

مطالعه نظری بر روی برخی از ویژگی‌های ساختاری و الکترونی کامپلکس‌های مخلوط دی‌ایمین-دی‌تیولات با فلزهای گروه هشتم (VIII) برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ

سپیده سمیعی*⁺، سمیرا تقوائیان

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: در این پژوهش با استفاده از محاسبه‌های نظریه تابعیت چگالی (DFT) و روش چگالی وابسته به زمان (TD-DFT) ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و نوری کامپلکس‌های مخلوط دی‌ایمین-دی‌تیولات با فرمول عمومی $[M(diimine)(dithiolate)]$ (فلز = نیکل، پالادیم و پلاتین، دی‌ایمین = فنانترویلین (phen)، دی‌تیولات = ۱، ۲-دی‌بنزن دی‌تیولات (bdt) و مالتونیتریل دی‌تیولات (mnt)) گزارش شده است. همچنین آنالیز اوربیتال طبیعی پیوندی (NBO) برای بررسی دقیق‌تر ویژگی‌های ساختاری کامپلکس‌های مورد نظر انجام شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که خصالت کوالانسی پیوند فلز-گوگرد از فلز-نیترژن بیش‌تر بوده و قطبش‌پذیری همیشه از سمت اتم گوگرد در این پیوند انجام می‌شود. طیف جذبی این کامپلکس‌ها به وسیله روش چگالی وابسته به زمان با مدل زنجیره‌های قطبیده (PCM) انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده بیانگر این است که لیگاند bdt و فلز پلاتین شدت جذب را افزایش داده و می‌تواند سبب جابه‌جایی قرمز کل پیک جذب شود. همچنین این کامپلکس دارای بیش‌ترین دریافت بازده نوری (LHE) است. در مجموع، این مطالعه می‌تواند برای کامپلکس‌های دی‌ایمین-دی‌تیولات با ترکیبی مناسب از یون‌های فلزی و لیگاندها گسترش یابد تا به عنوان سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ بررسی شود.

واژه‌های کلیدی: کامپلکس دی‌ایمین-دی‌تیولات؛ تئوری تابع چگالی؛ تئوری تابع چگالی وابسته به زمان؛ دریافت بازده نوری.

KEYWORDS: Diimine-dithiolate complex; DFT; TDDFT; LHE.

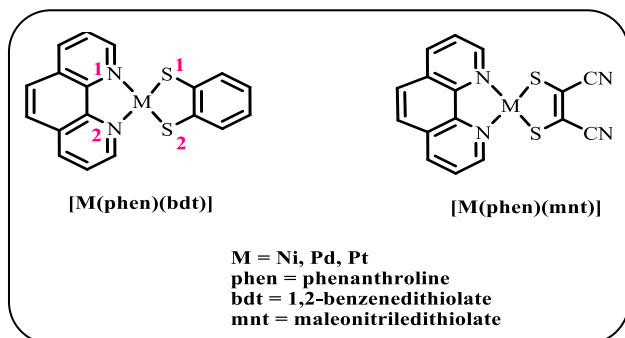
مقدمه

با استفاده از کامپیوتر دارد. در سال‌های اخیر با پیشرفت کامپیوترها و نرم‌افزارهای کامپیوتری که استفاده از آن‌ها به آسانی امکان‌پذیر است، استفاده از شیمی محاسباتی افزایش چشمگیری داشته است.

شیمی محاسباتی گویای کاربرد محاسبه‌ها در شیمی است و در حقیقت شاخه‌ای از دانش شیمی است که سعی در حل مسئله‌هایی چون پیش‌بینی ساختار مولکولی، ویژگی‌های مولکولی و واکنش‌های شیمیایی

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: s.samiee@scu.ac.ir



شکل ۱- ساختار شیمیایی کمپلکس‌های دی‌ایمین-دی‌تیولات مورد مطالعه در این پژوهش.

برانگیخته شده با زمان عمر طولانی دارند و برای تحریک فوتون به انرژی با قدرت زیاد نیاز دارند تا جداسازی بار برای برانگیخته شدن انجام شود [۵]. به طور عمومی این کمپلکس‌ها جذب را در ناحیه مرئی و فرابنفش نشان می‌دهند و انتقال‌های الکترونی مربوطه را به انتقال‌های لیگاند به لیگاند (LL'/CT) و یا مخلوط فلز- لیگاند به لیگاند (MMLL'/CT) نسبت می‌دهند [۶]. مطالعه‌ها انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد که این ترکیب‌ها دارای کاربردهای مهمی از جمله به عنوان مواد اپتیکی غیر خطی (NLO)، سلول‌های خورشیدی و عامل‌های زیستی هستند [۷].

روش‌های محاسباتی

در این پژوهش، نخست کمپلکس‌های مخلوط دی‌ایمین-دی-تیولات با فرمول عمومی $[M(\text{phen})(\text{dithiolate})]$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$; $\text{dithiolate} = \text{bdt, mnt}$) و مجموعه پایه * 6-31G [۹] برای اتم‌های سبک (شامل S, O, N, C, H) و مجموعه پایه Lan12dZ [۱۰] برای اتم‌های فلز در فاز گاز بهینه شد. در ادامه برای مطالعه ویژگی‌های الکترونی از محاسبه‌های اوربیتال طبیعی پیوندی (NBO)^(۲) برای همه ترکیب‌ها استفاده شد. همچنین برای مطالعه ویژگی‌های نوری، از روش چگالی وابسته به زمان (TD-DFT)، با همان تابع و مجموعه پایه اشاره شده در بالا در فاز حلال (DMSO) استفاده شده است. شایان ذکر است در همه محاسبه‌ها اثر حلال به وسیله مدل زنجیره‌های قطبیده (PCM)^(۳) منظور شده است [۱۱]. کلیه محاسبه‌ها توسط نرم افزار گوسین (G09) [۱۲] انجام و برای رسم ساختار ترکیب‌ها از نرم افزار گوس ویو (Gaussview5.0) استفاده شد.

شیمی محاسباتی به روش‌های گوناگونی مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از کاربردهای آن، درک دقیق‌تر از ویژگی‌هایی چون ویژگی‌های پیوندهای مولکولی است که با روش‌های محاسباتی خیلی سریع‌تر از روش‌های آزمایشگاهی به دست می‌آیند. از کاربردهای دیگر، مدل‌سازی سامانه‌های مولکولی پیش از سنتز در آزمایشگاه است. با استفاده از کامپیوتر، کشف مولکول‌هایی که در آزمایشگاه‌های پژوهشی ناممکن بود، میسر شده است. با وجود این که ممکن است مدل‌های محاسباتی کامل نباشند، ولی در بسیاری از موارد این اطلاعات به دلیل جلوگیری از تولید مواد جانبی و زباله‌های سمی در آزمایشگاه‌ها از اهمیت چشمگیری برخوردار است [۱].

