

УДК 544.225.22; 547.792.3; 546.24

Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; Фізер М.М., к.х.н., доц.; Сливка М.В., к.х.н., доц.

ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЕКСАБРОМОТЕЛУРАТУ 3-МЕТИЛТІО-4- ФЕНІЛ-5-ФЕНІЛАМІНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ІЮ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46. e-mail: vasylysidey@hotmail.com

Енергетичні й екологічні виклики останніх десятиріч стимулюють пошук і розробку нових функціональних матеріалів, які проявляють високу ефективність у перетворенні сонячної енергії і при цьому не містять високотоксичних елементів. У цьому відношенні, одним з найбільш перспективних напрямків наукового розвитку вважається синтез та дослідження нових гібридних органічно-неорганічних сполук, що належать до сімейства перовскіту і його структурних похідних [1, 2]. З огляду на вищесказане, головним об'єктом цієї нашої роботи є властивості гібридних похідних перовскіту.

У літературі повідомляється, що дефектні перовскітні похідні на основі гексайодотелурат-аніону та неорганічних катіонів проявляють фотоелектричні властивості [3]. Спектральні дослідження гексабромотелуратів деяких гетероциклічних органічних основ виявили напівпровідникові властивості у такого роду сполук [4]. Враховуючи наш попередній досвід у синтезі гексабромотелурату 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазол-1-ію **A** [5] (на рис. 1 показано елементарну комірку кристалічної структури цієї сполуки), було вирішено провести теоретичне дослідження основних фотоелектричних властивостей **A** та оцінити ймовірний вплив органічного катіону на фотоабсорбційні та напівпровідникові властивості органічного гексабромотелурату. Результати цього дослідження можуть стати надійним науковим підґрунтям для розробки алгоритмів молекулярного дизайну гібридних органічно-неорганічних перовскітів.

В якості модельного об'єкту, було використано елементарну комірку сполуки **A** (172 атоми), яку згенерували зі структурного cif-файлу, який є у вільному доступі в базі

Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC deposit number 1531935). Положення атомів гідрогену попередньо оптимізували напівемпіричним методом PM7 [6] за допомогою програми MORAC2016 [7]. Потім, у програмі CP2K [8], проводили розрахунки повної енергії, молекулярних орбіталей, енергетичних станів та спектрів поглинання за допомогою теорії DFT з використанням PBE функціоналу [9]. Вибір застосованих методів розрахунку обґрунтований нашими попередніми дослідженнями [10, 11]. В якості базисних наборів використано дубль-дзета базис DZVP-MOLOPT-SR-GTH для всіх елементів, окрім Вг та Те, для яких використано трипл-дзета базис TZVP-MOLOPT-SR-GTH [12]. Для всіх атомів використано псевдопотенціал GTH-PBE [13]. Для дослідження фотоабсорбційних властивостей розраховувались перші 80 збуджених станів. Для візуалізації використано програми VMD [14] та Gabedit [15].

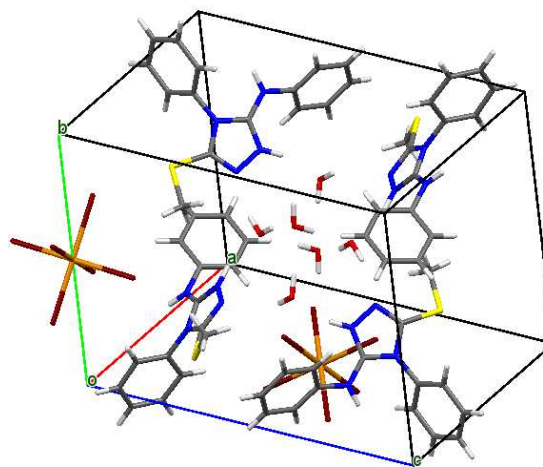


Рис. 1. Елементарна комірка **A**.

