



مطالعه نظری برخی مشتقات سیکلپنتنی و سیکلوهگزی نانوفولرن های C₆₀ و C₂₀ به عنوان گیرنده الکترون برای بسپار پلی هگزیل تیوفن (P3HT) در سلول های فتوولتائیک آلی

محمدحسین فکری^{۱*}، لیلا آریافر^۱، مریم رضوی مهر^۱، زهرا جوانشیر^۲

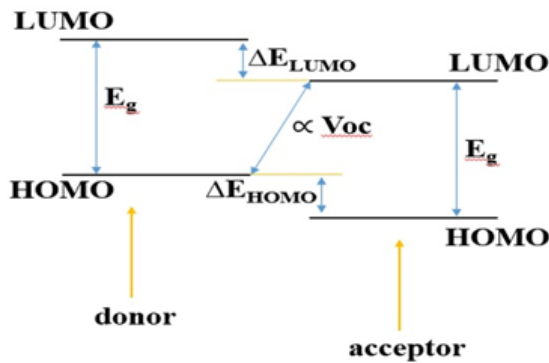
۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

چکیده: سلول های فتوولتائیک آلی (OPV) دارای یک بخش فعال هستند که از دو قسمت دهنده و گیرنده الکترون ساخته شده است. در این کار، بسپار پلی هگزیل تیوفن (P3HT) به عنوان دهنده و برخی مشتقات سیکلپنتنی و سیکلوهگزی نانوفولرن های C₆₀ و C₂₀ به عنوان گیرنده الکترون در نظر گرفته شده اند که با استفاده از نرم افزار گوسین 09 و به روش نظریه تابعی چگالی (DFT) در سطح نظری B3LYP/6-31G (d, p) مورد بررسی قرار گرفتند. پس از بهینه سازی مولکول های مورد نظر، با بررسی سهم اوربیتال های s و p و همچنین، انرژی رزونانس انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ مولکول ها، برخی توصیفگرهای کوانتومی مانند انرژی هومو (E_{HOMO}) و لومو (E_{LUMO})، گاف انرژی (E_g)، پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی شیمیایی (η)، الکتروفیلیسیتی (ω) و ماکزیمم انتقال بار (ΔN_{max}) محاسبه شد. مقدار ولتاژ مدار باز (Voc) که یکی از مهمترین پارامترهای نشان دهنده بازده یک سلول خورشیدی (η) است، برای مولکول های مورد مطالعه به کمک نتایج حاصل از خروجی های گوسین به دست آمد. نتایج نشان می دهد که مشتقات سیکلپنتنی و سیکلوهگزی نانوفولرن های C₆₀ و C₂₀ می توانند به عنوان گیرنده در سلول های فتوولتائیک کارآیی مطلوبی داشته باشند، لیکن استفاده از مشتقات سیکلپنتنی در سلول های خورشیدی بازده بیشتری نسبت به مشتقات سیکلوهگزی خواهند داشت.

واژگان کلیدی: سلول فتوولتائیک آلی، گوسین 09، نیم رسانایی، گاف انرژی، ولتاژ مدار باز.

*m.h.fekri@abru.ac.ir



شکل ۱: تصویر طرح‌واره از سطوح دهنده و گیرنده و Voc

بحران انرژی و زیست محیطی، توجه پژوهشگران زیادی را پیرامون منابع پاک و تجدیدپذیر به خود جلب کرده است. بین منابع انرژی‌های نو، انرژی خورشیدی مساعد و مطلوب به نظر می‌رسد، چون همواره پایدار و در دسترس است. سلول‌های فتوولتائیک یکی از منابع خوش آتیه تامین انرژی در جهان هستند. یکی از انواع مهم سلول‌های خورشیدی، سلول‌های خورشیدی آلی یا سلول‌های فتوولتائیک آلی (OPV) هستند که این سلول‌ها به عنوان نسل جدیدی از سیستم فتوولتائیک به حساب می‌آیند زیرا دارای وزن سبک و خاصیت انعطاف‌پذیری بالا بوده و هزینه تولید و ساخت پایینی دارند [۱ و ۲]. در حال حاضر، اغلب سیستم‌های فتوولتائیک از مونوکریستال‌ها یا پلی-کریستال‌های سیلیکون ساخته می‌شوند [۳]. به تازگی سلول‌های خورشیدی هیبریدی بر پایه پروسکیت هالید آلی فلزی گسترش یافته‌اند [۴ و ۵]. از جمله ترکیبات جدیدی که امروزه در ساخت سلول‌های فتوولتائیک استفاده می‌شوند، انواع نانو ساختارهای کربن هستند [۶ و ۷].