نظریه تابعیت چگالی (DFT)^(۱) یک روش مکانیک کوانتومی است که از متداول‌ترین روش‌ها برای محاسبه ساختار اتم‌ها، مولکول‌ها، بلورها، سطوح و برهم‌کنش بین آن‌ها است. براساس آن، انرژی حالت پایه و تمام ویژگی‌های یک مولکول در حالت پایه، توسط چگالی الکترون در حالت پایه به صورت یگانه تعیین می‌شود. روش DFT محاسبه روی مولکول‌های دارای ۱۰۰ اتم یا بیش‌تر را با صرف زمان کم‌تری انجام می‌دهد. این نظریه در واقع روشی برای پیدا کردن تابع موج حالت پایه یک سامانه‌ی چند الکترونی است و همه ویژگی‌های حالت پایه سامانه با چگالی حالت پایه مشخص می‌شود. در این روش، چگالی کلی الکترونی از برهم‌کنش چگالی‌های تک الکترونی به دست می‌آید که این چگالی‌ها از تابع‌های موج تک الکترونی به دست می‌آیند [۲].

هدف اصلی از این پژوهش مطالعه محاسباتی بر روی ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و نوری کمپلکس‌هایی از گروه هشتم (VIII) فلزهای واسطه بر پایه لیگاند‌های ترکیبی از فنانترویلین و دی‌تیولات گوناگون می‌باشد (شکل ۱). این ترکیب‌ها به دلیل وجود دو لیگاند کی‌لیت غیر اشباع گوناگون در ساختار خود به گونه‌ای که یکی از لیگاند‌ها به راحتی عمل کاهش (دی‌تیولن) و دیگری عمل اکسایش (دی‌ایمین) را انجام می‌دهد دارای ویژگی‌های ممتازی می‌باشند. با تغییر لیگاند دی‌تیولن و دی‌ایمین ویژگی‌های فوتوفیزیکی این ترکیب‌ها به طور روشن و آشکاری تغییر می‌کنند. شایان یادآوری است که تغییر در لیگاند‌های دی‌ایمین و یا دی‌تیولات به گونه‌ای انجام می‌شوند که آرایش سطح مناسبی برای کاربردهای پتانسیلی به عنوان فوتوسنتزکننده، فوتوکاتالیزکننده یا حتی عامل‌های زیست محیطی داشته باشند [۳، ۴]. این کمپلکس‌ها حالت

(۱) Density functional theory

(۲) Natural Bond Orbital

(۳) Polarized continuum model

جدول ۱- برخی از طول پیوندها (Å) و زوایای پیوندی (°) مهم برای کمپلکس‌های بهینه شده [M(phen)(dithiolate)].

M	Ni		Pd		Pt	
	bdt	mmt	bdt	mmt	bdt	mmt
dithiolate						
<i>Bond lengths</i>						
M-N ^a	۱,۹۸۶	۱,۹۸۷	۲,۱۰۲	۲,۱۳۹	۲,۱۰۰	۲,۰۸۴
M-S ^a	۲,۱۸۸	۲,۱۸۸	۲,۲۹۶	۲,۳۱۵	۲,۳۰۹	۲,۳۱۷
C=C ^{dithiolate}	۱,۴۰۳	۱,۳۶۶	۱,۴۰۳	۱,۳۶۶	۱,۴۰۴	۱,۳۶۹
C-S	۱,۷۶۸	۱,۷۵۷	۱,۷۷۶	۱,۷۶۴	۱,۷۷۳	۱,۷۶۱
C=N	۱,۳۶۳	۱,۳۶۲	۱,۳۶۳	۱,۳۶۳	۱,۳۶۸	۱,۳۳۴
<i>Bond angles</i>						
N1-M-N2	۸۳,۲۷	۸۳,۴۴	۷۸,۴۷	۷۸,۷۵۱	۷۸,۹۸	۷۹,۲۴
S1-M-S2	۹۰,۳۳	۹۰,۳۷	۸۸,۲۹	۸۸,۵۰۱	۸۸,۵۵	۸۸,۵۵
S1-M-N2	۱۷۶,۴۶	۱۷۶,۵۳	۱۷۵,۰۹	۱۷۵,۱۲	۱۷۵,۲۱	۱۷۵,۳۴
S2-M-N1	۱۷۶,۴۶	۱۷۶,۵۳	۱۷۵,۰۹	۱۷۵,۱۲	۱۷۵,۲۱	۱۷۵,۳۴
N2-M-S2	۹۳,۱۹	۹۳,۰۸	۹۶,۶۱	۹۶,۳۶	۹۶,۲۳	۹۶,۰۹
N1-M-S1	۹۳,۱۹	۹۳,۰۸	۹۶,۶۱	۹۶,۳۶	۹۶,۲۳	۹۶,۰۹

۱۱ میانگین طول پیوند

نسبت به شعاع اتمی Ni (۱,۴۹ Å) قابل پیش‌بینی بوده و تأیید کننده پدیده انقباض لاتتانییدی است [۴,۱۶]. هم‌چنین با ثابت نگه داشتن اتم فلز مرکزی و با تغییر لیگاند دی‌تیولات طول پیوندهای اطراف فلز تغییر قابل دیدن را نشان نمی‌دهد.

طبق نتیجه‌های جدول ۱ زاویه‌های پیوندی اطراف فلز مرکزی (S-M-N, N-M-N و S-M-S) نشان می‌دهد که این کمپلکس‌ها دارای ساختار مربع مسطح با مقدار کمی انحراف است. نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌های گروه نقطه‌ای C_{2v} را برای کمپلکس‌ها پیشنهاد می‌کند که این حکایت از قرار گرفتن دو حلقه پنج عضوی اطراف فلز در یک صفحه تقارنی را دارد. مقایسه کلیه زوایای پیوندی در اطراف فلز مرکزی با تغییر یون فلز مرکزی به صورت Ni > Pt ≈ Pd تغییر می‌کند و این در حالی است که با تغییر لیگاندی دی‌تیولات تغییری قابل چشمگیری دیده نمی‌شود. افزون بر این، افزایش اندازه اتم گوگرد نسبت به نیتروژن و اثرهای دافعه فضایی بیش‌تر، زاویه پیوندی محاسبه شده S-M-S در حدود ۱۰ درجه بیش‌تر از N-M-N به دست آمد.

