

دراسة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية لبعض المشتقات
المستندة على البيرين كمواد ناقلة للفراغ في الخلايا الشمسية
البيروفسكاتية و كمواد بصرية غير خطية

نهى عبد الرحمن انديجاني

بحث مقدم كجزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الكيمياء الفيزيائية

إشراف: د/ نهى وزان

كلية العلوم
جامعة الملك عبد العزيز
جدة- المملكة العربية السعودية
٢٠١٩ / ١٤٤٠ م

الملخص

جذب البيرين قدرا كبيرا من الاهتمام في العقود السبعة الأخيرة بسبب خصائصه الطيفية الممتازة. وقد تبين أن الاختلافات في نمط الاستبدال لحلقات البيرين و / أو الطبيعة الكيميائية للبدائل من التحكم في البنية الجزيئية. وهذا مناسب بشكل خاص لبعض التطبيقات ، مثل الخلايا الشمسية ، والخصائص البصرية غير الخطية (NLO). استخدمت النظرية دالة الكثافة (DFT) و نظرية دالة الكثافة المعتمدة على الزمن (TD-DFT) لدراسة البنيات الهندسية والخصائص الإلكترونية والبصرية لتسعة مشتقات جديدة من N1 و N1 و N3 و N3 و N6 و N6 و N8 و N8 -اوكتايس (٤-ميثوكسي فينيل) بيرين - ١،٣،٦،٨-رباعي امين (PYOMe).

درست هذه المركبات على الخلايا الشمسية البيروفيسكيتية و قمنا بتصميم مشتقات باستخدام نواة البيرين مع مجموعات ذات قدرات مختلفة للتبرع بالإلكترونات في الموضع بارا. تم استخدام DFT / M06 / 6-311G (d, p) و TDDFT / M06 / 6-31G (d) للتعرف على الخصائص الهندسية والإلكترونية والبصرية لهذه المشتقات في أشكالها المحايدة والكاتيونية والأنيونية كمواد ناقلة للفجوة (HTM). تم حساب مستويات الطاقة المدارية الحدودية وشكل توزيعها لجميع المشتقات ومقارنة في الأشكال المحايدة والأيونية. أشارت النتائج إلى أن المجموعات ذات القدرات المختلفة لإعطاء بالإلكترونات في إطار نواة-البيرين تؤدي إلى خصائص بصرية مختلفة. ووفقاً للحسابات ، فإن البدائل الأقوى للتبرع بالإلكترونات تززع استقرار الاوربتالات الجزيئية العليا الممتلئة و الاوربتالات الجزيئية الدنيا الغير ممتلئة بشكل ملحوظ ، في حين أن البدائل الأضعف للتبرع بالإلكترونات تعود الى استقرارها. كما تم حساب ومناقشة طاقة إعادة التنظيم ، وتقارب الإلكترون ، وإمكانية التأين. وأخيراً ، تم القاء الضوء على الحركية الذاتية ، شملت خصائص نقل

الشحنة الفجوات وتكاملات نقل الإلكترونات ، وتم حساب وتحليل الثغرات والحركات الداخلية للإلكترونات لثلاثة أجهزة مواد ناقلة للفجوات كأمتلة تمثيلية.

أوصت الدراسة, باستخدام الدالة LC-DFT / M06 ، نوضح علاقة الاستبدالات المانحة للإلكترونات في بنيات خاصة على ضبط البصريات اللاخطية (NLO) والخصائص البصرية لسلسلة من مشتقات نواة البيرين (PY) اريلامين و تم إجراء مقارنة بين النتائج التي تم الحصول عليها مع مركب بارا-نيتروانيلين (PNA) النموذجية. سمحت لنا البيانات التجريبية من PYOMe و PNA بالتحقق من صحة وظيفة نظرية دالة الكثافة التطبيقية بين الوظائف الستة التي تم اختبارها. تم فحص واصفات نقل الشحنة، مثل مسافة نقل الشحنة (D^{CT})، ومقدار الشحنة المحولة (q^{CT})، وتغير عزم ثنائي القطب (μ^{CT})، ومؤشرات أخرى (H و t), و ايضا دراسة ساعات β_{tot} في مستويين نموذجين. يكشف بحثنا أن استبدال هذه الأنظمة يؤدي إلى ساعة أكبر مقارنة بالنظام غير المستبدل. ومع ذلك ، فإن ساعاتها β_{tot} أصغر من ساعة pNA ، باستثناء البيرين التي تستبدل بمجموعات (phenoxy) الفينوكسي. بالإضافة الى ذلك, تشير نتائجنا أن المعاملات المختلفة من المجموعات المثالية (البصرية) المشاركة في مستويين تقريبيين تؤثر على خصائص NLO للأنظمة الخاضعة للدراسة إلى حد كبير.