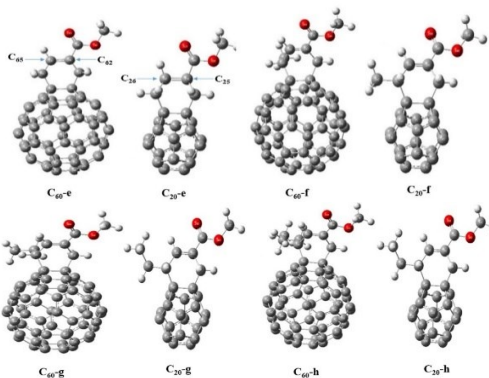
فولرن‌ها از جمله نانو ساختارهایی هستند که به دلیل تحرک بالای الکترون‌هایشان دارای خاصیت نیمه‌رسانایی (نیمه‌رسانای نوع n) هستند و کاربردهای وسیعی در زمینه‌های متفاوت خصوصاً در سلول‌های فتوولتائیک آلی دارند [۸-۱۰]. امروزه در سلول‌های خورشیدی از نانوترکیبات آلی مانند فولرن‌ها به عنوان شریک گیرنده الکترون برای فاز دهنده استفاده می‌کنند که یک ترکیب مهم به عنوان دهنده در آنها می‌توان به پلی‌هگزیل تیوفن (P3HT) اشاره کرد [۱۱ و ۱۲].

یکی از مهمترین پارامترها در مقایسه بازده سلول‌های خورشیدی، ولتاژ مدار باز (Voc) است [۱۳]. این پارامتر به انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی دارای الکترون (HOMO) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) گیرنده و دهنده بستگی دارد (شکل ۱). حداکثر ولتاژ مدار باز (Voc^{max}) قابل دستیابی در سلول آلی از طریق اختلاف میان انرژی HOMO دهنده و LUMO گیرنده تعیین می‌شود.

برای به دست آوردن مقدار ولتاژ مدار باز و بررسی سایر پارامترهای مربوط می‌توان از شیمی محاسباتی بهره گرفت. شیمی محاسباتی عموماً با استفاده از اصول ریاضی و تئوری به حل مسائل شیمی می‌پردازد. از شیمی محاسباتی می‌توان در تعیین ویژگی‌های ساختاری، واکنش‌پذیری و سایر خواص اتم‌ها، مولکول‌های کوچک، ماکرومولکول‌ها، بسپارها، جامدات و سایر سیستم‌ها استفاده کرد. دلایل عمده‌ای که باعث شد شیمی‌دانان در سال‌های اخیر، به طور گسترده‌ای به سمت شیمی محاسباتی رو آورند می‌توان به مواردی از جمله بهبود در فهم آسان‌تر مسائل، آزمایش سریع‌تر فرضیه‌ها و نظریات جدید، کاهش تعداد آزمایش‌های لازم و صرفه‌جویی در زمان و هزینه‌های پژوهشی، آزمایش‌های کم‌خطر بدون مواد و ضایعات پسماند، دستیابی به صحت بهتر در مقایسه با کارهای تجربی برای سیستم‌های کوچک و ... اشاره کرد [۱۴ و ۱۵].

۲- روش تحقیق

در این کار برخی مشتقات سیکلپنتنی و سیکلوهگزنی فولرن‌های C₆₀ و C₂₀ با استفاده از نرم‌افزار گوسین 09 و روش نظریه تابعی چگالی (DFT) و در سطح نظری B3LYP/6-31G (d, p) بهینه‌سازی شدند و برخی خواص الکترونی مانند انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی دارای الکترون (E_{HOMO})، انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (E_{LUMO}) و گاف انرژی (E_g) یا (Δ) و سایر پارامترهای مهم و مورد نیاز مانند سهم مشارکت-پذیری اوربیتال‌های s و p و انرژی رزونانس انتقال π* → π، پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی شیمیایی (η)، ضریب الکتروفیلیسیتی (ω)، ماکزیمم انتقال بار (ΔN_{max}) و ماکزیمم



شکل ۲. ساختار بهینه شده مشتقات سیکلپنتنی و سیکلوهگزی فولرن های C₆₀ و C₂₀

همچنین، با استفاده از نتایج NBO به بررسی میزان مشارکت-پذیری اوربیتال های s و p در یک پیوند کربن-کربن انتخابی پرداخته شد (جدول ۱). مقدار سهم دو اوربیتال s و p نوع هیبریداسیون (sp³ یا sp²) هر اتم را نشان می دهد که تاییدی بر نوع پیوندهای متصل به آن اتم است. به عنوان مثال در مولکول C₆₀-a برای اتم C₆₁ سهم اوربیتال s برابر ۳۵/۳۸ درصد و سهم اوربیتال p برابر ۶۴/۶۲ درصد است که به این معنی است که هیبریداسیون این اتم sp² است.

