

การศึกษาผลของหมู่แทนที่ต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อมอินทรีย์
ที่มีแนพทาไลน์และอะซูลีนเป็นองค์ประกอบโดยระเบียบวิธี TDDFT
พรทิพย์ ทองยั้ง^{a,*} ทวีนนท์ เชี่ยวชาญชำนาญกิจ^a สุภาวดี มนต์สถาพร^a อนาคตร์ สุขศรีเมือง^b
และ ยุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย^a

Substituent Effects on the Electronic Absorption Spectrum of Naphthalene- and
Azulene-based Organic Dyes: A TDDFT Study

Pornthip Tongying^{a,*}, Tawinan Cheiwchanchamnangij^a, Supawadee Monsathaporn^a,
Thanasat Sooksimuang^b and Yuthana Tantirungrotechai^a

^aศูนย์พลังงานทางเลือกและภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ถนนพระราม 6 กรุงเทพฯ 10400

^bศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ จังหวัดปทุมธานี 12120

^aCenter of Alternative Energy and Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Bangkok 10400, Thailand.

^bNational Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani 12120, Thailand.

*Corresponding author. E-mail address: tongying.p@gmail.com (P. Tongying)

Received 30 April 2007; accepted 3 January 2008

The results of this paper were presented in part at The Third Naresuan University Research Conference, Phitsanulok, Thailand during 28–29 September 2007

บทคัดย่อ

ผู้วิจัยได้ทำนายสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อมอินทรีย์สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง ที่โครงสร้างมีแนพทาไลน์และอะซูลีนเป็นองค์ประกอบ โดยการแทนที่ด้วยหมู่แทนที่ที่แตกต่างกัน ด้วยระเบียบวิธีทอมัส-เดวิดสันฟังก์ชันแนล (time-dependent density functional theory หรือ TDDFT) โดยใช้ระดับการคำนวณที่ B3LYP/6-31+G** ในสภาพสารละลายไดคลอโรมีเทน ที่จำลองผลของตัวทำละลายโดยใช้แบบจำลอง C-PCM เมื่อหมู่แทนที่ต่างกัน ค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด ($\lambda_{\max}$) เลื่อนตำแหน่งไปยังความยาวคลื่นได้ถึง 520 นาโนเมตร จากความยาวคลื่นเบื้องต้นของแนพทาไลน์ที่ 270 นาโนเมตร สีย้อมที่มีโครงสร้างแบบแนพทาไลน์มีความเหมาะสมมากกว่าแบบอะซูลีน จากการพิจารณา $\lambda_{\max}$ และระดับพลังงานของออร์บิทัลเปรียบเทียบกับระดับพลังงานของออร์บิทัล TiO_2 คำสำคัญ: สีย้อมอินทรีย์; สีย้อมอินทรีย์ที่มีแนพทาไลน์และอะซูลีนเป็นองค์ประกอบ; เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง; TDDFT

Abstract

Time-dependent density functional theory (TDDFT) was used to predict the electronic absorption spectrum of naphthalene- and azulene-based organic dyes for dye-sensitized solar cell application. The organic dyes were computed with the B3LYP hybrid functional and the 6-31+G** basis set in the dichloromethane solvent represented by the C-PCM continuum solvation model. Upon varying substituents of studied compounds, the wavelength for maximum absorption showed red shift up to 520 nm from the 270 nm of their parent compounds. From the value of $\lambda_{\max}$ and the matching of molecular orbitals with those of TiO_2 , the naphthalene-based dyes are more suitable than the azulene-based dyes for dye-sensitized solar cell application.

Keywords: Organic dyes; Naphthalene- and azulene-based organic dyes; Dye-sensitized solar cell; TDDFT

บทนำ

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง (Graetzel, 2003; Smestad & Graetzel, 1998) กำลังได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเซลล์ชนิดนี้มีการลงทุนเริ่มต้นที่ต่ำกว่า มีกระบวนการในการผลิตไม่ยุ่งยากซับซ้อน กระบวนการผลิตเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า และ หากผลิตในปริมาณมากแล้วจะมีต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่า

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอน เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงนี้มีหลักการทำงานโดยอาศัยกลไกทางปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีที่ใช้แสงเป็นตัวกระตุ้น โครงสร้างหลักของเซลล์ประกอบด้วยกระจกไฟฟ้าทำหน้าที่เป็นขั้วอิเล็กโทรดชั้นของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน (TiO_2) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ และสีย้อมไวแสง (dye) ซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญในการรับแสง สีย้อมที่พัฒนาอย่างมากและรู้จักกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงเป็นพลังงานไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ค่อนข้างสูง ได้แก่ กลุ่มสารประกอบเชิงซ้อนของรูทีเนียม-ไบไพริดีล (ruthenium-bipyridyl) (Nazeeruddin et al., 2005) แต่เนื่องจากสีย้อมชนิดนี้มีราคาแพงมากเนื่องจากเตรียมให้บริสุทธิ์ได้ยาก นักวิจัยหลายกลุ่มจึงให้ความสนใจสีย้อมอินทรีย์ซึ่งอาจเตรียมได้จากสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ ทำให้มีแนวโน้มที่จะมีราคาถูกกว่าสีย้อมกลุ่มรูทีเนียม-ไบไพริดีล รวมถึงอาจทำการออกแบบโมเลกุลให้มีโครงสร้างที่แตกต่างกัน เพื่อปรับปรุงให้มีคุณสมบัติในการดูดกลืนแสงตามต้องการได้ ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของงานวิจัยนี้