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌های ساختاری

داده‌های ساختاری کمپلکس‌های بهینه شده در جدول ۱ جمع‌آوری شده است. هم‌چنین ساختارهای مولکولی مربوط به کلیه ترکیب‌های مورد مطالعه در شکل (۱-بخش تکمیلی) نمایش داده شده است. در ابتدا برای صحت و تأیید روش و مجموعه پایه انتخاب شده مقایسه‌ای بین پارامترهای ساختاری محاسبه شده با نتیجه‌های تجربی گزارش شده انجام شد که توافق خوب این نتیجه‌ها با یکدیگر نشان دهنده انتخاب مناسب روش محاسباتی برای مطالعه این ترکیب‌ها است [۱۳-۱۵]. همان‌گونه که در این جدول می‌بینید، طول پیوند محاسبه شده (Å) در اطراف فلز مرکزی برای پیوند M-N در بازه‌ی (Å) ۱,۲-۹۸,۱۴ و طول پیوند M-S در بازه‌ی (Å) ۲,۲-۱۸,۳۱ قرار دارد. روند تغییرها برای دو طول پیوند اخیر محاسبه شده با تغییر یون فلز مرکزی به صورت Pd ≈ Pt > Ni به دست آمده است. این روند با توجه به تقریباً یکسان بودن شعاع اتمی Pd و Pt (Pd = ۱,۶۹ Å) و (Pt = ۱,۷۷ Å) و بلندتر بودن آن

ویژگی‌های الکترونی

برای مطالعه برخی از پارامترهای ساختار الکترونی مانند انرژی بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO)، انرژی پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO)، شکاف انرژی^(۱) (E_g)، سختی، بار طبیعی^(۲)، مرتبه پیوند ویبرگ^(۳) (WBI) و توزیع هیبریداسیون اتم‌ها از محاسبه‌های اوربیتال‌های پیوندی طبیعی^(۴) (NBO) استفاده شد. نتیجه‌های آنالیز بار طبیعی اتم‌ها نشان داد که بار طبیعی اتم فلز مرکزی همواره مثبت ولی بار اتم‌های نیتروژن و گوگرد همواره منفی در کمپلکس‌های مورد مطالعه است. از یک سو، افزایش خصلت الکترون‌گاتیویته نیتروژن نسبت به گوگرد باعث افزایش میزان چشمگیری بار منفی بر روی اتم نیتروژن شده است و از سوی دیگر، بار منفی بیش‌تر بر روی اتم‌های نیتروژن لیگاند فنانتروپین نشان دهنده انتقال الکترون از سمت لیگاند دی‌تیولات است (جدول ۲). مقایسه مقادیر بار طبیعی بر روی اتم فلز مرکزی با ثابت نگه داشتن لیگاند دی‌تیولات از نیکل به سمت پلاتین کاهش داشته ($Ni > Pd > Pt$) که با افزایش خصلت الکترون‌گاتیویته در این گروه سازگاری دارد [۱۷]. شایان ذکر است که با تغییر لیگاندهای گوناگون دی‌تیولات و ثابت نگه داشتن اتم فلز مقادیر بار طبیعی اتم‌ها به طور جزئی در کمپلکس‌ها تغییر کرده است.

به طور کلی شاخص WBI در محاسبه‌های NBO معیاری از مرتبه پیوند می‌باشد. نتیجه‌های مربوط به داده‌های مرتبه پیوند ویبرگ (WBI) نشان می‌دهد که این شاخص برای پیوند M-S به تقریب دو برابر پیوند M-N است (جدول ۲). قدرت پیوند M-S در کمپلکس پلاتین (II) از دو کمپلکس پالادیم (II) و نیکل (II) به میزان جزئی بیش‌تر گزارش شده است. این موضوع را می‌توان به هم‌پوشانی بیش‌تر اوربیتال 5d پلاتین (II) با اتم گوگرد در مقایسه با 3d نیکل (II) و 4d پالادیم (II) نسبت داد [۴].

همچنین نتیجه‌های به دست آمده از محاسبه‌های NBO نشان می‌دهد برای تشکیل پیوند بین فلز و لیگاند دی‌تیولات (M-S) در حدود ۳۰٪ از اوربیتال‌های اتم فلز و ۷۰٪ از اوربیتال‌های اتم گوگرد استفاده شده و این در حالی است که برای تشکیل پیوند بین فلز و لیگاند فنانتروپین (M-N) هیچ اوربیتال پیوندی بین فلز-لیگاند وجود ندارد و شاید بر هم‌کنش بین این دو از نوع الکترواستاتیک است. عدد اشغال شده برای پیوند M-S، در بازه‌ی ۱٫۹۳-۱٫۸۸

به‌دست آمد و قطبش‌پذیری از سمت اتم گوگرد در این پیوند انجام می‌شود. شایان ذکر است که برای پیوند مذکور اتم گوگرد بیش‌تر از اوربیتال‌های 3p و اتم فلز مرکزی نیکل، پالادیم و پلاتین به ترتیب بیش‌تر از اوربیتال 3d، 4d و 5d خود استفاده می‌کند.

به طور کلی شکاف انرژی (E_{gap}) یکی از پارامترهای مهم و تعیین کننده ویژگی‌های الکترونی، نوری، اکسایشی کاهش‌ی و انتقال‌های الکترونی در مواد است. هرچه میزان شکاف انرژی به دست آمده کم‌تر باشد در نتیجه واکنش‌پذیری شیمیایی بیش‌تر و پایداری سینتیکی کم‌تر می‌شود [۱۹، ۱۸]. با استفاده از اختلاف انرژی بین دو سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO، LUMO مقدار شکاف انرژی (E_{gap}) را می‌توان به‌دست آورد. نتیجه‌های به دست آمده از جدول ۲ مقدار شکاف انرژی برای این کمپلکس‌ها در بازه‌ی ۱٫۸۵ تا ۲٫۰۹ الکترون ولت را نشان می‌دهد. مقدار محاسبه شده برای شکاف انرژی با تغییر اتم فلز مرکزی و ثابت نگه داشتن بخش دی‌تیولات به صورت $Pd > Ni \geq Pt$ و برعکس به صورت $mnt > bdt$ تغییر می‌کند. ذکر این نکته ضروری است که سطوح انرژی HOMO برای کمپلکس‌های دارای لیگاند mnt که دارای دو گروه الکترون کشنده قوی سیانید است، در سطوح پایین‌تری انرژی قرار گرفته است. بنابراین حضور لیگاند π -پذیرنده مانند گروه سیانید و یا به عبارت دیگر تغییر استخلاف بر روی لیگاندهای دی-تیولات به خوبی بر روی سطوح انرژی و میزان شکاف انرژی قابل دیدن است.