جدول ۱: سهم مشارکت پذیری اوربیتال های s و p در مشتقات سیکلپنتنی و

سیکلوهگزی فولرن های C₆₀ و C₂₀

مولکول	پیوند انتخابی	سهم هریک از اتم های پیوند از اوربیتال های s و p
C ₆₀ -a C ₂₀ -a	C ₆₁ -C ₆₃ C ₂₂ -C ₂₃	s(35.38%) + p(64.62%) C ₆₁ + s(35.58%) + p(64.42%) C ₆₃ s(35.22%) + p(64.78%) C ₂₂ + s(34.62%) + p(65.38%) C ₂₃
C ₆₀ -b C ₂₀ -b	C ₆₁ -C ₆₃ C ₂₂ -C ₂₃	s(35.72%) + p(64.28%) C ₆₁ + s(35.09%) + p(64.91%) C ₆₃ s(35.26%) + p(64.74%) C ₂₂ + s(34.64%) + p(65.36%) C ₂₃
C ₆₀ -c C ₂₀ -c	C ₆₁ -C ₆₃ C ₂₂ -C ₂₃	s(35.65%) + p(64.35%) C ₆₁ + s(35.59%) + p(64.41%) C ₆₃ s(35.29%) + p(64.71%) C ₂₂ + s(34.65%) + p(65.35%) C ₂₃
C ₆₀ -d C ₂₀ -d	C ₆₁ -C ₆₃ C ₂₂ -C ₂₃	s(35.73%) + p(64.27%) C ₆₁ + s(35.07%) + p(64.93%) C ₆₃ s(35.42%) + p(64.58%) C ₂₂ + s(34.93%) + p(65.07%) C ₂₃
C ₆₀ -e C ₂₀ -e	C ₆₂ -C ₆₅ C ₂₅ -C ₂₆	s(36.79%) + p(63.21%) C ₆₂ + s(31.78%) + p(68.22%) C ₆₅ s(37.25%) + p(62.75%) C ₂₇ + s(37.21%) + p(62.79%) C ₂₈
C ₆₀ -f C ₂₀ -f	C ₆₂ -C ₆₅ C ₂₅ -C ₂₆	s(38.62%) + p(61.38%) C ₆₂ + s(38.25%) + p(61.75%) C ₆₅ s(37.07%) + p(62.93%) C ₂₅ + s(37.45%) + p(62.55%) C ₂₆
C ₆₀ -g C ₂₀ -g	C ₆₂ -C ₆₅ C ₂₅ -C ₂₆	s(38.14%) + p(61.86%) C ₆₂ + s(38.19%) + p(61.81%) C ₆₅ s(37.05%) + p(62.95%) C ₂₅ + s(37.45%) + p(62.55%) C ₂₆
C ₆₀ -h C ₂₀ -h	C ₆₂ -C ₆₅ C ₂₅ -C ₂₆	s(38.14%) + p(61.86%) C ₆₂ + s(38.19%) + p(61.81%) C ₆₅ s(37.03%) + p(62.97%) C ₂₃ + s(37.43%) + p(62.57%) C ₂₆

ولتاژ مدار باز (Voc^{max}) به کمک خروجی های گوسین و روابط زیر محاسبه شدند [۱۹-۱۶].

$$E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (۱)$$

$$\mu = -\frac{IP + EA}{2} \quad (۲)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (۳)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (۴)$$

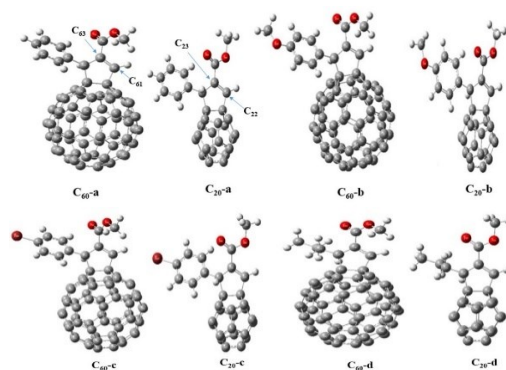
$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (۵)$$

$$Voc^{max} = E_{LUMO}^A - E_{HOMO}^D \quad (۶)$$

در رابطه ۲، IP (-E_{HOMO}) و EA (-E_{LUMO}) به ترتیب انرژی یونش و انرژی الکترونخواهی و در رابطه ۷ عبارات E^A_{LUMO} و E^D_{HOMO} بیانگر انرژی لوموی گیرنده و هوموی دهنده هستند.

۳- نتایج و بحث

در این پژوهش، ابتدا برخی مولکول های استری انتخاب شدند. این مولکول ها می توانند به دو حالت به فولرن متصل شوند که در حالت اول در محل اتصال تشکیل یک حلقه پنج ضلعی می دهند که مشتقات سیکلپنتنی فولرن نام دارند و در حالت دیگر یک حلقه شش ضلعی ایجاد می کنند که مشتقات سیکلوهگزی فولرن نامیده می شوند [۲۰]. سپس برای به دست آوردن پارامترهای مورد نظر، همه مشتقات فولرنی (شکل ۲) با استفاده از نرم افزار گوسین بهینه شدند و کاربرد آنها به عنوان گیرنده در یک سلول فتوولتائیک آلی مورد ارزیابی قرار گرفتند.