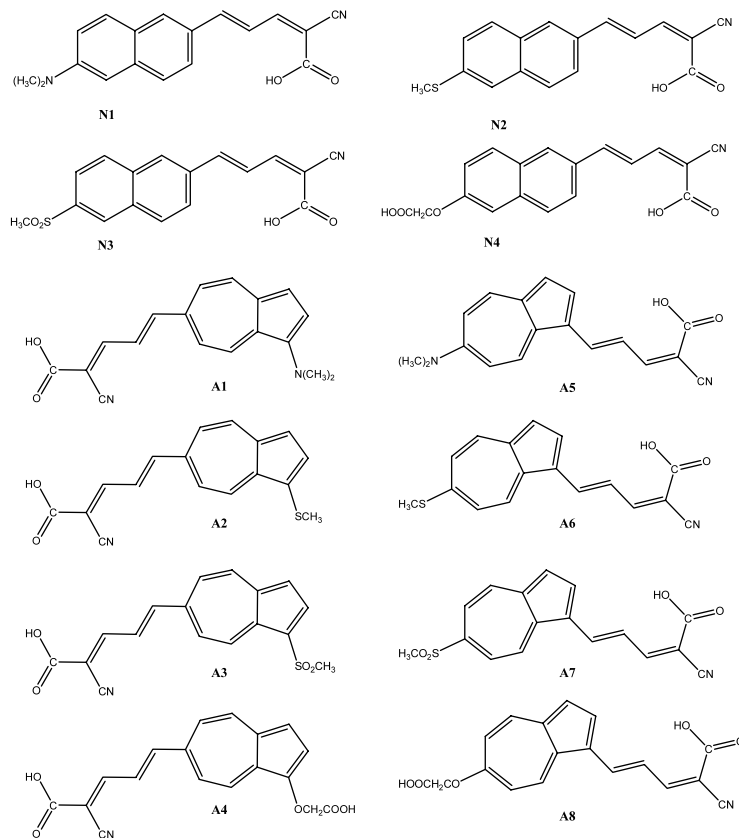
การพัฒนาสีย้อมอินทรีย์จากสารกลุ่มคูมาริน (coumarin) และ พอลิอิน (polyene) (Hara et al., 2001; Hara, Kurashige, Dan-oh et al., 2003; Hara, Kurashige, Ito et al., 2003) การปรับปรุงโครงสร้างมีผลให้ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานแสงไปเป็นพลังงานไฟฟ้า (IPCE) ของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าสูงถึง 7.7% แต่เนื่องจากสีย้อมอินทรีย์ส่วนใหญ่ดูดกลืนแสงได้ในช่วงคลื่นแสงตามองเห็น และมีลักษณะเป็นสเปกตรัมแคบมีพีคเดียว ทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์มีค่าต่ำ การพัฒนาสีย้อมอินทรีย์จึงมีความประสงค์ให้เกิดการดูดกลืนแสงอาทิตย์ได้ในช่วงกว้างครอบคลุมสเปกตรัมย่านตามองเห็นและย่านอินฟราเรดระยะใกล้ นอกจากนี้ควรคำนึงถึงความเหมาะสมของระดับพลังงานของออร์บิทัลของสีย้อม เช่น ระดับโมเลกุลาร์ออร์บิทัลชั้นบนสุดที่มีอิเล็กตรอนบรรจุเต็ม (highest occupied molecular orbital หรือ HOMO) โมเลกุลาร์ออร์บิทัลว่างชั้นล่างสุดที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุ (lowest unoccupied molecular orbital หรือ LUMO) และช่องว่างของระดับพลังงานทั้งสองเปรียบเทียบกับระดับพลังงานของออร์บิทัลสารกึ่งตัวนำ TiO_2 ซึ่งทำหน้าที่รับอิเล็กตรอนจากสีย้อมด้วย ในการศึกษาที่ผู้วิจัยได้ออกแบบสีย้อมอินทรีย์ที่มีแนพทาลินและอะซูลีนเป็นองค์ประกอบ โดยศึกษาผลของหมู่แทนที่ต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและระดับพลังงานของออร์บิทัลสีย้อมอินทรีย์ด้วยระเบียบวิธีเด้นซิตซ์ฟังก์ชันนัลและไฮม์ดีเพนเดนซ์เด้นซิตซ์ฟังก์ชันนัล เพื่อใช้เป็นแนวทางในการเลือกโมเลกุลที่จะสังเคราะห์ต่อไป

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

วิธีการศึกษา และรายละเอียดการคำนวณ

รูปที่ 1 แสดงสีย้อมอินทรีย์กลุ่มที่มีแนพทาลินและอะซูลีนเป็นองค์ประกอบที่นำมาศึกษา โดยการเติมหมู่แทนที่ไปบนตำแหน่งคาร์บอนที่ 2 และ 6 ของแนพทาลิน โดยแทนที่อะตอมไฮโดรเจนของคาร์บอนตำแหน่ง 2 ด้วย $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$ ซึ่งมีบทบาทเป็นหมู่รับอิเล็กตรอน สำหรับคาร์บอนตำแหน่ง 6 นั้นแทนที่อะตอมไฮโดรเจนด้วยหมู่แทนที่ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{SCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ และ $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ ซึ่งมีบทบาทเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน โดยเรียกสีย้อมกลุ่มแนพทาลินที่ได้ว่า N1, N2, N3 และ N4 ตามลำดับ เนื่องจากอะซูลีนเป็นระบบอะโรมาติกที่มี 10 ไพ (π) อิเล็กตรอนเช่นเดียวกับแนพทาลิน แต่อะซูลีนเป็นโมเลกุลที่มีขั้วเราจึงศึกษาผลที่เกิดจากหมู่แทนที่ในอะซูลีนเพื่อเปรียบเทียบกับสีย้อมกลุ่มแนพทาลิน โดยการเติมหมู่แทนที่ชนิดเดียวกันกับที่ใช้ในแนพทาลินในตำแหน่งคาร์บอนที่ 1 และ 6 โดยแทนที่ไฮโดรเจนของคาร์บอนตำแหน่ง 1 ด้วย $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$ และในคาร์บอนตำแหน่ง 6 ด้วย $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{SCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ และ $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ ให้ชื่อว่าสีย้อม A1, A2, A3 และ A4 ตามลำดับ เพื่อแยกความแตกต่างกับสีย้อมกลุ่มแนพทาลิน จากนั้นสลับตำแหน่งหมู่แทนที่ระหว่างตำแหน่ง 1 และ 6 ในสีย้อมอะซูลีน A1-A4 เกิดเป็นสีย้อมชนิดใหม่ที่เรียกว่า A5, A6, A7 และ A8 ตามลำดับ (รูปที่ 1) จากนั้นหาโครงสร้างที่เสถียรของสีย้อม โดยวิธี B3LYP/6-31G* และนำโครงสร้างที่ได้มาคำนวณหาสเปกตรัมดูดกลืนแสงด้วยระเบียบวิธีไฮม์ดีเพนเดนซ์เด้นซิตซ์ฟังก์ชันนัล เพื่อพิจารณาผลของหมู่แทนที่ต่อการดูดกลืนแสง และผลที่แตกต่างกันในกรณีองค์ประกอบหลักของสีย้อมเป็นโครงสร้างแนพทาลินและอะซูลีน เราพิจารณาผลตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนต่อสเปกตรัมโดยใช้แบบจำลองตัวทำละลาย C-PCM ในการศึกษาที่เราได้พิจารณาเปรียบเทียบความเหมาะสมของระดับพลังงานของออร์บิทัล เช่น HOMO