У табл. 1 представлено основні характеристики збуджених станів, які обумовлені фотопоглинанням у видимій області спектру (> 400 нм). Збуджені стани, які характеризуються найінтенсивнішим поглинанням виділені жирним шрифтом. Насамперед, потрібно виділити, що перший збуджений стан (2.78 eV) характеризується

малою інтенсивністю. Також легко помітити, що збуджені стани, основний вклад в які роблять переходи між двома орбіталями (стан 3, 5, 8) характеризуються близькими до нуля інтенсивностями. Натомість, збуджений стан 15 (3.08 eV) характеризується найвищою інтенсивністю і складається із великої кількості електронних переходів.

Таблиця 1. Розраховані збуджені стани сполуки **A**, які обумовлені поглинанням у видимій області спектру

Номер збудженого стану	Енергія поглинання, eV	Довжина хвилі, нм	Інтенсивність, ат.од. $\times 100$	Основний вклад електронних переходів (у %). Н – вища зайнята молекулярна орбіталь (ВЗМО), L – нижча вакантна молекулярна орбіталь (НВМО)
1	2.78	445.7	0.073	H \rightarrow L (54), H-1 \rightarrow L (36), H-2 \rightarrow L (10)
2	2.82	440.2	0.162	H-2 \rightarrow L (41) H-1 \rightarrow L (40) H-2 \rightarrow L (19)
3	2.86	433.3	0.000	H-3 \rightarrow L (100)
4	2.90	427.5	0.032	H-4 \rightarrow L (80), H-2 \rightarrow L (9), H-1 \rightarrow L (6), H \rightarrow L (5)
5	2.91	426.7	0.001	H-5 \rightarrow L (100)
6	2.92	424.3	0.209	H-1 \rightarrow L+1 (59), H \rightarrow L+1 (33)
7	2.96	418.6	0.083	H-2 \rightarrow L+1 (60), H \rightarrow L+1 (22), H-1 \rightarrow L+1 (18)
8	2.99	414.2	0.000	H-3 \rightarrow L+1 (100)
9	3.01	412.3	0.025	H-6 \rightarrow L (94), H-2 \rightarrow L (6)
10	3.03	408.9	0.119	H-4 \rightarrow L+1 (52), H \rightarrow L+1 (11), H-2 \rightarrow L+1 (9), H-1 \rightarrow L+1 (7), H-6 \rightarrow L+1 (6)
11	3.04	408.3	0.009	H-5 \rightarrow L+1 (95), H \rightarrow L+1 (5)
12	3.06	405.6	0.285	H-7 \rightarrow L (47), H-1 \rightarrow L+2 (14), H-2 \rightarrow L (6), H-8 \rightarrow L (5), H \rightarrow L+2 (5)
13	3.06	405.0	0.123	H-1 \rightarrow L+2 (33), H-7 \rightarrow L (13), H-2 \rightarrow L+2 (10), H \rightarrow L+2 (9), H-8 \rightarrow L (8), H-1 \rightarrow L+4 (7), H \rightarrow L+4 (7)
14	3.08	402.8	0.226	H-8 \rightarrow L (42), H-1 \rightarrow L+2 (9), H-2 \rightarrow L (7), H-2 \rightarrow L+2 (6)
15	3.08	402.2	1.169	H \rightarrow L+2 (24), H-1 \rightarrow L+4 (12), H \rightarrow L+4 (11), H-2 \rightarrow L+4 (8), H-8 \rightarrow L (7), H-1 \rightarrow L+2 (6), H-1 \rightarrow L+3 (6), H-2 \rightarrow L+2 (5)
16	3.10	399.9	0.168	H-2 \rightarrow L+2 (29), H \rightarrow L+4 (17), H \rightarrow L+3 (10), H-9 \rightarrow L (8), H-2 \rightarrow L (5), H-8 \rightarrow L (5)

Для кращого розуміння описаних електронних переходів, проведено візуалізацію молекулярних орбіталей, які роблять найбільший вклад у збуджені стани із найбільшою інтенсивністю поглинання (рис. 2). Це, у першу чергу, заповнені молекулярні орбіталі ВЗМО (НОМО), ВЗМО-1, ВЗМО-2, ВЗМО-4, ВЗМО-7, ВЗМО-8, та вакантні молекулярні орбіталі НВМО, НВМО+1, НВМО+2, НВМО+3 та НВМО+4. Відмітимо, що майже у всіх випадках ізоповерхня (isovalue = 0.03 ат.од.) представлених молекулярних орбіталей