[۲۱ و ۲۲] بر روی مشتقات با پایه فولرنی جهت استفاده در سلول‌های خورشیدی مقدار بهینه گاف انرژی حدود ۲eV است که نتایج این پژوهش (جدول ۳) هم با نتایج مطالعات پیشین همخوانی دارد و به عبارتی همه مشتقات فولرنی مطالعه شده در این کار دارای ویژگی نیم‌رسانایی هستند اما به دلیل اینکه استفاده آنها در سلول‌های فتوولتائیک آلی به سطوح انرژی مولکول دهنده نیز بستگی دارد فقط با دانستن مقدار گاف انرژی نمی‌توان به طور یقین به کاربرد این ترکیبات در سلول‌های خورشیدی اشاره کرد. اما دانستن گاف انرژی گام مهمی در پیش‌بینی استفاده از یک خانواده از ترکیبات به عنوان گیرنده در سلول‌های خورشیدی ضروری است. از دیگر توصیف‌گرهای کوانتومی که بیانگر میزان سهولت یا سختی انتقال الکترون از تراز ظرفیت به تراز هدایت هستند، پتانسیل شیمیایی (μ)، سختی شیمیایی (η)، ضریب الکتروفیلیسیته (ω) و ماکزیمم انتقال بار (ΔN_{max}) هستند. از نظر فیزیکی پتانسیل شیمیایی (μ)، تمایل فرار الکترون از یک سیستم تعادلی را شرح می‌دهد. هرچه پتانسیل شیمیایی بزرگ‌تر باشد، پایداری کمتر و واکنش‌پذیری بیشتر می‌شود اما در یک مولکول، سختی شیمیایی (η)، مقاومت در برابر تغییر در توزیع الکترونی یا انتقال الکترونی (یا انتقال بار) را اندازه می‌گیرد. هنگامی که دو مولکول با یکدیگر واکنش می‌دهند، یک مولکول به عنوان یک سیستم نوکلئوفیلی (هسته‌دوستی) و دیگری به عنوان یک سیستم الکتروفیلی (الکترون دوستی) عمل می‌کند. ضریب الکتروفیلیسیته (ω)، یک پارامتر مهم است که وابسته به پتانسیل شیمیایی و سختی شیمیایی است و به عبارتی به طور غیرمستقیم وابسته به انرژی سطوح هومو و لومو است که بر واکنش‌پذیری ساختار تاثیر می‌گذارد. مقدار ضریب الکترون‌خواهی در کمپلکس‌های سیکلوپنتنی حدود ۱۱/۷۵-۸/۹۰ الکترون‌ولت است، درحالی‌که این مقدار برای کمپلکس‌های سیکلوهگزنی در محدوده ۸/۳۶-۷/۸۱ الکترون‌ولت است که نشان‌دهنده تمایل بیشتر مشتقات سیکلوپنتنی در جذب الکترون است و می‌توانند به عنوان گیرنده بهتری عمل کنند. بیشترین مقدار ضریب الکترون‌خواهی مربوط به مشتق سیکلوپنتنی (۱۱/۷۴۵۷ الکترون‌ولت) C_{20-c} نسبت به سایر کمپلکس‌ها است. نتایج نشان می‌دهد مقدار ضریب الکترون‌خواهی کمپلکس‌های سیکلوپنتنی $C_{20}X$ ($X=a, b, c$)

با استفاده از خروجی گوسین، انرژی رزونانس انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ در مولکول‌های مطالعه شده به دست آمدند. یکی از پیوندهای π انتخاب شد و انرژی انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ مربوط به آن پیوند استخراج شد (جدول ۲). بررسی نتایج انرژی رزونانس انتقالات $BD(2)$ $BD^*(2)$ در مشتقات سیکلوپنتنی و سیکلوهگزنی فولرن‌های C_{60} و C_{20} نشان می‌دهد که انرژی رزونانس در مشتقات فولرن C_{60} کمتر از مشتقات مشابه C_{20} است. در نتیجه الکترون در مشتقات فولرن C_{60} به آسانی از نوار ظرفیت به نوار رسانش منتقل می‌شود و رسانایی افزایش می‌یابد که در سلول‌های خورشیدی رزونانس می‌تواند عامل مهم در رسانایی باشد.

جدول ۲: مقادیر انرژی رزونانس (برحسب kcal/mol) در برخی مشتقات سیکلوهگزنی و سیکلوپنتنی فولرن‌های C_{60} و C_{20}

انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$		انرژی رزونانس
C_{60-a}	$BD(2) C_{75-O_{76}} \rightarrow BD^*(2) C_{75-O_{76}}$	0.75
C_{20-a}	$BD(2) C_{24-O_{25}} \rightarrow BD^*(2) C_{24-O_{25}}$	0.98
C_{60-b}	$BD(2) C_{74-O_{75}} \rightarrow BD^*(2) C_{75-O_{76}}$	0.75
C_{20-b}	$BD(2) C_{24-O_{25}} \rightarrow BD^*(2) C_{24-O_{25}}$	1.00
C_{60-c}	$BD(2) C_{74-O_{75}} \rightarrow BD^*(2) C_{74-O_{75}}$	0.73
C_{20-c}	$BD(2) C_{24-O_{25}} \rightarrow BD^*(2) C_{24-O_{25}}$	1.00
C_{60-d}	$BD(2) C_{64-O_{65}} \rightarrow BD^*(2) C_{64-O_{65}}$	0.85
C_{20-d}	$BD(2) C_{24-O_{25}} \rightarrow BD^*(2) C_{24-O_{25}}$	0.99
C_{60-e}	$BD(2) C_{68-O_{69}} \rightarrow BD^*(2) C_{68-O_{69}}$	0.85
C_{20-e}	$BD(2) C_{29-O_{30}} \rightarrow BD^*(2) C_{29-O_{30}}$	1.10
C_{60-f}	$BD(2) C_{67-O_{68}} \rightarrow BD^*(2) C_{67-O_{68}}$	0.85
C_{20-f}	$BD(2) C_{28-O_{29}} \rightarrow BD^*(2) C_{28-O_{29}}$	1.10
C_{60-g}	$BD(2) C_{67-O_{68}} \rightarrow BD^*(2) C_{67-O_{68}}$	0.80
C_{20-g}	$BD(2) C_{28-O_{29}} \rightarrow BD^*(2) C_{28-O_{29}}$	1.10
C_{60-h}	$BD(2) C_{67-O_{68}} \rightarrow BD^*(2) C_{67-O_{68}}$	0.74
C_{20-h}	$BD(2) C_{28-O_{29}} \rightarrow BD^*(2) C_{28-O_{29}}$	1.10