และ LUMO ของโมเลกุลสีย้อมอินทรีย์เปรียบเทียบกับ ระดับพลังงานของออร์บิทัล TiO_2 และวิเคราะห์หาสัดส่วนองค์ประกอบของโมเลกุลออร์บิทัลที่เกิดจากอะตอมมีคอรบิทัล ณ หมู่คาร์บอกซิลิก ($-\text{COOH}$) ซึ่งเป็นหมู่ที่ยึดสีย้อมไว้กับ TiO_2 และทำหน้าที่ถ่ายเทอิเล็กตรอนไปสู่ TiO_2 ทำให้สามารถทำนายได้ว่าสีย้อมอินทรีย์ที่พัฒนาขึ้นมาจะโครงสร้างใดควรมีคุณสมบัติเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นตัวรับแสงในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลสีย้อมอินทรีย์ที่มีแนพทาไลน์และอะซูลีนเป็นองค์ประกอบ

การคำนวณเด้นซิติฟังก์ชันนัลและโหมติเพนเด้นท์เด้นซิติฟังก์ชันนัลทั้งหมดใช้โปรแกรม Gaussian-98 (Frisch et al., 1998) จำลองสเปกตรัมการดูดกลืนแสงด้วยโปรแกรม SWizard (Gorelsky, 2001) โดยอาศัยข้อมูลจากการคำนวณโหมติเพนเด้นท์เด้นซิติฟังก์ชันนัล และใช้โปรแกรม Pymolyze (Tenderholt, 2007) เพื่อวิเคราะห์หาการกระจายของอิเล็กตรอนตามส่วนต่างๆ ของโมเลกุล หรือ สัดส่วนองค์ประกอบของอะตอมมีคอรบิทัลในโมเลกุลออร์บิทัล โดยใช้การวิเคราะห์ประชากรแบบ C-squared (SCPA) โดยแบ่งโมเลกุลออกเป็น 3 ส่วน คือ วงแหวนอะโรมาติก หมู่คาร์บอกซิลิก และ หมู่แทนที่ ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{SCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ และ $-\text{SO}_2\text{CH}_3$)

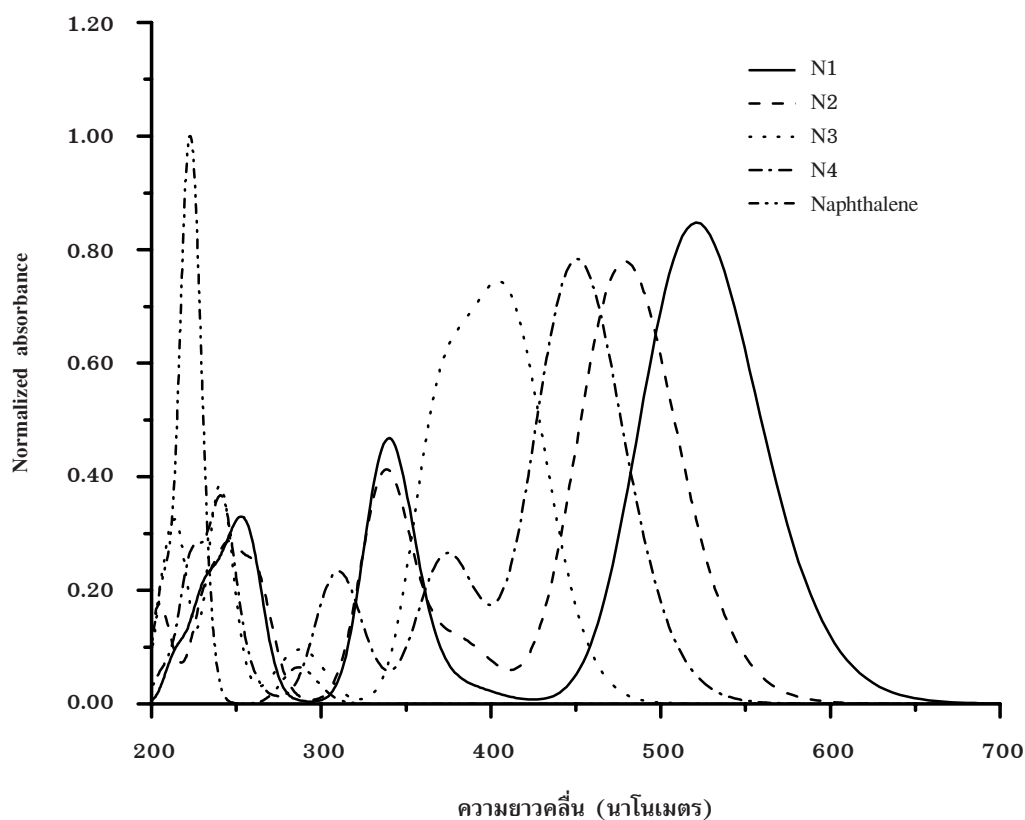
ผลการศึกษาและอภิปรายผลการศึกษา

กลุ่มที่มีแนพทาไลน์เป็นองค์ประกอบ

รูปที่ 2 แสดงการจำลองสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสีย้อมในสารละลายไดคลอโรมีเทน สีย้อมอินทรีย์ที่มีแนพทาไลน์เป็นองค์ประกอบดูดกลืนแสงในย่านรังสีเหนือม่วงและตามองเห็น สีย้อม N1, N2, N3 และ N4 ให้ค่าความยาวคลื่นที่การดูดกลืนแสงสูงที่สุด (λ_{max}) ในย่านตามองเห็นที่ 520, 478, 404 และ 450 นาโนเมตร ตามลำดับ ค่า λ_{max} ที่แตกต่างกันเนื่องมาจากหมู่แทนที่ที่ต่างกันโดยหมู่ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ เป็นหมู่ที่ทำให้เกิดการเลื่อนของค่า λ_{max} ไปยังค่าความยาวคลื่นที่สูงขึ้นมากที่สุด สเปกตรัมที่เกิดขึ้นนี้เนื่องมาจากการแทรนซิชันของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับการกระตุ้นจากโมเลกุลออร์บิทัลบรรจุเต็ม (occupied MO) ไปยังออร์บิทัลว่าง (unoccupied MO)