локалізована на гексабромотелурат-аніоні, що пояснює фотоабсорбційні властивості виключно наявністю іону $[\text{TeBr}_6]^{2-}$. Однак, у випадку ВЗМО-8 (НОМО-8) значний вклад у молекулярну орбіталь робить електронно-донорний (нуклеофільний) [16] аміно-триазольний фрагмент. У свою чергу, ВЗМО-8 робить суттєвий вклад у збуджені стани 12-16; і цей факт свідчить, що шляхом зміни будови органічного катіону у гексабромотелуратній солі, можна корегувати фотоабсорбційні властивості гібридних $[\text{TeBr}_6]$ -вмісних матеріалів.

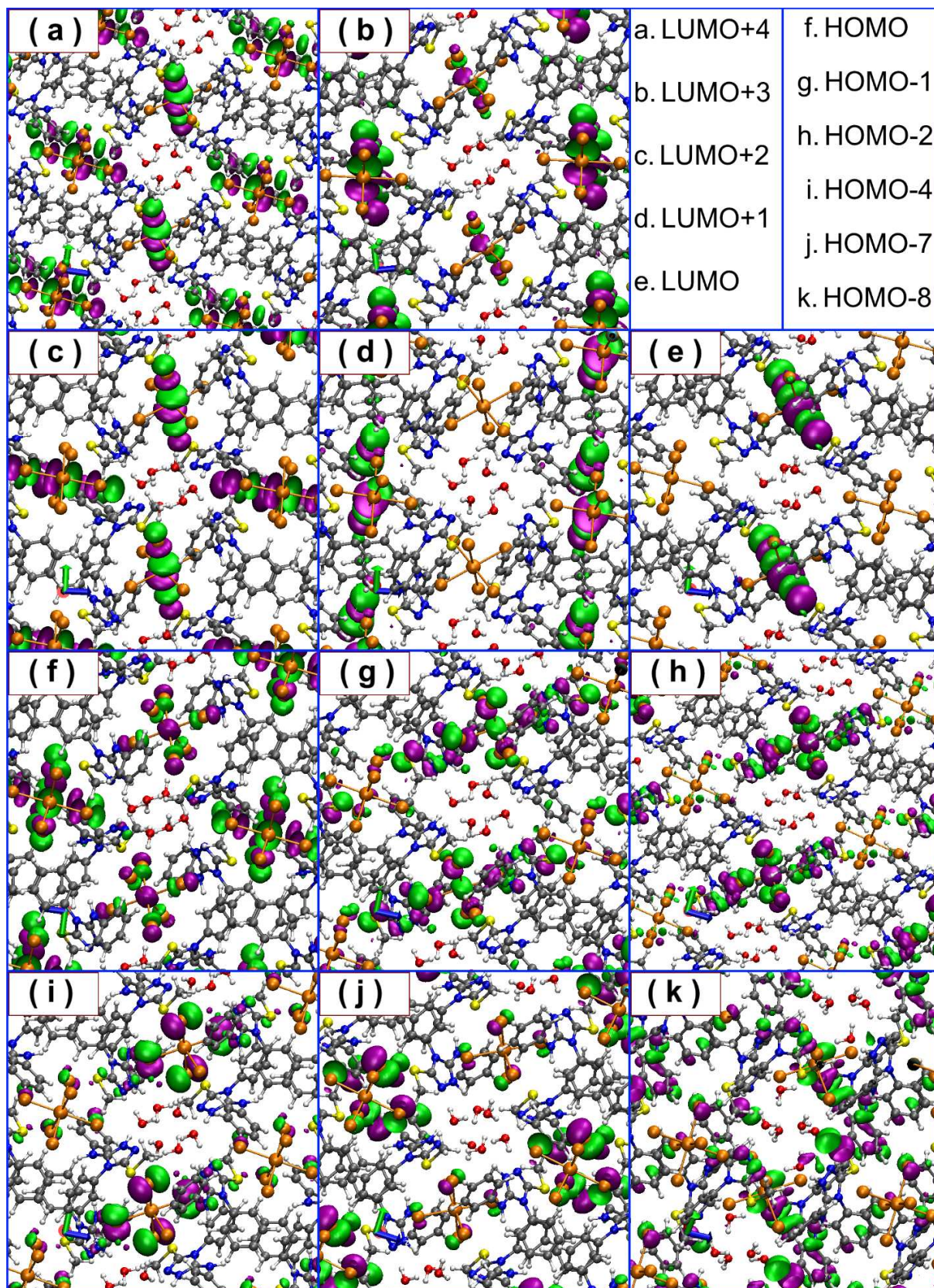


Рис. 2. Молекулярні орбіталі, які роблять основний вклад у найбільш «інтенсивні» збуджені стани А.

Загальний змодельований спектр світлопоглинання твердого зразку **A** представлено на рис. 3. Інтенсивний пік у видимій області при 402 нм відповідає збудженому стану 15 (3.08 eV).