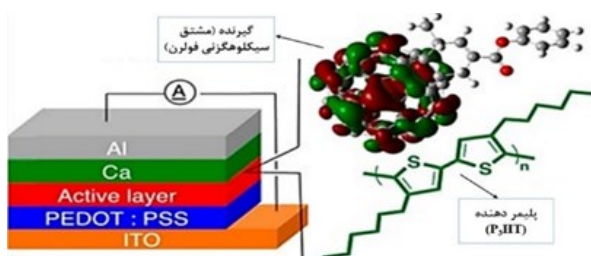
گاف انرژی، اختلاف میان دو سطح انرژی هومو و لومو است. هر چه اختلاف میان دو سطح هومو و لومو بیشتر باشد، به علت افزایش انرژی لازم برای انتقال الکترون میان این دو سطح، انتقال الکترون بین این دو سطح، سخت‌تر شده و در نتیجه ویژگی نیم‌رسانایی کاهش می‌یابد. براساس مطالعات انجام شده

به عبارتی (ΔN_{max}) گنجایش بار مولکول را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده برای ماکزیمم انتقال بار با مقادیر ضریب الکترون خواهی موافقت دارد و مقادیر آن متناسب با ضریب الکترون خواهی است. پارامترهای فوق در جدول ۳ آورده شده است.

(d) نسبت به کمپلکس‌های سیکلوهگزنی $C_{60}X$ بیشتر است که نشان می‌دهد این ترکیبات گیرنده‌های الکترونی بهتری هستند و این امر می‌تواند به دلیل تمایل به افزایش پایداری بیشتر حلقه سیکلوپنتنی باشد. همچنین، تغییرات قابل ملاحظه‌ای در مقدار ضریب الکترون خواهی کمپلکس‌های سیکلوهگزنی $C_{20}X$ و $C_{60}Y$ ($Y=e, f, g, h$) به دلیل پایداری حلقه سیکلوهگزنی مشاهده نمی‌شود. در نهایت، بیشینه بار الکترونی که سیستم الکتروفیل می‌تواند بپذیرد، ماکزیمم انتقال بار (ΔN_{max}) نام دارد.

جدول ۳: مقادیر توصیفگرهای کوانتومی (برحسب eV) در برخی از مشتقات سیکلوپنتنی و سیکلوهگزنی فولرن‌های C_{60} و C_{20}

مولکول	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	μ	η	ω	ΔN_{max}
C_{60} -a	-5.8297	-3.4408	2.3889	-4.6352	1.1944	8.9941	3.8808
C_{20} -a	-5.3307	-3.5470	1.7837	-4.4388	0.8918	11.0467	4.9773
C_{60} -b	-5.6741	-3.3742	2.2999	-4.5241	1.1499	8.8997	3.9343
C_{20} -b	-5.0448	-3.3622	1.6826	-4.2035	0.8413	10.5013	4.9964
C_{60} -c	-5.9274	-3.5246	2.4028	-4.7260	1.2014	9.2954	3.9337
C_{20} -c	-5.4268	-3.6667	1.7601	-4.5467	0.8800	11.7457	5.1667
C_{60} -d	-5.8520	-3.4944	2.3576	-4.6732	1.1788	9.2631	3.9644
C_{20} -d	-5.6030	-3.5282	2.0748	-4.5656	1.0374	10.0466	4.4010
C_{60} -e	-5.9797	-3.3415	2.6382	-4.6606	1.3191	8.2333	3.5332
C_{20} -e	-5.6330	-3.1706	2.4624	-4.4018	1.2312	7.8687	3.5752
C_{60} -f	-5.9652	-3.3091	2.6561	-4.6371	1.3280	8.0959	3.4918
C_{20} -f	-5.6221	-3.1611	2.4610	-4.3916	1.2305	7.8367	3.5690
C_{60} -g	-5.9601	-3.3249	2.6352	-4.6425	1.3176	8.1788	3.5235
C_{20} -g	-5.6096	-3.1526	2.4570	-4.3811	1.2285	7.8120	3.5662
C_{60} -h	-6.0880	-3.3992	2.6888	-4.7436	1.3444	8.3687	3.5284
C_{20} -h	-5.4215	-3.1469	2.2746	-4.2842	1.1373	8.0693	3.7670



شکل ۳. نمایی از لایه فعال سلول خورشیدی (گروه دهنده، P3HT و گروه گیرنده، مشتق سیکلوهگزنی فولرن C_{60}).