ตัวอย่างเช่น ค่า $\lambda_{\max}$ ของสีย้อม N1 เกิดจากการแทนที่ชั้นของอิเล็กตรอนจากระดับโมเลกุลาร์ออร์บิทัลบรรจุเต็มสูงสุด (HOMO) ไปยังระดับโมเลกุลาร์ออร์บิทัลว่างชั้นล่างสุด (LUMO) และสำหรับสีย้อมอื่นๆ สามารถอธิบายได้ในลักษณะเดียวกัน ดังแสดงในตารางที่ 1 ลักษณะสเปกตรัมของสารทั้ง 4 ชนิดนี้คล้ายคลึงกัน แต่มีการเลื่อนของค่า $\lambda_{\max}$ ไปยังค่าความยาวคลื่นที่ต่ำลงเมื่อแทนที่ด้วย $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{SCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ และ $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ ตามลำดับ เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแนพทาไลน์ พบว่า ให้ผลแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยค่า $\lambda_{\max}$ ของสีย้อมทุกตัวเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ยาวขึ้น

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลดังแสดงในตารางที่ 2 และลักษณะของโมเลกุลาร์ออร์บิทัลของสีย้อมดังแสดงในรูปที่ 3 พบว่า สีย้อมแต่ละชนิดมี LUMO ซึ่งประกอบด้วยออร์บิทัลจากหมู่คาร์บอกซิลิกประมาณ 10% เมื่อเทียบกับองค์ประกอบอื่นๆ แล้วมีค่าค่อนข้างสูง และมีสัดส่วนของออร์บิทัลจากหมู่แทนที่น้อยมาก และมี HOMO ซึ่งส่วนใหญ่เป็นออร์บิทัลจากวงแหวนอะโรมาติกและหมู่แทนที่เป็นหลัก ยกเว้นในสีย้อม N3 ที่ไม่มีองค์ประกอบจากส่วนของหมู่แทนที่ สังเกตว่ามีการเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนในหมู่คาร์บอกซิลิกอย่างมาก เมื่อเกิดการแทนที่ชั้นจาก HOMO ไปยัง LUMO ซึ่งเป็นการแทนที่ชั้นหลักที่สัมพันธ์กับ $\lambda_{\max}$ ในย่านแสงตามองเห็น จากการพิจารณาองค์ประกอบและรูปร่างของ HOMO และ LUMO พบว่า หมู่แทนที่ $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ ในสีย้อม N3 ไม่มีผลต่อสเปกตรัมที่คำนวณได้ และ ในสีย้อม N4 หมู่คาร์บอกซิลิกในหมู่แทนที่ไม่มีผลต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงเช่นกัน



รูปที่ 2 สเปกตรัมดูดกลืนแสงที่คำนวณโดยวิธี TDDFT/B3LYP/6-31+G** ของสีย้อม N1, N2, N3 และ N4 (โครงสร้างตามรูปที่ 1) ในสารละลายไดคลอโรมีเทนโดยเปรียบเทียบกับแนพทาไลน์

ตารางที่ 1 การแทนชั้นหลักที่สัมพันธ์กับค่า $\lambda_{\max}$ (โครงสร้างสารตามรูปที่ 1)

สารประกอบ	$\lambda_{\max}$ (นาโนเมตร)	การแทนชั้นหลัก*
N1	521.1	HOMO→LUMO (84%)
N2	478.9	HOMO→LUMO (86%)
N3	411.3	HOMO→LUMO (78%), HOMO-1→LUMO (8%)
N4	450.8	HOMO→LUMO (83%)
A1	465.4	HOMO-1→LUMO (55%), HOMO-2→LUMO (15%), HOMO→LUMO+1(15%), HOMO→LUMO+2(5%)
	424.4	HOMO-2→LUMO (75%), HOMO-1→LUMO (13%)
A2	439.7	HOMO-2→LUMO (47%), HOMO→LUMO+1(15%), HOMO-1→LUMO (32%)
A3	431.5	HOMO-1→LUMO (79%)
A4	444.8	HOMO-1→LUMO (56%), HOMO→LUMO+1(25%)
	437.3	HOMO→LUMO (69%), HOMO-1→LUMO (21%)
A5	477.6	HOMO→LUMO (73%)
A6	472.5	HOMO→LUMO (75%)
A7	466.7	HOMO→LUMO+1(74%)
A8	471.3	HOMO-2→LUMO (73%), HOMO→LUMO+1(5%)

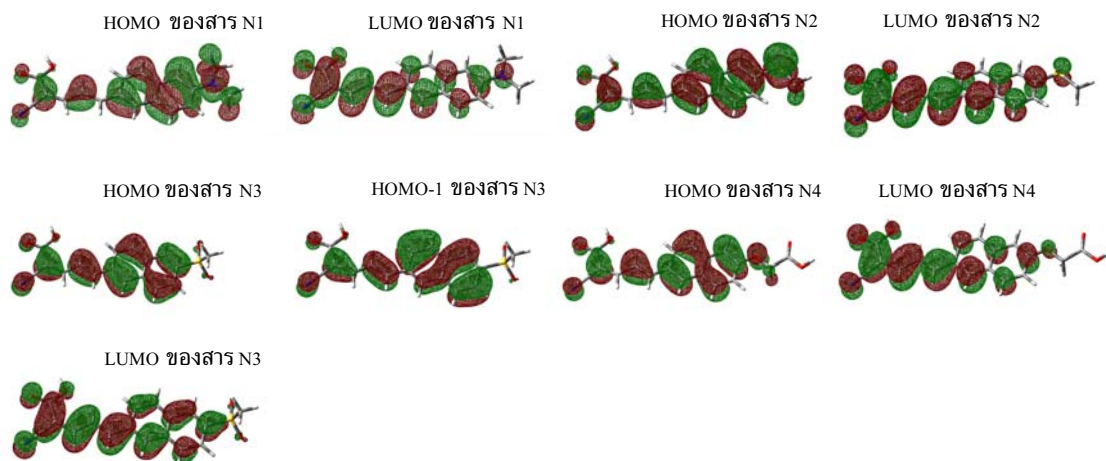
* แสดงสัดส่วนออร์บิทัลที่เกี่ยวข้องในการแทนชั้นหลักที่สัมพันธ์กับค่า $\lambda_{\max}$ ของสาร เช่น สารประกอบ N1 ที่ $\lambda_{\max}$ เท่ากับ 521.1 นาโนเมตร เกิดการแทนชั้นของออร์บิทัลจากระดับ HOMO ไปยังระดับ LUMO เป็นสัดส่วน 84% และเกิดจากการแทนชั้นแบบอื่นๆ เป็นสัดส่วน 16%

