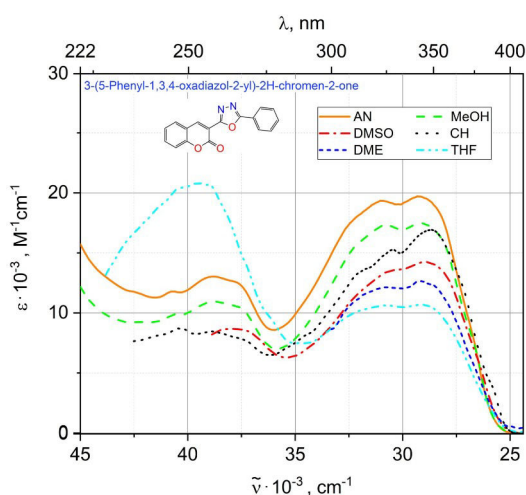


Рис. 4. ЕСП структури 5 в різних розчинниках.

Розрахунки електронних спектрів поглинання

Для з'ясування можливостей квантово-хімічних методів у проблемі опису ЕСП π -спряжених систем нами було використано ряд підходів, які покривають значну частину доступних наближень. Але тут слід відзначити, що проблема опису спектральних властивостей спряжених систем взагалі, і органічних барвників зокрема, розділяється на дві суттєво різні частини. *Перша* з них полягає в виборі такого квантово-хімічного підходу, який здатен адекватно описати систему в вакуумі (або газовій фазі). Очевидна складність такого дослідження пов'язана із відсутністю достатньої кількості експериментальних даних. *Друга* проблема – це адекватний опис системи в середовищі. Слід зауважити, що поляризаційно-континуальні підходи (PCM) [27,28], які зазвичай використовуються для опису неспецифічних ефектів сольватохромії, носять надто модельний характер, і, взагалі кажучи, не гарантують строгої відповідності якомусь реальному спектроскопічному експерименту. Більш реалістичною можна вважати модель в якій ефекти близькодії ураховуються за допомогою явного включення певної кількості молекул розчинника, в рамках методу молекулярної динаміки, а ефекти далекодії – методом РСМ. Така модель, втім, є надто "важкою" для широкомасштабного скринінгу молекул.

Враховуючи вищесказане в представленій роботі ми використали ряд методів, які складають певну ієрархію квантово-хімічних наближень, для яких реалізовано відповідні моделі урахування неспецифічних ефектів сольватохромії. Зокрема в роботі були вибрані наступні методи.

1. Напівемпіричний метод Попла-Парізера-Парра у купі із методом конфігураційної взаємодії (PPP/CIS) – достатньо простий підхід до опису спектрів в рамках π -електронного наближення [29,30]. Для опису геометрії в PPP-розрахунку зазвичай використовують стандартні усереднені довжини зв'язків та кути які характерні для спряжених систем. Електронні параметри PPP гамільтоніану є табульованими величинами [31].
2. ZINDO/S [32] всевалентний напівемпіричний метод, який орієнтовано лише на опис спектрів поглинання. Але метод не пристосований до оптимізації геометрії в основному стані. Таким чином спочатку необхідно оптимізувати геометрію основного стану наприклад методом AM1, або використовуючи стандартні силові поля молекулярної механіки (Python модуль rdkit [33] дозволяє це зробити). Лише потім розраховувати спектр методом ZINDO/S.
3. Всевалентний напівемпіричний метод AM1 у поєднанні з CIS (AM1/CIS) представляє собою більш послідовну схему розрахунку ніж попередня. Адже і для основного і для збудженого станів використовується єдина параметризація. AM1/CIS є певною альтернативою до методу ZINDO/S.
4. Часовозалежні DFT (TDDFT) розрахунки із характерними функціоналами які зустрічаються в спектральних дослідженнях: B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2X, PBE1PBE, wB97XD. Короткий опис функціоналів наведено в [34].