به منظور بررسی کاربرد نیم‌رساناها در سلول‌های فتوولتائی باید فاکتورهای گوناگونی را در نظر گرفت؛ از جمله‌ی این فاکتورها ولتاژ مدار باز (V_{oc}) است. V_{oc} از اختلاف میان هوموی دهنده و لوموی گیرنده (شکل ۳) حاصل می‌شود. در این پژوهش بسیار پلی‌هگزیل تیوفن (P3HT) به‌عنوان مولکول دهنده انتخاب شده است. براساس پژوهش‌های انجام شده توسط اولیویرا [۲۳]، انرژی سطح هوموی دهنده (بسیار پلی‌هگزیل تیوفن) 4.17 eV است.

به منظور اندازه‌گیری و مقایسه سلول‌های خورشیدی با یکدیگر عددی به عنوان بازده تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته (η) محاسبه می‌شود که رابطه مستقیم با ولتاژ مدار باز (V_{oc}) و رابطه

می‌دهد که نتایج محاسباتی با نتایج تجربی همخوانی قابل قبولی دارد.

جدول ۵: مقادیر ولتاژ مدار باز (برحسب V) تجربی و تئوری مشتقات سیکلوپنتنی و

سیکلوهگزنی فولرن C₆₀

C ₆₀ مشتقات	Voc (تئوری)	Voc (تجربی)
C ₆₀ -a	0.729	0.605
C ₆₀ -b	0.796	0.532
C ₆₀ -c	0.645	0.544
C ₆₀ -d	0.676	0.619
C ₆₀ -e	0.828	0.522
C ₆₀ -f	0.861	0.619
C ₆₀ -g	0.845	0.528
C ₆₀ -h	0.771	0.627

۴- نتیجه‌گیری

۱- مقدار گاف انرژی در همه نانو ساختارها حدود ۲ الکترون‌ولت به دست آمده است و این بدان معنی است همه این ترکیبات خاصیت نیم‌رسانایی دارند و می‌توانند در سلول‌های خورشیدی به عنوان گیرنده پیشنهاد شوند.

۲- مقدار ضریب الکتروفیلیسیته در کمپلکس‌های سیکلوپنتنی فولرن‌های C₆₀ و C₂₀ بیشتر از کمپلکس‌های سیکلوهگزنی آنها است که نشان‌دهنده تمایل بیشتر مشتقات سیکلوپنتنی در جذب الکترون نسبت به مشتقات سیکلوهگزنی است. در نتیجه مشتقات سیکلوپنتنی می‌توانند به عنوان گیرنده بهتری در سلول‌های فتوولتائیک آلی نسبت به مشتقات سیکلوهگزنی عمل کنند.

۳- انرژی رزونانس انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ مشتقات سیکلوپنتنی و سیکلوهگزنی بیشتر تحت تاثیر ساختار فولرن‌ها است. نتایج نشان می‌دهد که مقدار انرژی رزونانس در مشتقات فولرن C₆₀ کمتر از فولرن C₂₀ است که با توجه به تعداد پیوندهای π در فولرن C₆₀ انتظار این امر وجود داشت. هرچه میزان انرژی رزونانس پایین‌تر باشد رزونانس با سهولت بیشتری رخ می‌دهد؛ در نتیجه انتقال الکترون در میان پیوندهای π راحت‌تر صورت می‌گیرد.

۴- با توجه به مقادیر ولتاژ مدار باز (Voc) که نسبت مستقیم با بازده سلول فتوولتائیک آلی دارد، مشتقات سیکلوپنتنی و

عکس با عامل پرشدگی سلول (FF) دارد. از طرفی Voc رابطه عکس با FF دارد [۲۴]. در صورت افزایش زیاد Voc (بیش از محدوده معمول) فاکتور FF کاهش چشمگیری خواهد داشت و بر افزایش Voc غلبه کرده در نهایت بازده دستگاه کاهش می‌یابد. نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد که مقدار ولتاژ مدار باز (Voc) مشتقات سیکلوهگزنی بیشتر از مشتقات سیکلوپنتنی است. علت این امر آن است که با افزایش سطح انرژی لوموی ترکیبات سیکلوهگزنی مقدار Voc افزایش می‌یابد. هر چقدر تعداد اتم‌های حلقه بیشتر باشد، فشار زاویه‌ای کمتر خواهد بود و پایداری حلقه بیشتر می‌شود، در نتیجه اوربیتال‌های جبهه‌ای که عموماً در محل اتصال استخلاف‌ها به فولرن قرار دارند، اختلاف بیشتری پیدا کرده و در نتیجه سطح لومو افزایش می‌یابد و با توجه به ثابت بودن مقدار هوموی دهنده (رابطه ۶) مقدار Voc افزایش خواهد یافت. به همین دلیل، مقدار Voc برای مشتقات سیکلوهگزنی بیشتر از مشتقات سیکلوپنتنی است. در مطالعات قبلی [۲۲] مقدار ولتاژ مدار باز برای برخی ترکیبات آلی کمتر از ۱ ولت است که این مقدار برای مشتقات فولرنی حدود ۰/۸-۰/۵ ولت به دست آمده است [۲۵ و ۲۶]. با توجه به نتایج به دست آمده در این پژوهش، ولتاژ مدار باز مشتقات سیکلوپنتنی (۰/۸۰۷۸۷-۰/۵۰۳۳) توافق بهتری با مطالعات پیشین دارد و به عنوان گیرنده الکترون در سلول‌های خورشیدی بر مشتقات سیکلوهگزنی ارجح‌تر هستند.