Енергетичний спектр валентних зон солі **A** (рис. 4) складається з 274 енергетичних рівнів, що згруповані в чотири підзони: найнижча зв'язка зайнятих зон в інтервалі $-23.2 \div -23.0$ eV сформована атомами карбону та нітрогену; друга зв'язка в інтервалі від -21.1 до -18.8 eV відповідає молекулам води, C та N атомам; третя зона (від -17.1 до -15.6 eV) обумовлена елементами $C > N > H > S$; четверта зона,

найширша, в діапазоні від -15.1 до 0 eV відповідає енергетичним рівням, вклад в які вносять всі наявні типи атомів. Найбільший вклад в крайні енергетичні рівні цієї частини спектру роблять атоми брому, у меншій мірі – C, N, S (аміно-триазол-тіольний фрагмент), а також атом телуру. Ширина забороненої зони (bandgap) складає 2.78 eV, що є доволі типовим для аналогічних органічних гексабромотелуратів із напівпровідниковими властивостями [4]. Як особливість незаповнених зон, слід відмітити наявність відокремленої групи із восьми енергетичних рівнів у діапазоні $2.7 \div 3.3$ eV, які обумовлені атомами Br та Te гексабромотелурат-аніону.

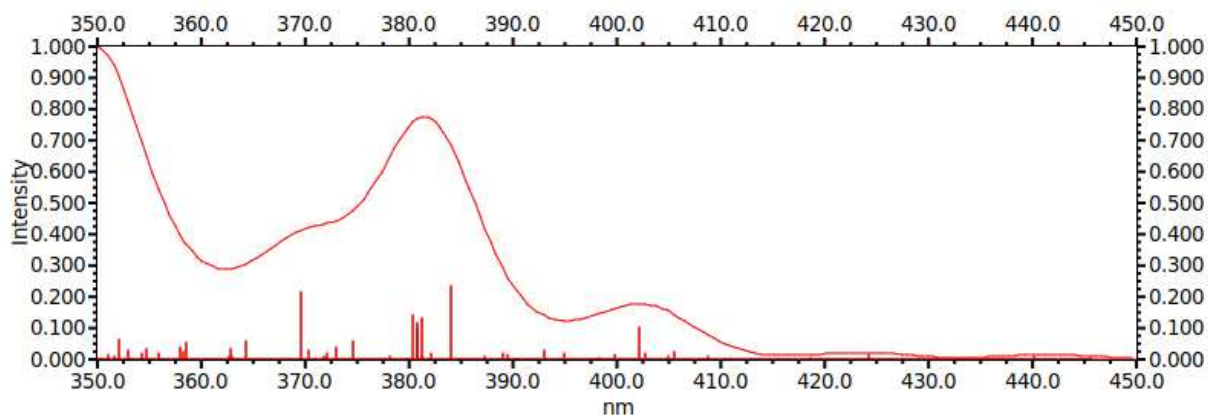


Рис. 3. Розрахований спектр поглинання.