Слід зауважити, що на теперішній час теорія TDDFT є майже єдиним *ab initio* методом, який дозволяє провести адекватні розрахунки спектру поглинання барвників за помірну ціну (комп'ютерний час та пам'ять). Так, певним аналогом теорії TDDFT є метод CIS на Гартрі-Фоківських орбіталях. Однак він, на жаль, нездатний на якісний опис спектральних властивостей молекул. Наприклад, для молекули **8**, яка є вираженою донорно-акцепторною системою, розрахунок CIS/6-31++G(d,p) в ацетонітрилі дав довжину хвилі поглинання лише 291 нм (експериментальна величина $\lambda_{\max} = 426$ нм). Зауважимо втім, що зсув відносно вакууму, в цьому розрахунку, складає 0.26 eV, і це непогано узгоджується із аналогічним розрахунком M06-2X (TDDFT) - 0.27 eV.

В представленій нами роботі використовувався достатньо широкий базис атомних орбіталей – 6-31++G(d,p). Результати попередніх розрахунків довжини хвиль поглинання наведено в Табл. 1. Метод DFT представлено двома функціоналами – B3LYP та CAM-B3LYP, які, згідно наших попередніх досліджень, дають певні границі теоретичних оцінок спектрів поглинання. Результати розрахунків, що відповідають молекулам у вакуумі, для представлення загальної картини, зіставлені із доступними експериментальними величинами для систем у різних розчинниках. Звісно, що експериментальні дані які отримані в розчиннику і розрахунки систем в вакуумі (ще й для різних рівнів теорії!) не можуть бути безпосередньо зіставлені за абсолютною величиною. Але, очевидно, що ці величини мають бути певним чином скорельовані.

Таблиця 1. Результати розрахунків довжини хвилі поглинання (нм, вакуум) у порівнянні із доступними експериментальними даними для цих систем. Дані для систем **1-4** були взяті з [21].

№	PPP/CIS	AM1/CIS	ZINDO/S	B3LYP	CAM-B3LYP	Експ.
1	305	336	291	282	253	270 (АН)
2	327	277	324	334	301	302 (гептан)
3	330	414	430	359	313	330 (толуол)
4	380, 306	418, 346	412, 313	511, 333	339, 269	390* 307 (толуол)
5	360	410	415	380	322	349 (АН)
6	364	428	420	381	329	362 (АН)
7	327	416	413	377	322	330 (АН)
8	382	449	436	400	351	426 (АН)

* Наведено максимуми поглинання для двох виражених смуг. Обговорення дивись у тексті статті.

Таблиця 2. Коефіцієнти кореляції (R) та стандартні відхилення (SD) довжин хвиль поглинання (напівемпіричні методи – DFT – експеримент).

напівемпірика	DFT	R	SD (нм)
PPP/CIS	B3LYP	0.81	50
PPP/CIS	CAM-B3LYP	0.90	34
PPP/CIS	Експ.	0.93	–
AM1/CIS	B3LYP	0.78	53
AM1/CIS	CAM-B3LYP	0.72	86
AM1/CIS	Експ.	0.77	–
ZINDO/S	B3LYP	0.66	48
ZINDO/S	CAM-B3LYP	0.91	78
ZINDO/S	Експ.	0.90	–
B3LYP	Експ.	0.78	–
CAM-B3LYP	Експ.	0.90	–

І дійсно, представлені дані показують, що наближені напівемпіричні схеми PPP/CIS та ZINDO/S досить непогано відповідають результатам DFT розрахунку. Так, коефіцієнти кореляції (див. табл. 2) виявляються досить великими для PPP/CIS – DFT.

При цьому величини стандартних відхилень (Standard Deviation, SD) хоч і виявляють помітні відхилення в λ_{\max} поглинання, однак демонструють придатність оцінок методами PPP/CIS та ZINDO/S. Метод AM1/CIS проявляє дещо гірші узгодження із результатами DFT та експериментальними даними. Загалом помітно, що методи ZINDO/S та AM1/CIS суттєво завищують абсолютні величини λ_{\max} . Оскільки дані λ_{\max} поглинання відповідають системі у розчиннику, а розраховані величини – вакууму, ми не наводимо SD як характеристику абсолютного відхилення "теорія-експеримент".