توزیع اوربیتال‌های HOMO و LUMO در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود اوربیتال‌های HOMO بیش‌تر بر روی 3p_z اتم گوگرد، 2p_z اتم کربن و اوربیتال‌های فلز و اوربیتال‌های LUMO به طور عمده بر روی لیگاند فنانتروپین و به طور جزئی بر روی اوربیتال فلز و لیگاند دی‌تیولات توزیع شده‌اند. این چگونگی توزیع اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده و اشغال نشده با مبحث انتقال‌های الکترونی در این دسته از ترکیب‌ها از بخش دی‌تیولات به بخش دی‌ایمین در توافق است. با نگاهی دقیق‌تر به این شکل‌ها می‌توان دریافت که سهم فلز در اوربیتال‌های HOMO و LUMO به ترتیب از نیکل به سمت پلاتین افزایش یافته است. این روند تغییرها به دلیل هم‌پوشانی بهتر فلز-لیگاند اوربیتال 5d پلاتین نسبت به اوربیتال‌های 3d و 4d نیکل و پالادیم می‌باشد.

(۱) Gap energy

(۲) Natural charge

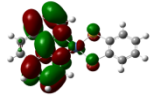
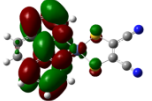
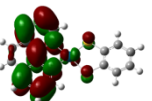
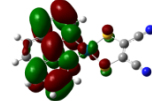
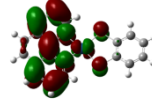
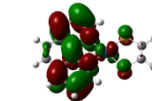
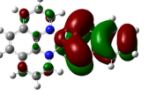
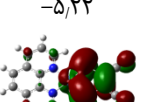
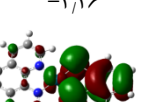
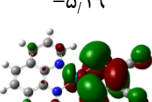
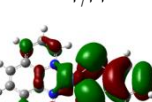
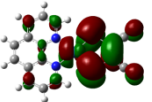
(۳) Wiberg Bond Index

(۴) Natural Bonding Orbital

جدول ۲- نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز NBO برای کمپلکس‌های [M(phen)(dithiolate)].

M	Ni		Pd		Pt	
	bdt	mnt	bdt	mnt	bdt	mnt
dithiolate						
E_{gap} (eV)	۱٫۹۳	۲٫۰۶	۱٫۹۵	۲٫۰۹	۱٫۸۵	۲٫۰۶
NBO charges						
M	۰٫۱۶۶	۰٫۱۷۳	۰٫۱۲۰	۰٫۱۲۷	۰٫۱۰۴	۰٫۱۰۳
S	-۰٫۰۶۳	۰٫۰۱۳	-۰٫۰۳۶	۰٫۰۴۱	-۰٫۰۲۰	۰٫۰۵۸
N	-۰٫۴۲۶	-۰٫۴۲۸	-۰٫۴۲۴	-۰٫۴۲۳	-۰٫۴۲۲	-۰٫۴۲۱
Wiberg bond						
M-N	۰٫۳۸۲	۰٫۳۸۵	۰٫۳۵۲	۰٫۳۵۷	۰٫۴۵۲	۰٫۴۵۰
M-S	۰٫۸۷۳	۰٫۸۶۱	۰٫۸۱۴	۰٫۸۰۲	۰٫۸۷۵	۰٫۸۶۴
$C=C^{\text{dithiolate}}$	۱٫۳۲۴	۱٫۵۱۱	۱٫۳۲۹	۱٫۵۱۴	۱٫۳۲۶	۱٫۵۰۳
C-S	۱٫۰۸۳	۱٫۰۹۸	۱٫۰۸۰	۱٫۰۹۵	۱٫۰۸۲	۱٫۰۹۹
M-S						
Occupancy	۱٫۹۲۴	۱٫۹۲۰	۱٫۸۹۱	۱٫۸۹۰	۱٫۹۳۹	۱٫۹۳۵
M						
%a	۲۹٫۹۴	۲۹٫۵۲	۳۲٫۹۷	۳۲٫۵۰	۳۴٫۸۶	۳۴٫۵۳
%s	۳۴٫۷۱	۳۴٫۳۷	۳۶٫۴۸	۳۵٫۹۶	۳۸٫۰۲	۳۷٫۷۱
%p	۱۷٫۴۷	۱۷٫۹۸	۱۴٫۲۷	۱۴٫۹۵	۱۲٫۳۹	۱۲٫۸۵
%d	۴۷٫۸۲	۴۷٫۶۵	۴۹٫۲۵	۴۹٫۰۹	۴۹٫۵۸	۴۹٫۴۵
S						
%a	۷۰٫۰۶	۷۰٫۴۸	۶۷٫۰۳	۶۷٫۵۰	۶۵٫۱۴	۶۵٫۴۷
%s	۱۳٫۸۶	۱۳٫۸۰	۱۲٫۰۶	۱۱٫۹۵	۱۶٫۲۱	۱۵٫۸۹
%p	۸۶٫۰۳	۸۶٫۰۹	۸۷٫۷۸	۸۷٫۸۸	۸۳٫۵۸	۸۳٫۸۹

%a درصد کلی شرکت اوربیتال‌ها در پیوند برای هر اتم

	[Ni(phen)(bdt)]	[Ni(phen)(mnt)]	[[Pd(phen)(bdt)]	[Pd(phen)(mnt)]	Pt(phen)(bdt)]	[Pt(phen)(mnt)]
E_{LUMO} (eV)	 -۲,۵۳	 -۳,۱۵	 -۲,۵۰	 -۳,۱۰	 -۲,۵۸	 -۳,۱۲
E_{HOMO} (eV)	 -۴,۴۶	 -۵,۲۲	 -۴,۴۶	 -۵,۱۹	 -۴,۴۳	 -۵,۱۹
E_{gap} (eV)	۱,۹۳	۲,۰۶	۱,۹۵	۲,۰۹	۱,۸۵	۲,۰۶

شکل ۲- نمایی از اوربیتال HOMO و LUMO محاسبه شده در سطح تئوری B3LYP/6-31G*/LanL2DZ