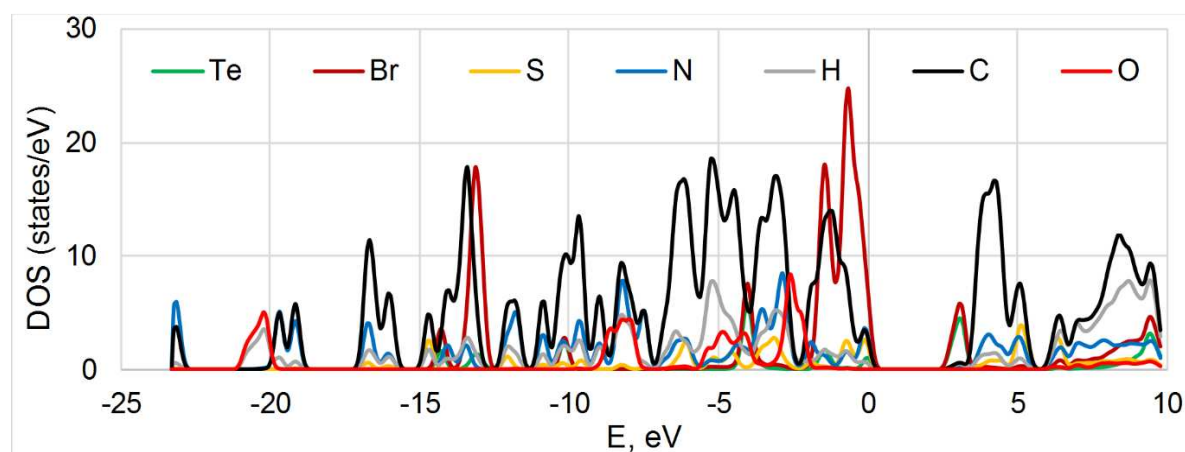


Рис. 4. Локальні парціальні густини станів кристалу **A**.

Висновки

Теоретичні розрахунки, а саме спектр світлопоглинання, молекулярні орбіталі та відповідні електронні переходи, а також

енергетичний спектр валентних зон гексабромотелурату 3-метилтіо-4-феніл-5-феніламіно-1,2,4-триазол-1-ію засвідчили, що світлопоглинання у видимій області спектру, а отже й фотоелектричні властивості

досліджуваної сполуки, обумовлені аніоном $[\text{TeBr}_6]^{2-}$. У той же час, інтенсивний пік поглинання при 403 нм значною мірою обумовлений молекулярною орбітальною, локалізованою на триазольному циклі, що дозволяє корегувати фотоабсорбційні властивості аналогічних гібридних матеріалів шляхом зміни складу й будови органічного катіону. Розрахована ширина забороненої зони складає типове для напівпровідникових органічних гексабромотелуратів величину в 2.78 еВ, що загалом підтверджує наукову обґрунтованість обраних і застосованих у цій роботі методів розрахунку в рамках теорії DFT.