Аналіз табл. 1 також продемонстрував певний недолік методу B3LYP для молекули **4** яка є системою із вираженим переносом заряду. Тут переоцінка довжин хвиль поглинання для двох смуг пов'язана із незбалансованим урахуванням кулонівських ефектів дальності [35]. Однак, вже було відзначено, що метод CAM-B3LYP корегує цю проблему. І дійсно, за представленими даними (табл. 1 та табл. 2), CAM-B3LYP дає найкраще узгодження із експериментальними даними і з методами PPP/CIS та ZINDO/S. При цьому найближчі до експериментальних даних λ_{\max} поглинання виявились у методу PPP/CIS!

Інше важливе питання полягає в РСМ оцінках сольвато- та флоро- хромії π -систем. Незважаючи на довгу історію, яка починається ще з робіт Онзагера та Кірквуда [36] і продовжується в наш час в працях Томазі, Менуччі та ін. [27,28], ця проблема ще далека від розв'язання. Стартуючи з РСМ оцінок рівноважної сольватації основного стану молекули, спектральні переходи можуть бути описані як процеси із нерівноважними умовами сольватації. Серед ряду підходів для опису нерівноважної сольватації, на теперішній час, виділяється два основних [37]. Метод лінійного відгуку (Linear Response, LR) дозволяє дати оцінки безпосередньо енергій збудження системи. В методі заданого стану (State Specific, SS) розраховується енергія системи у певному збудженому стані з урахуванням самоузгодженого із реактивним полем зарядового розподілу. Слід зауважити, що хоч, SS розрахунок є формально і більш коректним, однак, оскільки розрахунки РСМ є модельними, який із варіантів LR чи SS виявиться ближчим до експериментальних даних є відкритим питанням. Згідно наших розрахунків результати LR та SS іноді виявляються достатньо близькими, іноді – різняться. Варто зазначити також, що LR розрахунок набагато простіший і потребує значно менше комп'ютерних ресурсів ніж метод SS. Ми вважаємо, що в процедурах пошуку барвників із необхідними параметрами, LR теорії має бути достатньо. В цілому зауважимо, що питання про те який з методів, LR чи SS точніше описує спектральні властивості молекул потребує, зокрема, розширеної інформації щодо експериментальних даних в багатьох (різноманітних) розчинниках якої бракує у сучасних дослідженнях.

В представленій роботі в рамках LR за допомогою ряду DFT функціоналів було зроблено оцінки λ_{\max} поглинання для сполук **5-8** в різних середовищах (табл. 3). Отримані результати, згідно даних для AN, загалом непогано характеризують методи B3LYP та CAM-B3LYP. Також можна побачити, що реалістичні результати для наведених функціоналів розташовані між функціоналами

B3LYP та CAM-B3LYP. Результати M06-2X доволі близькі до CAM-B3LYP. При цьому функціонал B3LYP часом дає завищену, тоді як CAM-B3LYP – дещо занижену оцінку. Таким чином можна очікувати, що величини $\bar{\lambda} = (\lambda_{B3LYP} + \lambda_{CAM-B3LYP}) / 2$ будуть у середньому ближче до експериментальних даних. Функціонал PBE1PBE потрапляючи в цей інтервал ($\lambda_{B3LYP} - \lambda_{CAM-B3LYP}$) дає досить непогану відповідність експериментальним даним. Функціонал wB97XD дає надто занижені довжини хвиль поглинання. Цікаво, що для системи **5** розрахунки λ в методі CAM-B3LYP виявляються близькими один до одного, в середньому, в межах 2 нм, що відповідає експериментальним даним (див. рис. 4).

Метод ZINDO/S хоч і дає очевидно завищені оцінки довжин хвиль поглинання все ж непогано відтворює відносні зсуви. Так з експериментальних даних для AN: $\lambda_{max}(8) / \lambda_{max}(7) = 1.29$. А для ZINDO/S: $\lambda_{max}(8) / \lambda_{max}(7) = 1.31$.

Таблиця 3. Розрахунок довжини хвилі поглинання (nm) π -систем з урахуванням ефектів середовища в рамках LR-моделі, для функціоналів DFT/6-31++G(d,p). У дужках наведено сили осцилятора.