ویژگی‌های نوری

برای بررسی ویژگی‌های نوری، تعیین تعداد حالت‌هایی که برانگیختگی بین آن‌ها صورت می‌گیرد (nstate) امری ضروری است. به منظور انتخاب nstate صحیح برای انجام محاسبات سه محاسبه TD-DFT که مقادیر nstate در آن‌ها به ترتیب ۲۰، ۳۰ و ۴۰ می‌باشد، انجام شد. بیشینه جذب برای هر سه حالت به تقریب در بازه‌ی ۵۰۰ تا ۸۰۰ nm ظاهر شد. طول موج‌های به دست آمده تا حدودی با مقدار تجربی ارایه شده برای طول موج بیشینه در حلال DMSO در این کمپلکس‌ها که در بازه‌ی برابر با ۶۰۰ nm است تطابق دارد [۲۰]. طیف مربوط به دو جذب‌های ضعیف در طول موج‌های کم‌تر از ۴۰۰ nm را نشان نداده است. ولی طیف مربوط به nstate=40 همه جذب‌های مربوط به کمپلکس‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. با توجه به مطالب ذکر شده می‌توان نتیجه گرفت که تعداد حالت‌های برانگیختگی مناسب برای انجام محاسبات ویژگی‌های نوری برای کمپلکس‌های مورد بررسی در این پژوهش برابر با ۴۰ خواهد بود. برای بررسی طیف‌های الکترونی ترکیب‌های مورد مطالعه از نرم افزار GaussSum استفاده شد. جدول‌های ۳ و ۴، انتقال‌های الکترونی با قدرت نوسانگر غیر صفر را در حلال DMSO در بازه‌ی UV-Vis به ترتیب برای کمپلکس‌های سری a و b نشان می‌دهد.

نتیجه‌های به دست آمده از محاسبات TD-DFT مربوط به انتقال‌های الکترونی با قدرت نوسانگر غیر صفر در فاز حلال DMSO به ترتیب برای ترکیب‌های مورد مطالعه در جدول‌های

۳ و ۴ خلاصه و جمع‌آوری و طیف‌های جذبی مربوطه در نمودارهای ۱ و ۲ آورده شده است. براساس مقادیر گزارش شده و نمودارها دو پیک جذبی برای هر یک از کمپلکس‌های مورد بررسی در ناحیه UV-Vis و NIR ظاهر شده است. جذب در ناحیه مرئی این طیف‌های الکترونی با بازه‌ی مورد نیاز برای سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ^(۱) (DSSC) به خوبی در توافق است و این از نکته‌های مثبت برای انتخاب کمپلکس‌های مورد مطالعه در این پژوهش است [۲۴ - ۲۱]. پیک‌های قوی با قدرت نوسانگر بالا در ناحیه مرئی (۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر) دارای انرژی انتقال‌های پائین بوده و بیش‌ترین درصد مشارکت به طور عمده متعلق به انتقال‌های HOMO → LUMO و HOMO-1 → LUMO یعنی مربوط به انتقال مخلوط فلز - لیگاند به لیگاند (MMLL'CT) می‌باشند. پیک‌های ضعیف‌تر با قدرت نوسانگر کم‌تر در ناحیه فرابنفش (۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر) دارای انرژی انتقال‌های بالا بوده و به طور عمده متعلق به انتقال‌های درون لیگاندی فنانترویلین (LLCT) می‌باشند [۲۷ - ۲۵].

جابه‌جایی قرمز در طول موج بیشینه یکی از فاکتورهای مهم در افزایش کارایی سلول خورشیدی می‌باشد. هرچه طول موج جذبی به سمت طول موج بلندتر جابه‌جا شود، کارایی سلول خورشیدی افزایش خواهد یافت زیرا در این شرایط سلول خورشیدی در شب نیز به دلیل جذب گرمای ذخیره شده ناشی از تابش خورشید در طول روز، قابل استفاده خواهد بود [۲۸]. در ادامه برای بررسی و درک اثر تغییر بخش دی‌تیولات و یون فلزی در کمپلکس‌های دی‌ایمین - دی‌تیولات به ترتیب نمودارهای ۱ و ۲ ترسیم شد.

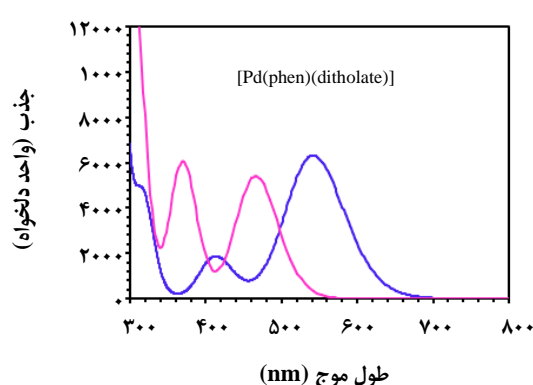
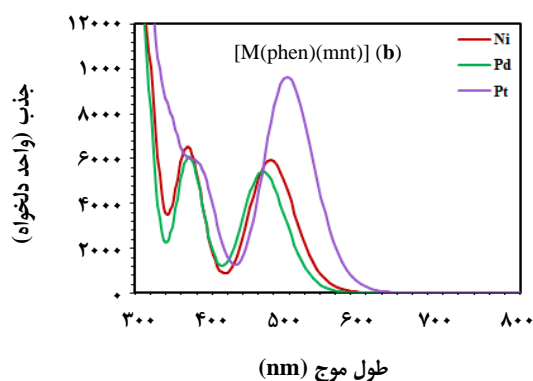
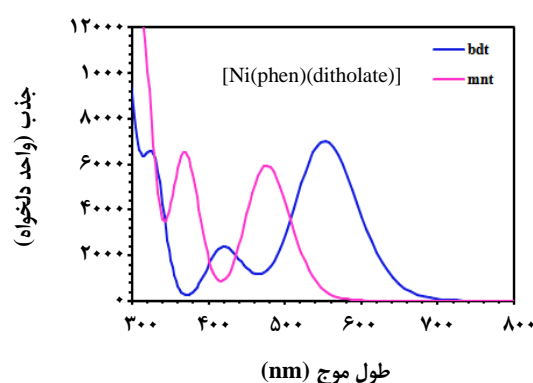
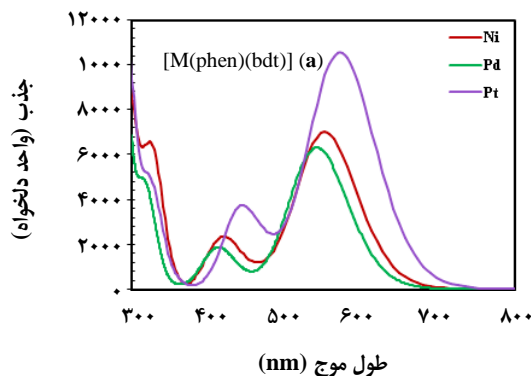
(1) Dye-sensitized solar cells

جدول ۳- قدرت نوسانگر (f)، طول موج (λ)، انرژی برانگیختگی (E) و توصیف انتقال‌ها در کمپلکس‌های سری a در فاز حلال (DMSO).