Список використаних джерел

1. Saporov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
2. Li W., Wang Z., Deschler F., Gao S., Friend R.H., Cheetham A.K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites. *Nat Rev Mater.* 2017, 2, 16099(1–18). Doi: 10.1038/natrevmats.2016.99.
3. Cai Y., Xie W., Ding H., Chen Y., Thirumal K., Wong L.H., Mathews N., Mhaisalkar S.G., Sherburne M., Asta M. Computational study of halide perovskite-derived A_2BX_6 inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability. *Chem. Mater.* 2017, 29, 7740–7749. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02013.
4. Smaoui S., Kabadou A., Van Der Lee A., Ben Salah A., Abdelmouleh M. Synthesis, spectroscopic, structural and thermal characterizations of $[(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_4)_2\text{TeBr}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. *J. Saudi Chem. Soc.* 2018, 22(2), 155–164. Doi: 10.1016/j.jscs.2016.02.002.
5. Fizer M., Slivka M., Mariychuk R., Baumer V., Lendel V., 3-Methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazole hexabromotellurate: X-ray and computational study. *J. Mol. Struct.* 2018, 1161, 226–236. Doi: 10.1016/j.molstruc.2018.02.054.
6. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.* 2013, 19, 1–32. Doi: 10.1007/s00894-012-1667-x.
7. MOPAC2016, Version: 16.175W, James J.P. Stewart. <http://openmopac.net>.
8. Hutter J., Iannuzzi M., Schiffmann F., VandeVondele J. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2014, 4 (1), 15–25. Doi: 10.1002/wcms.1159.
9. Ernzerhof M., Scuseria G.E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 5029–5036. Doi: 10.1063/1.478401.
10. Fizer M., Fizer O., Sidey V., Mariychuk R., Studenyak Y. Experimental and theoretical study on cetylpyridinium dipicrylamide – a promising ion-exchanger for cetylpyridinium selective electrodes. *J. Mol. Struct.* 2019, 1187, 77–85. Doi: 10.1016/j.molstruc.2019.03.067.
11. Fedyshyn O., Bazel' Ya., Fizer M., Sidey V., Imrich J., Vilkova M., Barabash O., Ostapiuk Yu., Tymoshuk O. Spectroscopic and computational study of a new thiazolylazonaphthol dye 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalen-2-ol. *J. Mol. Liquids.* 2020, 304, 112713(1–13). Doi: 10.1016/j.molliq.2020.112713.
12. VandeVondele J., Hutter J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *J. Chem. Phys.* 2007, 127(11), 114105(1–9). Doi: 10.1063/1.2770708.
13. Krack M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theor. Chem. Acc.* 2005, 114, 145–152. Doi: 10.1007/s00214-005-0655-y.
14. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* 1996, 14, 33–38. Doi: 10.1016/0263-7855(96)00018-5.
15. Allouche A.R. Gabedit – A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.* 2011, 32, 174–182. Doi: 10.1002/jcc.21600.
16. Fizer M., Slivka M., Rusanov E., Turov A., Lendel V. [1,3]Thiazolo[2',3':3,4][1,2,4] triazolo[1,5-a]pyrimidines – a new heterocyclic system accessed via bromocyclization. *J. Heterocyclic Chem.* 2015, 52, 949–952. Doi: 10.1002/jhet.2073.

Стаття надійшла до редакції: 06.02.2020.

THEORETICAL INVESTIGATION OF PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF 3-METHYLTHIO-4-PHENYL-5-PHENYLAMINO-1,2,4-TRIAZOLE HEXABROMOTELLURATE

Sidey V.I., Fizer M.M., Slivka M.V.

Uzhhorod National University, Pidgirna Street 46, Uzhgorod, 88000, Ukraine.

e-mail: vasylsidey@hotmail.com

This work is devoted to the theoretical study of photoelectric and semiconductor properties of 3-methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazole hexabromotellurate, a compounds chemically and structurally related to the halide perovskite derivatives. The energy and environmental problems of the past decades have stipulated the active search and development of new functional materials with high efficiency of solar energy conversion, which do not contain highly toxic elements and thus do not endanger environment. In this regard, one of the most promising areas of systematic research is the synthesis and study of new hybrid organic-inorganic compounds belonging to the family of perovskite and its structural derivatives. As it has been earlier reported in the literature that some halide perovskite derivatives exhibit photoelectric and semiconducting properties, and given the previous experience in the laboratory synthesis of 3-methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazole hexabromotellurate, a series of theoretical quantum chemical calculations have been carried out to determine the principal photoelectric properties of this compound and to evaluate the possible influence of the organic cation of the compound on its photoabsorption and semiconducting properties.

The positions of the hydrogen atoms were previously optimized by the semi-empirical PM7 method; the calculations of the total energy, molecular orbitals, energy states, and absorption spectra were performed within the framework of the DFT theory by using the PBE functional. The DZVP-MOLOPT-SR-GTH double-zeta basis was used for all elements as the basis set except Br and Te for which the TZVP-MOLOPT-SR-GTH triple-zeta basis was used. The GTH-PBE pseudopotential was used for all atoms. For the study of photoabsorption properties, the first 80 excited states were calculated.

The obtained results have shown a fundamental possibility to correct the photoabsorption properties of hybrid [TeBr₆]-containing materials by changing the structure of the organic cation in the hexabromotellurate salt. The bandgap is calculated to be 2.78 eV, which is typical for similar organic hexabromotellurates with semiconducting properties, and this fact confirms the scientific validity of the calculation methods chosen and applied in the present work.