جدول ۴: مقادیر ولتاژ مدار باز (برحسب V) در برخی مشتقات سیکلوپنتنی و

سیکلوهگزنی فولرن‌های C₆₀ و C₂₀

مشتقات سیکلوپنتنی	Voc	مشتقات سیکلوهگزنی	Voc
C ₆₀ -a	0.7292	C ₆₀ -e	0.8285
C ₂₀ -a	0.6230	C ₂₀ -e	0.9994
C ₆₀ -b	0.7958	C ₆₀ -f	0.8609
C ₂₀ -b	0.8078	C ₂₀ -f	1.0089
C ₆₀ -c	0.6454	C ₆₀ -g	0.8451
C ₂₀ -c	0.5033	C ₂₀ -g	1.0174
C ₆₀ -d	0.6756	C ₆₀ -h	0.7708
C ₂₀ -d	0.6418	C ₂₀ -h	1.0231

مقایسه مقادیر Voc مشتقات سیکلوپنتنی و سیکلوهگزنی فولرن C₆₀ محاسبه شده در این پژوهش با مقادیر Voc تجربی که توسط یامان و همکارانش [۲۶] به دست آمده (جدول ۵)، نشان

heterojunction photovoltaic devices,” *Synthetic Metals*, 252, 21-28, 2019.

[8]. S. Rafiquea, S.M. Abdullahb, N. Badieia, J. McGettricka, K.T. Laia, N.A. Roslanb, H.K. H. Leea, W.C. Tsoia, L. Lia, “An insight into the air stability of the benchmark polymer: fullerene photovoltaic films and devices: A comparative study,” *Organic Electronics*, 76, 105456-105467, 2020.

[9]. H.R. Liu, S.H. Li, L.L. Deng, Z.Y. Wang, Zh. Xing, X. Rong, H. R. Tian, X. Li, S.Y. Xie, R.B. Huang, L.S. Zheng, “Pyridine-Functionalized Fullerene Electron Transport Layer for Efficient Planar Perovskite Solar Cells,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11 (27), 23982-23989, 2019.

[10]. Q. Kang, Q. Wang, C. An, Ch. He, B. Xu, J. Hou, “Significant influence of doping effect on photovoltaic performance of efficient fullerene-free polymer solar cells,” *Journal of Energy Chemistry*, 43, 40-46, 2020.

[11]. O.S. Kim, J.B. Kwon, S.W. Kim, B. Xu, K.H. Seo, C.E. Park, W.J. Do, J.H. Bae, S.W. Kang, “Effect of PVP-Capped ZnO Nanoparticles with Enhanced Charge Transport on the Performance of P3HT/PCBM Polymer Solar Cells,” *Polymers*, 11, 1818-1828, 2019.

[12]. B. Xua, G. Sai-Anandb, G.E. Unnib, H.M. Jeonga, J.S. Kima, S.W. Kima, J.B. Kwona, J.H. Baea, S.W. Kang, “Pyridine-based additive optimized P3HT:PC61BM nanomorphology for improved performance and stability in polymer solar cells,” *Applied Surface Science*, 484, 825-834, 2019.

سیکلوپنتنی فولرن‌های C_{20} و C_{60} به عنوان گیرنده در لایه فعال سلول‌های فتوولتائیک آلی کارایی دارند. اما مشتقات سیکلوپنتنی در اولویت هستند.

منابع

[1]. S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, “Conjugated polymer-based organic solar cells,” *Chem. Rev.*, 107, 1324–1338, 2007.

[2]. M.R. Lee, R.D. Eckert, K. Forberich, G. Dennler, C.J. Brabec, R.A. Gaudiana, “Solar power wires based on organic photovoltaic materials,” *Science*, 324, 232–235, 2009.

[3]. N.A. Matchanov, A.M. Mirzabaev, B.R. Umarov, M.A. Malikov, A.U. Kamoliddinov, K.A. Bobozhonov, “Experimental studies of the monocrystal and polycrystal characteristics of silicon photovoltaic modules under environmental conditions of Tashkent,” *Solar Power Plants and Their Application*, 53, 23-30, 2017.

[4]. M.M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, N. Murakami, H.J. Snaith, “Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites,” *Science*, 338, 643–647, 2012.

[5]. Y. Bai, I. Mora-Sero, F. De Angelis, “Titanium Dioxide Nanomaterial’s for Photovoltaic Applications,” *Chem. Rev.*, 114, 10095–10130, 2014.

[6]. H. Zhu, J. Wei, K. Wang, D. Wu, “Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(9), 1461-1470, 2009.