№	Серед.	ZINDO/S	B3LYP	CAM-B3LYP	M06-2x	PBE1PBE	wB97XD	Експ.
5	Вакуум	415.0 (0.9837)	379.6 (0.6476)	322.4 (0.8314)	320.1 (0.8337)	346.1 (0.7191)	319.9 (0.830)	–
	CH	451.9 (1.0321)	385.6 (0.7992)	328.7 (0.9789)	322.7 (0.9753)	369.8 (0.8739)	322.2 (0.8747)	328 349
	THF	444.3 (1.0533)	380.1 (0.8087)	326.6 (0.9770)	318.8 (0.9678)	360.9 (0.8728)	313.16 (0.9294)	324 343
	AN	438.0 (1.0595)	376.3 (0.7996)	324.4 (0.9603)	318.96 (0.9560)	361.4 (0.8723)	322.4 (0.9562)	322 341
	DMSO	443.6 (1.0614)	378.1 (0.8201)	326.1 (0.9819)	317.4 (0.9688)	357.8 (0.8804)	311.2 (0.9218)	263 346
6	Вакуум	420.0 (1.0434)	381.2 (0.846)	329.6 (1.015)	327.9 (1.022)	366.9 (0.918)	324.9 (1.011)	–
	CH	462.6 (1.0720)	384.91 (0.9835)	338.4 (1.165)	333.5 (1.170)	375.5 (1.097)	334.6 (1.0206)	–
	AN	450.3 (1.0944)	381.3 (0.9621)	337.7 (1.145)	331.9 (1.147)	368.3 (1.102)	331.0 (1.0112)	362
7	Вакуум	413.4 (0.8266)	376.9 (0.5538)	322.6 (0.6670)	320.9 (0.6833)	361.7 (0.6209)	320.7 (0.6390)	–
	CH	377.1 (0.9698)	381.9 (0.6898)	327.3 (0.8367)	325.7 (0.8443)	366.7 (0.7727)	325.4 (0.7992)	–
	AN	372.4 (0.9970)	374.9 (0.8020)	324.0 (0.7144)	322.3 (0.7453)	360.1 (0.8898)	306.6 (0.8228)	330
8	Вакуум	435.6 (1.1569)	400.0 (1.108)	351.2 (1.180)	348.3 (1.0644)	386.6 (1.1579)	346.7 (1.170)	–
	CH	484.1 (1.1471)	418.0 (1.272)	367.1 (1.323)	364.9 (1.1999)	401.9 (1.1612)	359.65 (1.1865)	415 420
	AN	488.6 (1.1489)	423.2 (1.231)	375.8 (1.274)	377.3 (1.313)	409.6 (1.269)	369.3 (1.296)	426

Висновки

Незважаючи на широкий набір доступних квантовохімічних методів, розрахунки електронних збуджень органічних π -систем (зокрема барвників) остаються досить складною проблемою. Кількісні оцінки таких параметрів як довжина хвилі поглинання і відповідні інтенсивності ще далекі від ідеальних з ряду причин. Представлені у статті дані вказують, що стандартний на теперішній час підхід до опису спектральних переходів, який оснований на теорії функціоналу густини, не на багато кращий, а часом і гірший, ніж добре відомі напівемпіричні методи. Зокрема, у ситуації, коли необхідно провести віртуальний скринінг, методи PPP/CI та ZINDO можуть надати необхідну інформацію ціною незначних витрат комп'ютерних ресурсів.

Згідно наших оцінок при розрахунках π -спряжених систем в рамках DFT має сенс використовувати два функціонали. А саме результати методів B3LYP та CAM-B3LYP дають відповідно верхню та нижчу межі довжини хвилі поглинання.

Подяки

Робота виконувалась за фінансової підтримки Договору № БФ/32-2021(15) на виконання завдань перспективного плану розвитку наукового напрямку «Математичні та природничі науки» Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, № держреєстрації 0121U112886.