The results of the study can serve as a reliable scientific basis for the development of molecular design algorithms for chemically related hybrid organic-inorganic perovskites and their derivatives.

Keywords: hybrid perovskites; DFT; semiconductors; photoelectric materials.

References

1. Saparov B., Mitzi D.B. Organic-Inorganic Perovskites: Structural Versatility for Functional Materials Design. *Chem. Rev.* 2016, 116(7), 4558–4596. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00715.
2. Li W., Wang Z., Deschler F., Gao S., Friend R.H., Cheetham A.K. Chemically diverse and multifunctional hybrid organic-inorganic perovskites. *Nat Rev Mater.* 2017, 2, 16099(1–18). Doi: 10.1038/natrevmats.2016.99.
3. Cai Y., Xie W., Ding H., Chen Y., Thirumal K., Wong L.H., Mathews N., Mhaisalkar S.G., Sherburne M., Asta M. Computational study of halide perovskite-derived A₂BX₆ inorganic compounds: chemical trends in electronic structure and structural stability. *Chem. Mater.* 2017, 29, 7740–7749. Doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02013.
4. Smaoui S., Kabadou A., Van Der Lee A., Ben Salah A., Abdelmouleh M. Synthesis, spectroscopic, structural and thermal characterizations of [(C₇H₆NO₄)₂TeBr₆·4H₂O]. *J. Saudi Chem. Soc.* 2018, 22(2), 155–164. Doi: 10.1016/j.jscs.2016.02.002.
5. Fizer M., Slivka M., Mariychuk R., Baumer V., Lendel V., 3-Methylthio-4-phenyl-5-phenylamino-1,2,4-triazole hexabromotellurate: X-ray and computational study. *J. Mol. Struct.* 2018, 1161, 226–236. Doi: 10.1016/j.molstruc.2018.02.054.

6. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J. Mol. Model.* 2013, 19, 1–32. Doi: 10.1007/s00894-012-1667-x.
7. MOPAC2016, Version: 16.175W, James J.P. Stewart. <http://openmopac.net>.
8. Hutter J., Iannuzzi M., Schiffmann F., VandeVondele J. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems. *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2014, 4 (1), 15–25. Doi: 10.1002/wcms.1159.
9. Ernzerhof M., Scuseria G.E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 5029–5036. Doi: 10.1063/1.478401.
10. Fizer M., Fizer O., Sidey V., Mariychuk R., Studenyak Y. Experimental and theoretical study on cetylpyridinium dipicrylamide – a promising ion-exchanger for cetylpyridinium selective electrodes. *J. Mol. Struct.* 2019, 1187, 77–85. Doi: 10.1016/j.molstruc.2019.03.067.
11. Fedyshyn O., Bazel' Ya., Fizer M., Sidey V., Imrich J., Vilkova M., Barabash O., Ostapiuk Yu., Tymoshuk O. Spectroscopic and computational study of a new thiazolylazonaphthol dye 1-[(5-(3-nitrobenzyl)-1,3-thiazol-2-yl)diazonyl]naphthalen-2-ol. *J. Mol. Liquids.* 2020, 304, 112713(1–13). Doi: 10.1016/j.molliq.2020.112713.
12. VandeVondele J., Hutter J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *J. Chem. Phys.* 2007, 127(11), 114105(1–9). Doi: 10.1063/1.2770708.
13. Krack M. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theor. Chem. Acc.* 2005, 114, 145–152. Doi: 10.1007/s00214-005-0655-y.
14. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* 1996, 14, 33–38. Doi: 10.1016/0263-7855(96)00018-5.
15. Allouche A.R. Gabedit – A graphical user interface for computational chemistry softwares. *J. Comput. Chem.* 2011, 32, 174–182. Doi: 10.1002/jcc.21600.
16. Fizer, M., Slivka M., Rusanov E., Turov A., Lendel V. [1,3]Thiazolo[2',3':3,4][1,2,4] triazolo[1,5-a]pyrimidines – a new heterocyclic system accessed via bromocyclization. *J. Heterocyclic Chem.* 2015, 52, 949–952. Doi: 10.1002/jhet.2073.