	λ (nm)	ΔE (eV)	f (a.u.)	LHE	Dominated transitions	character
[Ni(phen)(bdt)] (1a)	۵۵۲	۲٫۲۴	۰٫۰۹۵۱	۰٫۱۹۶	H→L (۹۹%)	bdt/Ni→phen (MMLL'CT)
	۴۹۳	۲٫۵۱	۰٫۰۰۵۳		H→L+۱ (۹۰%)	bdt/Ni→phen (MMLL'CT)
	۴۷۳	۲٫۶۱	۰٫۰۰۴۲		H-۱→L (۸۷%)	bdt/Ni→phen (MMLL'CT)
	۴۳۵	۲٫۸۵	۰٫۰۰۳۵		H-۱۱→L+۲ (۶۵%)	bdt/Ni→phen (MMLL'CT)
	۴۱۷	۲٫۹۶	۰٫۰۰۲۸۷		H-۱→L+۱ (۹۸%)	bdt/Ni→phen (MMLL'CT)
	۳۸۰	۳٫۰۹	۰٫۰۰۱۰		H-۲→L (۹۸%)	π→π* (LLCT)
[Pd(phen)(bdt)] (2a)	۵۴۲	۲٫۲۸	۰٫۰۸۴۸	۰٫۱۷۷	H→L (۹۹%)	bdt/Pd→phen (MMLL'CT)
	۴۹۳	۲٫۵۱	۰٫۰۰۶۱		H→L+۱ (۹۸%)	bdt/Pd→phen (MMLL'CT)
	۴۵۹	۲٫۷۰	۰٫۰۰۱۴		H-۲→L (۹۴%)	bdt/Pd→phen (MMLL'CT)
	۴۱۳	۲٫۹۹	۰٫۰۰۲۰۷		H-۱→L+۱ (۹۹%)	bdt/Pd→phen (MMLL'CT)
	۴۰۸	۳٫۰۳	۰٫۰۰۵۰		H-۲→L+۲ (۸۹%)	bdt/Pd→phen (MMLL'CT)
	۳۶۲	۳٫۴۲	۰٫۰۰۱۳		H-۲→L (۹۸%)	π→π* (LLCT)
[Pt(phen)(bdt)] (3a)	۵۷۳	۲٫۱۶	۰٫۱۴۰۱	۰٫۲۷۵	H→L (۹۸%)	bdt/Pt→phen (MMLL'CT)
	۵۲۲	۲٫۳۷	۰٫۰۰۸۹		H→L+۱ (۹۰%)	bdt/Pt→phen (MMLL'CT)
	۵۰۳	۲٫۴۶	۰٫۰۰۹۸		H-۱→L (۸۹%)	bdt/Pt→phen (MMLL'CT)
	۴۴۲	۲٫۸۰	۰٫۰۰۵۰۲		H-۱→L+۱ (۹۷%)	bdt/Pt→phen (MMLL'CT)
	۳۴۶	۳٫۵۷	۰٫۰۰۵۲		H→L+۳ (۹۶%)	π→π* (LLCT)
	۳۲۴	۳٫۸۱	۰٫۰۰۵۷۹		H-۳→L (۸۴%)	π→π* (LLCT)

جدول ۴- قدرت نوسانگر (f)، طول موج (λ)، انرژی برانگیختگی (E) و توصیف انتقال‌ها در کمپلکس‌های سری b در فاز حلال (DMSO).

	λ (nm)	ΔE (eV)	f (a.u.)	LHE	Dominated transitions	character
[Ni(phen)(mnt)] (1b)	۴۷۵	۲٫۶۰	۰٫۰۹۵۱	۰٫۱۹۶	H→L (۹۹%)	mnt/Ni→phen (MMLL'CT)
	۴۲۷	۲٫۹۰	۰٫۰۰۲		H→L+۲ (۹۹%)	mnt/Ni→phen (MMLL'CT)
	۳۶۹	۳٫۳۵	۰٫۰۰۷۸۹		H→L+۳ (۷۹%)	π→π* (LLCT)
	۳۶۳	۳٫۴۱	۰٫۰۰۱۲		H-۲→L (۹۹%)	π→π* (LLCT)
	۳۵۳	۳٫۵۰	۰٫۰۰۱۴۵		H-۱→L (۸۲%)	π→π* (LLCT)
[Pd(phen)(mnt)] (2b)	۴۶۵	۲٫۶۶	۰٫۰۷۳۶	۰٫۱۵۵	H→L+۱ (۹۹%)	mnt/Pd→phen (MMLL'CT)
	۴۲۵	۲٫۹۱	۰٫۰۰۲۴		H→L+۲ (۹۶%)	mnt/Pd→phen (MMLL'CT)
	۳۶۹	۳٫۳۵	۰٫۰۰۶۲۹		H→L+۳ (۸۱%)	π→π* (LLCT)
[Pt(phen)(mnt)] (3b)	۴۹۷	۲٫۴۹	۰٫۱۳۰۹	۰٫۲۶۰	H→L (۹۹%)	mnt/Pt→phen (MMLL'CT)
	۴۵۵	۲٫۷۲	۰٫۰۰۵۴		H→L+۱ (۹۹%)	mnt/Pt→phen (MMLL'CT)
	۳۹۰	۳٫۱۷	۰٫۰۰۳۳۷		H-۱→L (۵۳%)، H→L+۲ (۴۵%)	π→π* (LLCT)
	۳۷۹	۳٫۲۶	۰٫۰۰۴۱۴		H→L+۲ (۴۰%)، H-۱→L (۳۹%)	π→π* (LLCT)
	۳۶۵	۳٫۳۹	۰٫۰۰۱۶		H-۲→L (۷۳%)	π→π* (LLCT)
	۳۴۵	۳٫۵۸	۰٫۰۰۲۳۱		H-۲→L+۳ (۷۹%)	π→π* (LLCT)

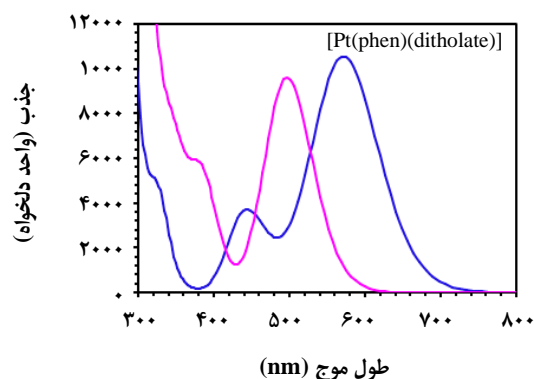


نمودار ۲- طیف جذبی محاسبه شده برای کمپلکس‌های سری a و b در فاز حلال.