ตารางที่ 2 พลังงานของโมเลกุลารออร์บิทัลและองค์ประกอบของโมเลกุลารออร์บิทัลสี่ย้อมที่มีแนพทาไลน์และอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ (โครงสร้างสารตามรูปที่ 1)

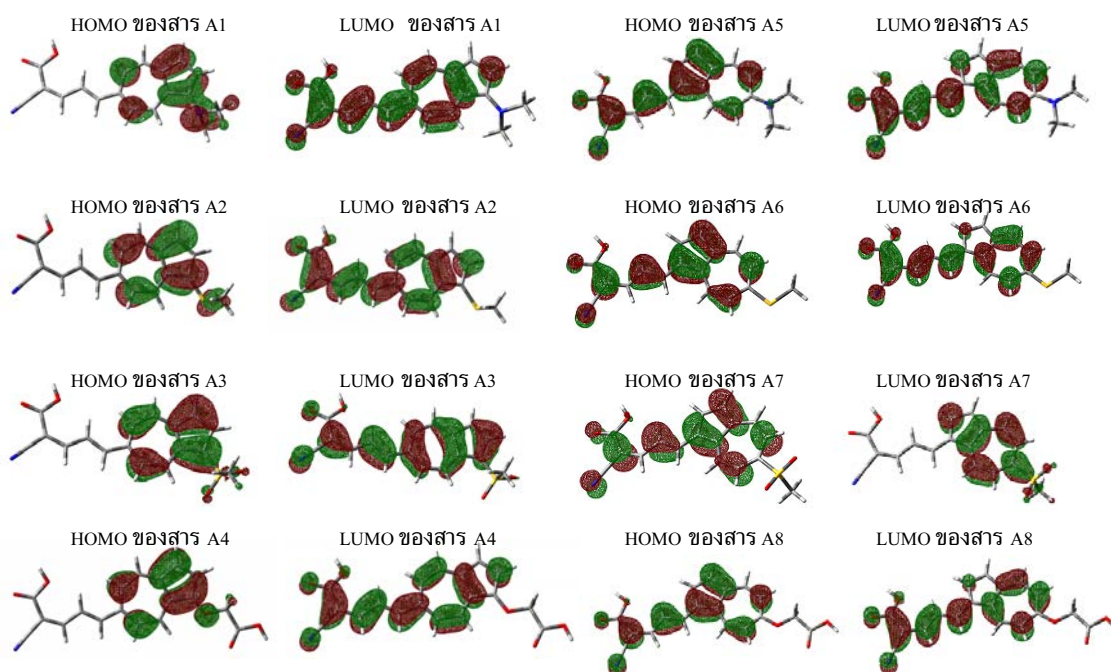
สารประกอบ/ ออร์บิทัล	ϵ (eV)	หมู่คาร์บอนิลิก (%)	วงแหวนอะโรมาติก (%)	หมู่แทนที่ (%)	ส่วนอื่น (%)
N1					
HOMO	-5.166	1.64	45.72	38.86	13.78
LUMO	-2.522	10.86	22.17	4.37	62.60
N2					
HOMO	-5.631	1.75	47.76	34.23	16.27
LUMO	-2.687	10.54	24.70	2.25	62.51
N3					
HOMO-1	-6.743	1.80	75.79	0.37	22.05
HOMO	-6.246	3.88	58.32	1.91	36.39
LUMO	-2.885	9.55	28.86	2.56	59.03
N4					
HOMO	-5.713	2.46	61.04	13.23	23.27
LUMO	-2.648	10.82	23.67	1.89	63.62

ตารางที่ 2 พลังงานของโมเลกุลารอรับิทัลและองค์ประกอบของโมเลกุลารอรับิทัลสี่เหลี่ยมที่มีแนพทาไลน์และอะซูลีนเป็นองค์ประกอบ (โครงสร้างสารตามรูปที่ 1)(ต่อ)

สารประกอบ/ ออรับิทัล	ϵ (eV)	หมู่คาร์บอนซิลิก (%)	วงแหวนอะโรมาติก (%)	หมู่แทนที่ (%)	ส่วนอื่น (%)
A1					
HOMO -1	-6.085	2.87	61.36	5.99	29.78
HOMO	-4.924	0.00	67.10	32.79	0.11
LUMO	-3.063	7.73	41.47	0.24	50.56
A2					
HOMO-2	-6.375	0.46	15.85	78.53	5.16
HOMO-1	-6.221	2.78	49.51	17.89	29.82
HOMO	-5.591	0.00	87.26	12.65	0.09
LUMO	-3.173	7.25	43.99	0.15	48.61
A3					
HOMO-1	-6.457	3.84	50.96	1.20	43.97
HOMO	-6.014	0.03	94.40	6.25	0.33
LUMO	-3.331	6.55	47.71	0.38	45.35
A4					
HOMO	-5.083	0.00	81.99	17.90	0.11
LUMO	-3.105	7.55	42.56	0.15	49.74
LUMO+1	-1.517	11.01	51.47	0.28	37.24
A5					
HOMO-1	-5.730	0.00	60.76	39.15	0.12
HOMO	-5.193	4.62	75.24	1.27	37.03
LUMO	-2.382	9.00	38.50	0.40	52.36
LUMO+1	-1.770	0.06	81.15	18.72	0.28
A6					
HOMO-1	-6.125	0.11	53.17	45.44	1.28
HOMO	-5.381	4.32	59.00	0.18	36.50
LUMO	-2.536	8.68	39.56	0.30	51.46
A7					
HOMO	-5.606	4.02	59.42	0.34	36.21
LUMO	-2.831	0.25	89.64	8.68	1.43
LUMO+1	-2.717	7.97	42.45	0.73	48.85
A8					
HOMO-1	-6.306	0.36	79.00	16.43	4.21
HOMO	-5.369	4.31	59.12	0.15	36.41
LUMO	-2.530	8.68	39.43	0.45	51.43