[7]. E. Salima, S.R. Bobbarab, A. Orabya, J.M. Nunzib, “Copper oxide nanoparticle doped bulk-

- [19]. Z. khajehali, H. Shamlouei, "A Theoretical Study of the Structural, Electrical and 6) Nanoclusters-(n = 120@Cn Optical Properties of Be," *Journal of Research on Many-body Systems*. 9(3), 121-134, 2019.
- [20]. H.T. Yang, W.L. Ren, C.B. Miao, C. P. Dong, Y. Yang, H.T. Xi, Q. Meng, Y. Jiang, X.Q. Sun, "DMAP-Catalyzed [3 + 2] and [4 +2] Cycloaddition Reactions between [60]Fullerene and Unmodified Morita–Baylis–Hillman Adducts in the Presence of Ac_2O ," *J. Org. Chem.*, 78, 1163–1170, 2013.
- [21]. J.Y. Kim, S.H. Kim, H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger, "New architecture for high-efficiency polymer photovoltaic cells using solution-based titanium oxide as an optical spacer," *Adv. Mater.*, 18, 572-576, 2006.
- [22]. C.L. Chochos, A. Katsouras, N. Gasparini, C. Koulogiannis, T. Ameri, C.J. Brabec, A. Avgeropoulos, "Rational Design of High-Performance Wide-Bandgap (≈ 2 eV) Polymer Semiconductors as Electron Donors in Organic Photovoltaics Exhibiting High Open Circuit Voltages (≈ 1 V)," *Macromolecular Rapid Communications*, 1600614-1600624, 2017.
- [23]. E.F. Oliveira, F.C. Lavarda, "Molecular design of new P3HT derivatives: Adjusting electronic energy levels for blends with PCBM," *Materials Chemistry and Physics*, 148, 923-932, 2014.
- [24]. P. Kumar, "Organic Solar Cells: Device Physics, Processing, Degradation, and Prevention," CRC Press, 2016.
- [13]. Z. El Jouad, E.M. El-Menyawy, G. Louarn, L. Arzel, M. Morsli, M. Addou, J.C. Bernède, L. Cattinb, "The effect of the band structure on the Voc value of ternary planarheterojunction organic solar cells based on pentacene, boronsubphthalocyanine chloride and different electron acceptors," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 136, 109142-109150, 2020.
- [14]. A. Laaksonen, Y. Tu, "Methods of incorporating quantum mechanical calculations into molecular dynamics simulations," Balbuena, 1999.
- [15]. E.G. Lewars, "Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics," Springer, 2016.
- [16]. M.H. Fekri, R. Bazvand, M. Solymani, M. Razavi Mehr, "Adsorption of Metronidazole drug on the surface of nano fullerene C_{60} doped with Si, B and Al: A DFT Study," *International Journal of Nano Dimension*, 11(4), 346-354, 2020.
- [17]. M.H. Fekri, A. Omrani, S. Jamehbozorgi, M. Razavi Mehr, "Study of Electrochemical and Electronical Properties on the Some Schiff Base Ni Complexes in DMSO Solvent by Computational Methods," *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, 2(1), 14-20, 2019.
- [18]. M.H. Fekri, R. Bazvand, M. Razavi Mehr, M. Solymani, "Adsorption behavior, electronical and thermodynamic properties of ornidazole drug interaction with C_{60} fullerene doped with Si, B and Al: A quantum mechanical simulation," *Physical Chemistry Research*, 9(1), 151-164, 2021.

- [25]. T. Ameri, P. Khoram, T. Heumüller, D. Baran, F. Machui, A. Troeger, V. Sgobba, D.M. Guldi, M. Halik, S. Rathgeber, U. Scherff, C.J. Brabecab, "Morphology analysis of near IR sensitized polymer/fullerene organic solar cells by implementing low band gap heteroanalogue C-/Si-PCPDTBT," *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 19461-19473, 2014.
- [26]. Y. Yamane, K. Sugawara, N. Nakamura, Sh. Hayase, T. Nokami, T. Itoh, "Development of n-Type Semiconductor Based on Cyclopentene- or Cyclohexene-Fused [C₆₀]- Fullerene Derivatives," *J. Org. Chem.*, 80, 4638–4649, 2015.



Theoretical Study of Some Cyclopentene and Cyclohexene Derivatives of C₆₀ and C₂₀ Nano Fullerenes as Electron Receptors for Polyhexyl Thiophene (P3HT) Polymer in Organic Photovoltaic

M. H. Fekri^{a,*}, L. Aryafar^a, M. Razavi Mehr^a, Z. Javanshir^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Ayatollah Borujerdi University, Borujerd, Iran.

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Islamic Azad University, Ahar Branch, Ahar, Iran.

Abstract: Organic photovoltaic cells (OPV) have an active part that is inclusive two parts; electron donor and electron receptor. In this work, Polyhexyl thiophene (P3HT) polymer is considered as an electron donor and some cyclopentene and cyclohexene derivatives of C₆₀ and C₂₀ nanofullerenes as electron receptors, that using Gaussian 09 software and density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G (d, p) level are evaluated. After optimization of the structures, the contribution of s and p orbitals and also, energy resonance $\pi \rightarrow \pi^*$ in molecules, some of quantum descriptors such as HOMO and LUMO energy, energy gap (E_g), chemical potential (μ), chemical hardness (η), electrophilicity index (ω) and maximum charge transfer (ΔN_{max}) were performed. The value of the open circuit voltage (V_{oc}), which is one of the most important parameters indicating efficiency of a solar cell (η), was obtained for the studied molecules with Gaussian outputs. Results show that cyclopentene and cyclohexane derivatives of C₆₀ and C₂₀ nanofullerenes can have be desired efficiency as receptors in photovoltaic cells. However, the cyclopentene derivatives will be more effective than cyclohexene derivatives in solar cells.

Keywords: Organic Photovoltaic Cell, Gaussian 09, Semi conductivity, Energy Gap, Open circuit voltage.