محسوب می‌شود. شایان ذکر است که این نتیجه‌ها با تغییرهای شکاف انرژی (E_g) همخوانی و مطابقت دارد.

با نگاهی به نمودار ۲ به صورت روشن می‌توان دریافت که برای کمپلکس‌های پلاتین نسبت به کمپلکس‌های نیکل و پالادیم در هر دو گروه از ترکیب‌های (a) و (b) ضریب جذب پیک بیشینه افزایش یافته و همچنین در موقعیت پیک‌ها کمی جابه‌جایی به سمت طول موج قرمز دیده می‌شود. جالب است بدانیم هر چه پیک بیشینه از شدت جذب بیشتری برخوردار باشد احتمال انتقال الکترون افزایش خواهد یافت. بنابراین می‌توان بیان کرد که استفاده از پلاتین به عنوان یون فلزی مرکزی یک عامل دلخواه برای افزایش کارایی کمپلکس در سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ محسوب می‌شود.

به طور کلی، شدت پیک‌ها به وسیله کمیتی به نام قدرت نوسانگر تعیین می‌شود. این کمیت بدون بعد، احتمال انتقال از حالت پایه به حالت برانگیخته را در اثر برهمکنش مولکول با میدان الکتریکی بیان می‌کند. پارامتر $(LHE)^{(1)}$ با قدرت نوسانگر (f) ارتباط دارد



نمودار ۱- طیف جذبی محاسبه شده برای کمپلکس‌های نیکل (II)، پالادیم (II) و پلاتین (II) با دو لیگاند دی‌تیولات در فاز حلال.

با توجه به نمودار ۱ دیده می‌شود که طیف‌های الکترونی در سه کمپلکس دارای لیگاند mnt به طور محسوس در طول موج کم‌تر نسبت به کمپلکس‌های دارای لیگاند bdt واقع شده‌اند. در نتیجه لیگاند bdt به عنوان یک لیگاند دی‌تیولات با جابه‌جایی پیک‌ها به سمت طول موج قرمز یک عامل دلخواه برای افزایش کارایی کمپلکس در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ

(1) Light Harvesting Efficiency

$Pd > Ni \geq Pt$ و با تغییر لیگاند دی‌تیولات به صورت $mnt > bdt$ تغییر می‌کند. با وجود این که ویژگی‌های الکترونی با تغییر یون فلز مرکزی و لیگاند دی‌تیولات تحت تاثیر چندانی قرار نمی‌گیرد ولی ویژگی‌های نوری با این تغییرهای ساختاری به‌طور مشخصی تغییر می‌یابد، به طوری که با تغییر لیگاند دی‌تیولات از mnt به bdt جابه‌جایی به سمت طول موج قرمز و با تغییر یون فلز از نیکل به پلاتین افزایش در شدت جذب λ_{max} را شاهد خواهیم بود. بنابراین استفاده از bdt به عنوان لیگاند در بخش دی‌تیولات و پلاتین به عنوان یون فلزی مرکزی در کمپلکس‌های دی‌ایمین-دی‌تیولات می‌تواند برای کاربرد این ترکیب‌ها به عنوان سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگ یک عامل دلخواه محسوب شود.

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه شهید چمران اهواز به دلیل حمایت‌های مالی از این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۲۴

به این صورت که هرچه قدرت نوسانگر در یک انتقال بزرگتر شود ضریب جذب بزرگ‌تر شده و بنابراین بازده دریافت نوری (LHE) بیش‌تر خواهد بود. معادله معرفی شده برای محاسبه LHE به صورت زیر است: در معادله (۱)، f قدرت نوسانگر در ترکیب مورد نظر بوده و متناظر با طول موج بیشینه است [۲۹].

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

نتیجه‌های به دست آمده از مقدار پارامتر LHE در جدول ۳ و ۴ نشان می‌دهد که کمپلکس دارای (3a) [Pt(phen)(bdt)] دارای بیش‌ترین بازده دریافت نوری در بین دیگر ترکیب‌های مورد مطالعه است.

نتیجه‌گیری

در این پروژه ویژگی‌های ساختاری، الکترونی و نوری شش کمپلکس‌های نیکل (II)، پالادیم (II) و پلاتین (II) دی‌ایمین-دی‌تیولات با استفاده از محاسبه‌های نظریه تابعیت چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفت. محاسبه‌های به دست آمده از NBO نشان داد که شکاف انرژی (E_g) با تغییر اتم فلز مرکزی به صورت

مراجع

- [1] Jensen F., "Introduction to Computational Chemistry", John Wiley & Sons Ltd, 3th ed, (2016).
- [2] Geerlings P., Deproft F., Langenaeker W., Conceptual Density Functional Theory, *Journal of Chemical Reviews*, **103**: 1793-1874 (2003).
- [3] Linfoot L.C., Richardson P., McCall K.L., Durrant J.R., Morandera A., Robertson N., A Nickel-Complex Sensitiser for Dye-Sensitised Solar Cells, *Solar Energy*, **85**: 1195-1203 (2011).
- [4] Mitsopoulou C.A., Identifying of Charge-Transfer Transitions and Reactive Centers in M(diimine)(dithiolate) Complexes by DFT Techniques, *Coordination Chemistry Reviews*, **254**: 1448-1453 (2010).
- [5] Zheng B., Sabatini R.P., Fu W.F., Eum M.S., Brennessel W.W., Wang L., McCamant D.W., Eisenberg R., "Light-Driven Generation of Hydrogen: New Chromophore Dyads for Increased Activity Based on Bodipy Dye and Pt (diimine)(dithiolate) Complexes", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **112**: E3987- E3996 (2015).
- [6] Vieira B.J.C., Dias J.C., Santos I.C., Pereira L.C.J., Gama V., Waerenborgh J.C., Thermal Hysteresis in a Spin-Crossover Fe^{III} Quinolyisalicylaldimine Complex, $Fe^{III}(5-Br-qsal)_2Ni(dmit)_2$ -solv: Solvent Effects, *Inorganic Chemistry*, **54(4)**: 1354-1362 (2015).