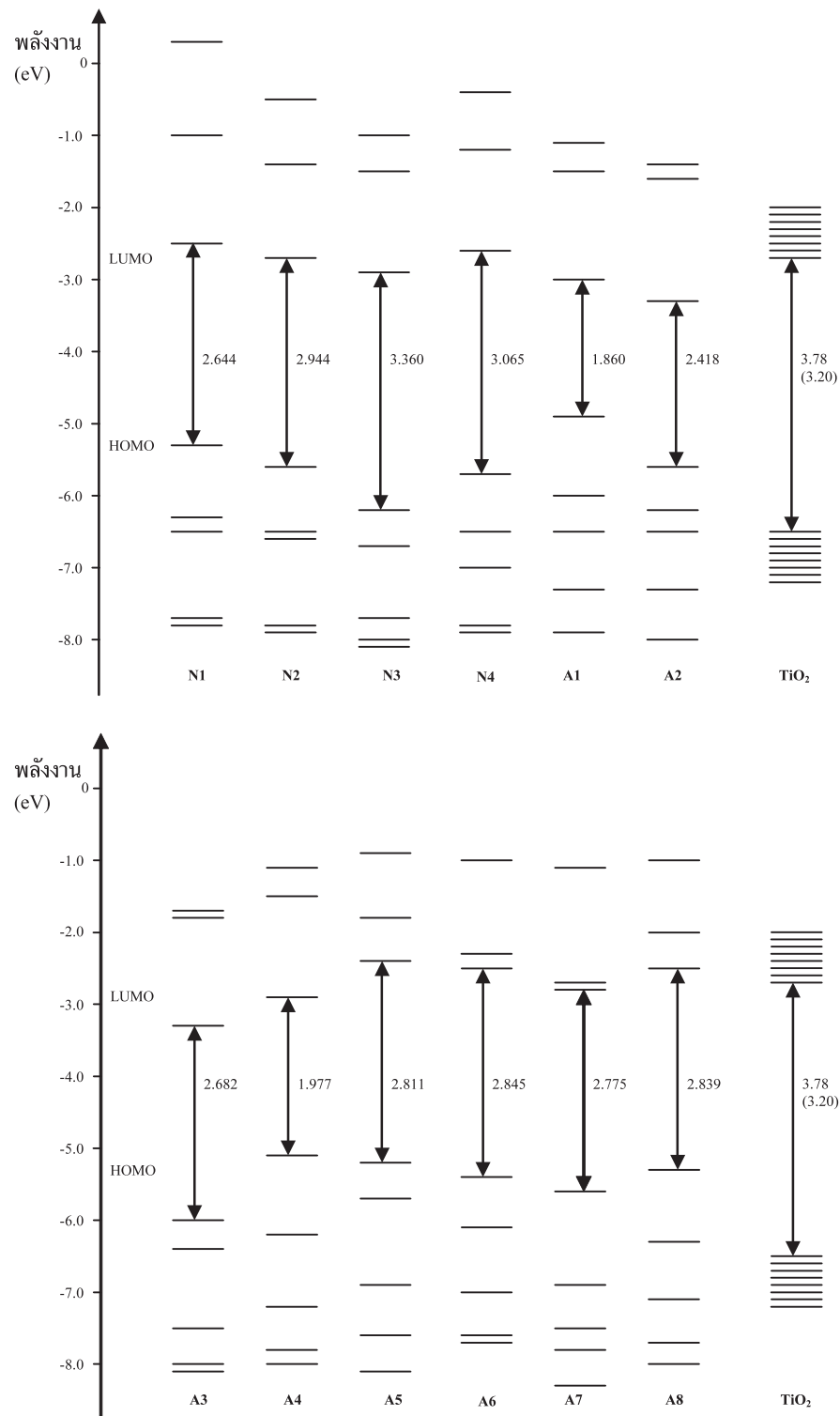


รูปที่ 3 HOMO และ LUMO ของสีย้อมที่มีแนพทาไลน์เป็นองค์ประกอบ (โครงสร้างสารตามรูปที่ 1) แสดงการกระจายของอิเล็กตรอนจากวงแหวนอะโรมาติกไปยังหมู่คาร์บอกซิลิกเมื่อเกิดการกระตุ้นด้วยแสง



รูปที่ 4 HOMO และ LUMO ของสีย้อมที่มีอะซูลีนเป็นองค์ประกอบ (โครงสร้างสารตามรูปที่ 1) แสดงการกระจายของอิเล็กตรอนจากวงแหวนอะโรมาติกไปยังหมู่คาร์บอกซิลิกเมื่อเกิดการกระตุ้นด้วยแสง