References

1. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*. **1991**, 353(6346), 737-740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>
2. Smestad G., Bignozzi C., Argazzi R. Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **1994**, 32(3), 259-272. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(94\)90263-1](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90263-1)
3. Kay A., Grätzel M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **1996**, 44(1), 99-117. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(96\)00063-3](https://doi.org/10.1016/0927-0248(96)00063-3)
4. Hagfeldt A., Grätzel M. Molecular Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33(5), 269-277. <https://doi.org/10.1021/ar980112j>
5. Nazeeruddin M.K., De Ngelis F., Fantacci S., Selloni A., Viscardi G., Liska P., Ito S., Takeru B., Grätzel M. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(48), 16835-16847. <https://doi.org/10.1021/ja0524671>
6. Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiya R., Koide N., Han L. Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 45(25), L638-L640. <https://doi.org/10.1143/jjap.45.l638>
7. Cao Y., Bai Y., Yu Q., Cheng Y., Liu S., Shi D., Gao F., Wang P. Dye-Sensitized Solar Cells with a High Absorptivity Ruthenium Sensitizer Featuring a 2-(Hexylthio)thiophene Conjugated Bipyridine. *J. Phys. Chem. C*. **2009**, 113(15), 6290-6297. <https://doi.org/10.1021/jp9006872>
8. Gong J., Sumathya K., Qiaob Q., Zhou Z. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Advanced techniques and research trends. Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, 68, 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>
9. Carella A., Borbone F., Centore R. Research progress on photosensitizers for DSSC. *Frontiers in Chemistry*. **2018**, 6, 481 (24 pages). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00481>
10. Sharma K., Sharma V., Sharma S. S. Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Current Status. *Nanoscale Research Letters*. **2018**, 13, 381 (46 pages). <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2760-6>
11. Devadiga D., Selvakumar M., Shetty P., Santosh M.S. Dye-Sensitized Solar Cell for Indoor Applications: A Mini-Review. *Journal of Electronic Materials*, **2021**, 50(6), 3187-3205. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08854-3>
12. Bera S., Sengupta D., Roy S., Mukherjee K. Research into dye-sensitized solar cells: a review highlighting progress in India. *J. Phys. Energy*. **2021**, 3, 032013 (30 pages). <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abff6c>
13. Kokkonen M., Talebi P., Zhou J., Asgari S., Soomro S.A., Elsehrawy F., Halme J., Ahmad S., Hagfeldt A., Hashmi S.G. Advanced research trends in dye-sensitized solar cells. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 10527-10545. <https://doi.org/10.1039/d1ta00690h>
14. *Theoretical And Computational Developments In Modern Density. Functional Theory* A. K. Roy Ed, Nova Science Publishers, Inc.: New York, **2013**; 598 p.
15. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J.

- Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
16. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., et al. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14* (1), 1347-1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
 17. Tirado-Rives J., Jorgensen W. L. Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 297-306. <https://doi.org/10.1021/ct700248k>
 18. Zhao Y., Truhlar D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account.* **2008**, *120*, 215-241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>
 19. Silva-Junior M. R., Schreiber M., Sauer S. P., Thiel W. Benchmarks for electronically excited states: Time-dependent density functional theory and density functional theory based multireference configuration interaction. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 104103. <https://doi.org/10.1063/1.2973541>
 20. Leang S. S., Zahariev F., and Gordon M. S. Benchmarking the performance of time-dependent density functional methods. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 104101. <https://doi.org/10.1063/1.3689445>
 21. Krasovitsky B. M., Afanasiadi, L. M. Preparative Chemistry of Organic Luminophores. Kharkiv: Folio, 1997; 205 p. [in Rus]. Красовицкий Б. М., Афанасиади Л. М. Препаративная химия органических люминофоров, Харьков: Фолио, 1997; 205 с.
 22. Krasovitsky B.M., Grinev B.V., Vinetskiaya J. M., Bogdanova L.I. Spectra of organic luminophores. Atlas, Volume 1. Kharkiv: Folio, 2001; 139 p. [in Rus]. Красовицкий Б. М., Гринев Б. В., Винецкая Ю. М., Богданова Л. И. Спектры органических люминофоров. Атлас. Выпуск первый. Харьков: Фолио, 2001; 139 с.
 23. Krasovitsky B.M., Grinev B.V., Vinetskiaya J. M., Bogdanova L.I. Spectra of organic luminophores. Atlas, Volume 2. Kharkiv: Folio, 2001; 151 p. [in Rus]. Красовицкий Б.М., Гринев Б. В., Винецкая Ю. М., Богданова Л. И. Спектры органических люминофоров. Атлас. Выпуск второй. Харьков: Фолио, 2003; 151 с.
 24. Kovalenko S. N., Sytnik K. M., Nikitchenko V. M., Rusanova, S. V., Chernykh V. P., Porokhnyak A. O. Recyclization of 2-imino-2H-1-benzopyrans by the action of nucleophilic reagents 4. Use of 2-(N-arylohydrazono)coumarin-3-carboxamides for the synthesis of 3-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)coumarins. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35* (2), 167-170. <https://doi.org/10.1007/BF02251703>
 25. Zubkov V. A., Kovalenko S. N., Chernykh V. P., Ivkov S.M. New derivatives of coumarin: 2-(N-R-imino)-2H-1-benzopyrans. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1994**, *30* (6), 665-670. <https://doi.org/10.1007/BF01166306>
 26. Kovalenko S. N., Zubkov V. A., Chernykh V. P., Turov A. V., Ivkov S. M. Recyclization of 2-imino-2H-1-benzopyrans under the influence of nucleophilic reagents. 1. New approach to the synthesis of 3-(1,3,4oxadi-, thiadi-, and triazolyl-2)coumarins. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1996**, *32*(2), 163-168. <https://doi.org/10.1007/BF01165439>
 27. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R., Quantum mechanical continuum solvation models. *Chemical Reviews.* **2005**, *105*, 2999. <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
 28. Mennucci B., Caricato M., Ingrosso F., Cappelli C., Cammi R., Tomasi J., Scalmani G. How the environment controls absorption and fluorescence spectra of PRODAN: A quantum-mechanical study in homogeneous and heterogeneous media. *The Journal of Physical Chemistry B.* **2008**, *112*, 414-423. <https://doi.org/10.1021/jp076138m>
 29. Pariser R., Parr R. G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. I. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*(3), 466-471. <https://doi.org/10.1063/1.1698929>

30. Pariser R., Parr R. G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. II. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21 (5), 767-776. <https://doi.org/10.1063/1.1699030>
31. Zakharov A. B., Ivanov V.V., Adamowicz L. Optical Parameters of p-Conjugated Oligomer Chains from the Semiempirical Local Coupled-Cluster Theory. In book: "Practical Aspects of Computational Chemistry IV", J. Leszczynski, M. K. Shukla, Eds. Springer Science+Business Media, New York 2016. Chapter 3, P. 57-102. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7699-4_3
32. Da Motta L., Neto J. D., Zerner M. C. New parametrization scheme for the resonance integrals ($H_{\mu\nu}$) within the INDO/1 approximation. Main group elements. *International Journal of Quantum Chemistry*. **2001**, 81, 187-201. [https://doi.org/10.1002/1097-461X\(2001\)81:3<187::AID-QUA1>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1097-461X(2001)81:3<187::AID-QUA1>3.0.CO;2-B)
33. RDKit: Open-source cheminformatics; <http://www.rdkit.org>
34. Mardirossian N. Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Mol Phys.* **2017**, 115, 2315-2372. <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>
35. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) *Chemical Physics Letters*. 2004, 393, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
36. Kirkwood J. G. Theory of solutions of molecules containing widely separated charges with special applications to zwitterions *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 351-361. <https://doi.org/10.1063/1.1749489>
37. Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications B. Mennucci, R. Cammi eds. John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 2007; 619 p.

Надіслано до редакції 29 березня 2021 р.

V. V. Ivanov, P. V. Trostianko, S. M. Kovalenko, A. S. Volodchenko, T. V. Chernozhuk, D. S. Stepaniuk, O. N. Kalugin. Quantum-chemical calculations of electronic spectra absorption: ab initio or semiempirical methods?