- [7] Pilia L., Espa D., Barsella A., Fort A., [Combined Experimental and Theoretical Study on Redox-Active d⁸ Metal Dithione–Dithiolato Complexes Showing Molecular Second-Order Nonlinear Optical Activity](#), *Inorganic Chemistry*, **50(6)**: 10015-10027 (2011).
- [8] Becke A.D., [Density-Functional Thermochemistry. III. The role of Exact Exchange](#), *The Journal of Chemical Physics*, **98**: 5648-5652 (1993).
- [9] Raghavachari K., Binkley J. S., Seeger R., Pople J.A., [Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions](#), *The Journal of Chemical Physics*, **72(1)**: 650-654 (1980).
- [10] Hay P.J., Wadt W.R., [Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg](#), *The Journal of Chemical Physics*, **82**: 270–283 (1985).
- [11] Tomasi J., Mennucci B., Cammi R., [Quantum Mechanical Continuum Solvation Models](#), *Chemical Reviews*, **105**: 2999-3094 (2005).
- [12] Frisch M.J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., [Gaussian 09 Inc.](#), Pittsburgh, (2009).
- [13] Cocker T.M., Bachman R.E., [Photochemical and Chemical Oxidation of \$\alpha\$ -Diimine–Dithiolenic Metal Complexes: Insight into the Role of the Metal Atom](#), *Inorganic Chemistry*, **40(7)**: 1550-1556 (2001).
- [14] Y. Zhang, K.D. Ley, K.S. Schanze, [Photooxidation of Diimine Dithiolate Platinum\(II\) Complexes Induced by Charge Transfer to Diimine Excitation](#), *Inorganic Chemistry*, **35(24)**: 7102-7110 (1996).
- [15] Connick W.B., Gray H.B., [Photooxidation of Platinum \(II\) Diimine Dithiolates](#), *Journal of the American Chemical Society*, **119(48)**: 11620-11627 (1997).
- [16] Koseoglu A., Kraka E., Serindag O., Varnali T., [Comparison of Ni, Pd, Pt Complexes of N,N-bis\(dialkylphosphinomethyl\)aminomethane: A DFT Study](#), *Journal of Molecular Structure*, **896**: 49-57 (2009).
- [17] Zhou H., Zhang Y., Zhua D., [DFT Studies on Some Properties of Maleonitriledithiolate Complexes \$\[M\(mnt\)_2\]^{2-}\$ \(M = Ni, Pd, Pt and Zn, Cd, Hg\)](#), *Spectrochimica Acta Part A*, **86**: 20-26 (2012).

- [18] Radovic L.R., Bockrath B., [On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials](#), *Journal of the American Chemical Society*, **127(16)**: 5917-5927 (2005).
- [19] Parr R.G., Szentpály L., Liu S., [Electrophilicity Index](#), *Journal of the American Chemical Society*, **121**: 1922-1924(1999).
- [20] Scott D., Cummings S.D., Eisenberg R., [Tuning the Excited-State Properties of Platinum\(II\) Diimine Dithiolate Complexes](#), *Journal of the American Chemical Society*, **118(45)**: 1949-1960 (1996).
- [21] Cameron L.A., Ziller J.W., Heyduk A.F., [Near-IR Absorbing Donor-Acceptor Ligand-To-Ligand Charge-Transfer Complexes of Nickel\(II\)](#), *Chemical Science*, **3**: 1807-1814 (2016).
- [22] Deplano P., Espa D., Mercuri M.L., Pilia L., Serpe A., [Square-Planar d8 Metal Mixed-Ligand Dithiolene Complexes as Second-Order Nonlinear Optical Chromophores: Structure/Property Relationship](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **254**: 1434-1439 (2010).
- [23] Chen C.Y., Wang M.K., Li J.Y., Pootrakulchote N., Alibabaei L., Ngocle C.H., Decoppet J.D., Tsai J.H., Gratzel C., Wu C.G., Zakeeruddin S.M., Gratzel M., [Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells](#), *ACS Nano*, **3(10)**: 3103-3109 (2009).
- [24] Pintus A., Aragoni M.C., Coles S.J., Isaia F., Lippolis V., Musteti A.-D., Teixidor F., Viñasc C., Arca M., [New Pt II Diimine–Dithiolate Complexes Containing a 1,2-Dithiolate-1,2-Closo-Dicarbododecarborane: An Experimental and Theoretical Investigation](#), *Dalton Transactions*, **43**: 13649-13660 (2014).
- [25] Kumar A., Auvinen S., Trivedi M., Chauhan R., Alatalo M., [Synthesis, Characterization and Light Harvesting Properties of Nickel\(II\) Diimine Dithiolate Complexes](#), *Spectrochimica Acta Part A*, **115**: 106-110 (2013).
- [26] Li G., Mark M.F., Lv H., McCamant D.W., Eisenberg R., [Rhodamine-Platinum Diimine Dithiolate Complex Dyads as Efficient and Robust Photosensitizers for Light-Driven Aqueous Proton Reduction to Hydrogen](#), *Journal of the American Chemical Society*, **140(7)**: 2575-2586 (2018).
- [27] Ho P.Y., Zheng B., Mark D., Wong W.Y., McCamant D.W., Eisenberg R., [Chromophoric Dyads for the Light-Driven Generation of Hydrogen: Investigation of Factors in the Design of Multicomponent Photosensitizers for Proton Reduction](#), *Inorganic Chemistry*, **55(17)**: 8348-8358 (2016).
- [28] Sarhangi, O.M., Hashemianzadeh, S.M., [A High-Light-Harvesting-Efficiency Of NKX-2593 And NKX-2883 Coumarin Dyes in a Local Electric Field: Can a Local Electric Field Enhance Dye Sensitizer Solar Cells Efficiently?](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, **225**: 95-105 (2011).
- [29] Lu X., Shao Y., Wei S., Zhao Z., Li K., Guo C., Wang W., Zhang M., Guo W., [Effect of the Functionalized II-Bridge on Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: An In-Depth Analysis of Electronic Structure, Spectrum, Excitation, and Intramolecular Electron Transfer](#), *Journal of Materials Chemistry C*, **3**: 10129-10139 (2015).