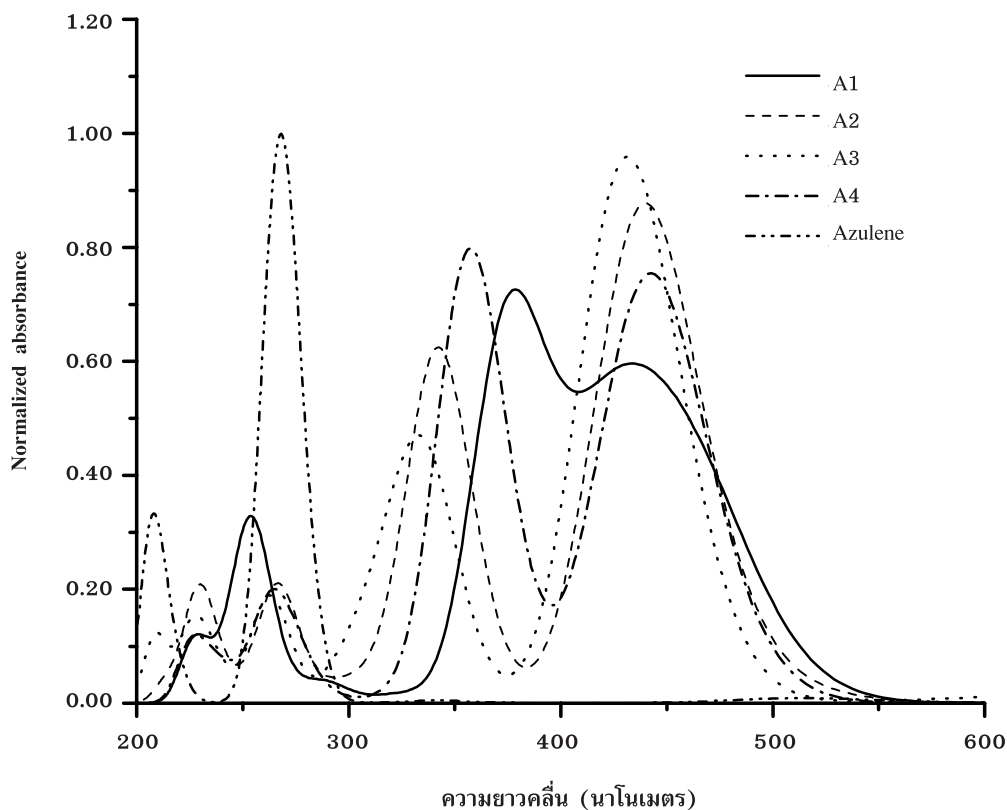
เนื่องจากสีย้อมถูกพัฒนาเพื่อใช้กับเซลล์แสงอาทิตย์ จึงวิเคราะห์ความเหมาะสมของระดับพลังงาน HOMO และ LUMO และค่าความแตกต่างของระดับพลังงานทั้งสอง ($E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) โดยเปรียบเทียบกับระดับพลังงานของออร์บิทัล TiO_2 (Mohammad et al., 2005) ดังแสดงในรูปที่ 5 หากพิจารณาจากการที่ออร์บิทัลว่างของสีย้อมต้องเชื่อมโยงกับแถบการนำของ TiO_2 สาร N1 ในกลุ่มนี้ควรเป็นสารที่มีศักยภาพเป็นสีย้อมอินทรีย์ที่เหมาะสม



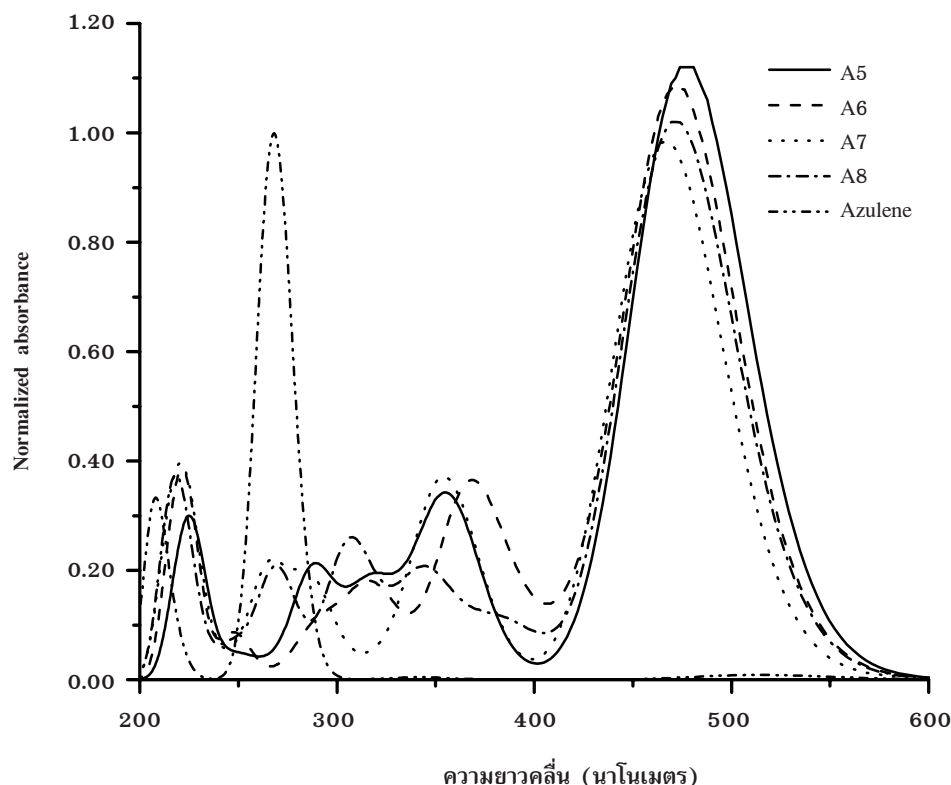
รูปที่ 5 ระดับพลังงานของออร์บิทัลสีย้อมอินทรีย์ (โครงสร้างสารตามรูปที่ 1) และ $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ คำนวณด้วยระเบียบวิธี B3LYP/6-31+G** เปรียบเทียบกับระดับพลังงานของออร์บิทัล TiO_2