V.N. Karazin Kharkiv National University, School of Chemistry, 4 Svobody sq., 61022, Kharkiv, Ukraine

In order to develop approaches to predict the spectral properties of organic dyes for solar cells the test calculations of typical π -conjugated systems with various structural fragments, have been performed. Among the structural elements there are benzene, oxazole, oxadiazole, thiophene and coumarin fragments. Nitro, methoxy, dimethylamino and diethylamino groups are substituents. According to the obtained experimental data, the diethylamino group at position 7 of the coumarin moiety gave the highest batho- and hyperchromic shifts of spectra. Experimental absorption spectra were measured in various solvents with different polarity. Among them are cyclohexane, dimethoxyethane, tetrahydrofuran, methanol, acetonitrile, and dimethylsulfoxide. It has been shown that there are no significant changes in the $\lambda(\text{max})$ absorption of coumarin-based compounds when the solvent is changed to a more polar one, but there is a noticeable tendency to increase the intensity of the absorption spectra. For the theoretical interpretations of electronic spectra absorption ab initio density functional theory (DFT) as well as semi-empirical methods (PPP/CIS, ZINDO/S, AM1/CIS) were used. In the DFT calculations the functionals B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2x, PBE1PBE, wB97XD were used. A significant discrepancy in the estimations of electronic excitations is demonstrated by the DFT for the different functionals. It is concluded that DFT calculations should be performed by using both B3LYP and CAM-B3LYP (or M06-2x) functionals. Linear response theory has been used to evaluate the solvatochromic properties of π -conjugated compounds in the DFT frameworks. In general it was found that semi-empirical approaches especially π -electron method PPP/CIS and all valence method ZINDO/S can provide adequate estimations of excitation energies of π -conjugated dyes for moderate computer resources.

Keywords: solar cells, π -conjugated organic dyes, nonempirical (*ab initio*) methods, density functional theory, semi-empirical calculations, π -electron approximation, all valence methods.

В. В. Иванов, П. В. Тростянюк, С. Н. Коваленко, А. С. Володченко, Т. В. Черножук, Д. С. Степанюк, О. Н. Калугин. Квантовохімічні розрахунки електронних спектрів поглинання: ab initio чи напівемпірика?

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, химический факультет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61002, Украина

Для разработки подходов к прогнозированию спектральных свойств органических красителей солнечных ячеек были проведены тестовые расчеты типичных π -сопряженных систем с различными структурными

фрагментами. Среди таковых бензольный, оксазольный, оксадиазольный, тиофеновый и кумариновый фрагменты. В качестве заместителей выступали нитро-, метокси-, диметиламино- и диэтиламино- группы. Согласно полученным экспериментальным данным, наибольшие бато- и гиперхромные сдвиги спектров давала диэтиламиногруппа в положении 7 кумаринового фрагмента. Экспериментальные спектры поглощения были измерены в растворителях с разной полярностью. Среди них циклогексан, диметоксиэтан, тетрагидрофуран, метанол, ацетонитрил и диметилсульфоксид. Показано что не происходит существенных изменений $\lambda(\text{max})$ поглощения, у соединений на основе кумарина, при смене растворителя на более полярный. Однако, при этом, заметна тенденция к увеличению интенсивности поглощения. Для теоретической интерпретации электронных спектров поглощения использовалась неэмпирическая теория функционала плотности (DFT), а также полуэмпирические методы (PPP/CIS, ZINDO/S, AM1/CIS). В расчетах DFT использовались функционалы B3LYP, CAM-B3LYP, M06-2x, PBE1PBE, wB97XD. Продемонстрировано существенное расхождение в оценках электронных возбуждений в разных функционалах DFT. Сделан вывод о том, что спектральные расчеты DFT должны выполняться с использованием как функционала B3LYP, так и CAM-B3LYP (или M06-2x). Для оценки сольватохромных свойств π -сопряженных соединений в рамках DFT использовалась теория линейного отклика. В целом было показано, что полуэмпирические подходы, в особенности π -электронный метод PPP/CIS и всевалентный метод ZINDO/S, могут обеспечить адекватные оценки энергий возбуждения π -сопряженных красителей при умеренных вычислительных ресурсах.

Ключевые слова: солнечные ячейки, π -сопряженные органические красители, неэмпирические (*ab initio*) методы, теория функционала плотности, полуэмпирические расчеты, π -электронное приближение, всевалентные методы.

Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. Issue 36 (59), 2021