DFT Investigation on Some Pyrene-Based Derivatives as Hole-Transporting Materials in Perovskite Solar Cells and as Nonlinear Optical Materials

**By
Nuha Abdulrahman Andijani**

**A thesis submitted for the requirements of the degree of Master of Science in Physical
Chemistry**

**Supervised By
Dr. Nuha Wazzan**

**FACULTY OF SCIENCE
KING ABDULAZIZ UNIVERSITY
JEDDAH – SAUDI ARABIA
1440H – 2019G**

ABSTRACT

Density Functional Theory (DFT) and Time-Dependent Functional Theory (TDDFT) have been used to investigate the geometrical structures, electronic, linear and nonlinear optical (NLO) properties of some newly designed derivatives of a pyrene-core compound, namely N1,N1,N3,N3,N6,N6,N8,N8-octakis(4-methoxyphenyl)pyrene-1,3,6,8-tetraamine (PYOMe). The novel designed derivatives are substituted with groups of different electron-donating ability, namely, N1,N1,N3,N3,N6,N6,N8,N8-octaphenylpyrene-1,3,6,8-tetraamine (PY), N1,N1,N3,N3,N6,N6,N8,N8-octakis(4-(dimethylamino)phenyl)pyrene-1,3,6,8-tetraamine (PYA3), N1,N1,N3,N3,N6,N6,N8,N8-octakis(4-(methylamino)phenyl)pyrene-1,3,6,8-tetraamine (PYA2), N1,N1,N3,N3,N6,N6,N8,N8-octakis(4-aminophenyl)pyrene-1,3,6,8-tetraamine (PYA1), N1,N1,N3,N3,N6,N6,N8,N8-octakis(4-ethoxyphenyl)pyrene-1,3,6,8-tetraamine (PYOEt), N1,N1,N3,N3,N6,N6,N8,N8-octakis(4-phenoxyphenyl)pyrene-1,3,6,8-tetraamine (PYOPh), 4,4',4'',4''',4''''',4''''''',4''''''''-(pyrene-1,3,6,8-tetrayltetrakis(azanetriyl))octaphenol (PYOH), N1,N1,N3,N3,N6,N6,N8,N8-octakis(4-ethylphenyl)pyrene-1,3,6,8-tetraamine (PYEt), and N1,N1,N3,N3,N6,N6,N8,N8-octa-p-tolylpyrene-1,3,6,8-tetraamine (PYMe)

The LC-DFT/M06/6-311G(d,p) and LC-TDDFT/M06/6-31G(d) were used to investigate the geometrical, electronic and optical properties of nine derivatives in their neutral, cationic and anionic forms. The frontier orbital energy levels and their distribution shapes were computed for all derivatives and compared in the neutral and ionic forms. The results indicated that groups with different electron-donating abilities in the PY-core framework lead to different optical

properties. According to the calculations, stronger electron-donating substituents remarkably destabilize the HOMO and LUMO, while weaker electron-donating substituents stabilize them. The reorganization energies, vertical and adiabatic electron affinities/ionization potentials were also calculated and discussed.

For the same series of investigated compounds (in addition to the parent unsubstituted molecule (PY), and using the same functional and basis sets, we elucidate the structure-property relationship for the effect of electron-donating substituents on tuning the NLO. Comparison between the obtained results and those of the prototypical NLO chromophore p-nitroaniline (pNA) were performed. Charge transfer descriptors were investigated. The trend observed for the total hyperpolarizability (β_{tot}) amplitudes was justified by the parameters in the two-level model for two crucial transitions of the investigated systems. Additionally, our results indicate that optimal combinations of the different (optical) parameters involved in two-level approximation affects the NLO properties of the systems under investigation.