กลุ่มที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบ

รูปที่ 6 และ 7 แสดงสเปกตรัมดูดกลืนแสงของสีย้อมที่มีอะลูมิเนียมเป็นองค์ประกอบในสารละลายไดคลอโรมีเทน ซึ่งมีค่าอยู่ในรังสีเหนือม่วงและตามองเห็น $\lambda_{\max}$ ของสีย้อม A1-A8 มีค่า 433, 440, 431, 443, 476, 472, 467 และ 472 นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของอะลูมิเนียม พบว่า สีย้อมทั้งหมดมีค่า $\lambda_{\max}$ เลื่อนมาทางความยาวคลื่นที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดจน แสดงถึงผลของหมู่แทนที่ต่อสเปกตรัมดูดกลืนแสง โดยสเปกตรัมเกิดขึ้นจากการแทรกซ้อนของอิเล็กตรอนเมื่อได้รับการกระตุ้นจากออร์บิทัลบรรจุเต็มไปยังออร์บิทัลว่าง ดังแสดงในตารางที่ 1 เมื่อพิจารณาสีย้อมกลุ่ม A1-A4 พบว่า มีค่า $\lambda_{\max}$ ใกล้เคียงกันมาก ส่วน $\lambda_{\max}$ ของสีย้อมกลุ่ม A5-A8 ก็มีค่าใกล้เคียงกันมากเช่นกัน ลักษณะสเปกตรัมดูดกลืนแสงในย่านตามองเห็นมีความแตกต่างกันเล็กน้อย ซึ่งบ่งชี้ว่า หมู่แทนที่ทั้ง 4 หมู่คือ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{SCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ และ $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ นี้ให้ผลต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในกรณีนี้ไม่แตกต่างกัน เมื่อนำสเปกตรัมของสีย้อมอะลูมิเนียมทั้งสองกลุ่มคือ A1-A4 กับ A5-A8 มาเปรียบเทียบกับกัน พบว่า สีย้อมในกลุ่มแรกทุกตัวมีค่า $\lambda_{\max}$ ต่ำกว่าในกลุ่มที่ 2 ประมาณ 30 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาองค์ประกอบและลักษณะของโมเลกุลออร์บิทัลดังแสดงในตารางที่ 2 และในรูปที่ 4 พบว่า LUMO ของสีย้อมทั้ง 2 กลุ่มนี้ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิลิกประมาณ 6.55-9.00% ยกเว้นในสีย้อม A7 มีประมาณ 0.25% สีย้อมกลุ่มนี้มีค่าองค์ประกอบของออร์บิทัลจากหมู่คาร์บอกซิลิกต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสีย้อมกลุ่มแนพทาลีน N1-N4 ส่วน HOMO ของสีย้อม A1-A4 ประกอบด้วยส่วนของวงแหวนอะโรมาติกและส่วนของหมู่แทนที่เป็นหลัก ขณะที่ HOMO ของสีย้อม A5-A8 ประกอบด้วยส่วนของวงแหวนอะโรมาติกและส่วนอื่นๆ เป็นหลัก แต่มีองค์ประกอบของออร์บิทัลจากหมู่แทนที่น้อยมาก ดังนั้น การวางหมู่แทนที่ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{SCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ และ $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ ในคาร์บอนตำแหน่ง 1 จึงไม่มีผลต่อสเปกตรัมการดูดกลืนแสงในสีย้อม A5-A8 ส่งผลให้สเปกตรัมที่ได้มีลักษณะไม่แตกต่างกัน



รูปที่ 6 สเปกตรัมดูดกลืนแสงที่คำนวณโดยวิธี TDDFT/B3LYP/6-31+G** ของสีย้อม A1, A2, A3 และ A4 (โครงสร้างสารตามรูปที่ 1) ในสารละลายไดคลอโรมีเทนโดยเปรียบเทียบกับอะลูมิเนียม



รูปที่ 7 สเปกตรัมดูดกลืนแสงที่คำนวณโดยวิธี TDDFT/B3LYP/6-31+G** ของสีย้อม A5, A6, A7 และ A8 (โครงสร้างสารตามรูปที่ 1) ในสารละลายไดคลอโรฟอร์มโดยเปรียบเทียบกับอะซูลีน

สรุปผลการศึกษา

การศึกษาผลของหมู่แทนที่ที่มีต่อสเปกตรัมดูดกลืนแสงของสีย้อมที่มีแนพทาซีนและอะซูลีนเป็นองค์ประกอบ พบว่า สีย้อมกลุ่มที่มีโครงสร้างแนพทาซีน หมู่แทนที่ $-N(CH_3)_2$ มีผลเพิ่มค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดจากของแนพทาซีนไปย่านแสงสีแดงมากที่สุด ทำให้สีย้อม N1 เหมาะสมต่อการใช้พัฒนาเป็นสีย้อมเมื่อพิจารณาจาก λ_{max} และระดับพลังงาน LUMO สอดคล้องกับแถบการนำของ TiO_2 โดยพบว่าหมู่แทนที่ $-SO_2CH_3$ ในสีย้อม N3 ไม่มีผลต่อสเปกตรัม สำหรับสีย้อม A5, A6, A7 และ A8 การเติมหมู่แทนที่ $-N(CH_3)_2$, $-SCH_3$, $-SO_2CH_3$ และ $-OCH_2COOH$ ที่คาร์บอนตำแหน่ง 1 ไม่มีผลต่อสเปกตรัมดูดกลืนแสงทำให้สเปกตรัมที่ได้มีลักษณะเหมือนกัน โดยสีย้อมกลุ่มอะซูลีน A1 และ A4 เป็นชนิดให้ค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดเลื่อนไปจากย่านแสงสีแดงมากที่สุด แต่มีระดับพลังงานไม่สอดคล้องตึงกับแถบการนำของ TiO_2 ทำให้ไม่เหมาะสมในการใช้เป็นสีย้อมสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) สถาบันพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) และศูนย์นวัตกรรมทางเคมี: โครงการพัฒนานักศึกษาด้านเคมีและการวิจัยทางเคมี (PERCH-CIC) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา กระทรวงศึกษาธิการ

เอกสารอ้างอิง

- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., et al. (1998). *Gaussian 98*, Pittsburgh PA.: Revision A.6. Gaussian, Inc.
- Gorelsky, S. I. (2001). Swizard program, version 4.2. Retrieved January 15, 2007, from <http://www.sg-chem.net/swizard>
- Graetzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cell. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4, 145-153.
- Hara, K., Sayama, K., Arakawa, H., Ohga, Y., Shinpo, A., & Suga, S. (2001). A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6%. *Chemical Communications*, 6, 569-570.
- Hara, K., Kurashige, M., Dan-oh, Y., Kasada, C., Shinpo, A., Suga, S., et al. (2003). Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cell. *New Journal of Chemistry*, 27, 783-785.
- Hara, K., Kurashige, M., Ito, S., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K., et al. (2003). Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 2, 252-253.
- Nazeeruddin, MD. K., Klein, C., Liska, P., & Grätzel, M. (2005). Synthesis of novel ruthenium sensitizers and their application in dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1460-1467.
- Smestad, G. P., & Graetzel, M. (1998). Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter. *Journal of Chemical Education*, 75, 752-756.
- Tenderholt, A. L. (2007). Pymolyze, version 2.0. Retrieved January 15, 2007, from http://freshmeat.net/projects/pymolyze/?branch_id=62742&release_id=246118