



四硫富瓦烯类染料敏化剂分子内电子转移特性

唐久超

引用本文:

唐久超. 四硫富瓦烯类染料敏化剂分子内电子转移特性[J]. *发光学报*, 2020, 41(3): 288–295.

TANG Jiu-chao. Intramolecular Electron Transfer Characteristic of Tetrathiafulvalene-based Metal-free Dye Sensitizers[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(3): 288–295.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/fgxb20204103.0288>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

TiO₂/Eu³⁺下转换薄膜的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用

Preparation of TiO₂/Eu³⁺ Down-conversion Film and Its Application in Dye-sensitized Solar Cells

发光学报. 2014, 35(10): 1182–1187 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143510.1182>

染料掺杂聚合物薄膜的光谱下转换研究

Spectral Down-conversion of Dye-doped Polymer Films

发光学报. 2014, 35(8): 917–921 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143508.0917>

T4有机染料敏化薄膜的超快动力学特性

Ultrafast Spectroscopy Study on T4 Organic Dye-sensitized Films

发光学报. 2014(7): 791–794 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143507.0791>

Te掺杂单层MoS₂的电子结构与光电性质

Electronic Structure and Photoelectric Properties of Te-doped Single-layer MoS₂

发光学报. 2014(7): 785–790 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143507.0785>

SrSnO₃: Sm³⁺/TiO₂复合光阳极的制备及其光电性能

Preparation and Photoelectric Performance of SrSnO₃: Sm³⁺/TiO₂ Composite Photoanode

发光学报. 2016, 37(7): 786–792 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163707.0786>

文章编号: 1000-7032(2020)03-0288-08

四硫富瓦烯类染料敏化剂分子内电子转移特性

唐久超*

(中国石油大学(华东)理学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 染料敏化剂是染料敏化太阳能电池中关键的光电转换材料,其受光激发后,电子由低能级基态跃迁到高能级激发态从而产生有效的电势差。设计和筛选优异性能的染料敏化剂有利于提升其光电转化效率。本文以相关实验研究为背景,设计了一系列具有不同桥位基团的四硫富瓦烯(TTF)类纯有机染料敏化剂,利用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)对其光电转化及分子内电子转移特性进行了系统研究,通过比较筛选出了高性能的四硫富瓦烯类染料敏化剂。研究表明,以环戊联噻吩及其衍生物作为桥位基团的四硫富瓦类染料敏化剂的整体性能更佳,主要表现在较好的电荷分离态、拓宽的光谱吸收范围、提升的光捕获效率以及增强的分子内电子转移(IET)性能等。

关键词: 四硫富瓦烯类染料敏化剂; 密度泛函理论; 光电转换; 分子内电子转移

中图分类号: TK519

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20204103.0288

Intramolecular Electron Transfer Characteristic of Tetrathiafulvalene-based Metal-free Dye Sensitizers

TANG Jiu-chao*

(College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

* Corresponding Author, E-mail: tangjiuchao55@126.com

Abstract: Dye sensitizers are the key photoelectric conversion materials in dye-sensitized solar cells (DSSCs). The electrons in sensitizers transfer from the low level of ground state to the high level of excited state and generate effective potential difference when sensitizers are excited by light. Designing and screening sensitizer with excellent properties is beneficial to promote their photoelectric conversion efficiency. A series of tetrathiafulvalene (TTF)-based metal-free dye sensitizers with different π -bridge were designed based on the relevant experimental study, and their photoelectric conversion and the intramolecular electron transfer characteristics were systematically investigated by using density functional theory (DFT) and time-dependent DFT. Results show that the overall performance of TTF-based metal-free dye sensitizer with cyclopentathiophene and its derivatives as π -bridge was significantly improved in terms of the better charge separation state, broadened spectral absorption coverage range, improved light-harvesting efficiency and enhanced intramolecular electron transfer performance.

Key words: tetrathiafulvalene-based metal-free dye sensitizers; density functional theory; photoelectric conversion; intramolecular electron transfer

收稿日期: 2019-10-22; 修订日期: 2019-11-16

基金项目: 研究生创新项目(YCX2019092)资助

Supported by The Postgraduate's Innovation Project(YCX2019092)

1 引 言

太阳能电池种类繁多,其中染料敏化太阳能电池(DSSCs)因 Grätzel 教授等将效率提升至 7.1% ~ 7.9% 而引起了人们的广泛关注^[1]。由于理论转换效率高、对温度和入射光角度依赖小、透明度高、在低光通量下仍有高转换率、原料丰富且无毒及可大规模生产等诸多优点,使得 DSSCs 逐渐成为太阳能光伏发电产业的重要分支,目前已实现超过 13% 的光电转换效率^[1-2]。另外,DSSCs 对研发条件及材料纯度要求较低,在形状、颜色及透明度等设计方面都具有很大灵活性^[3]。

染料敏化剂是 DSSCs 中捕获与吸收太阳光、产生及传输电子的关键光电转换材料^[4]。敏化剂分子种类繁多,其中金属中心配体染料敏化剂、纯有机分子染料敏化剂是研究较多且有较大进展的两类敏化剂。近年来,纯有机染料敏化剂相比于贵金属中心染料敏化剂,因其具有来源广泛、结构易调节、清洁无污染等诸多优势而得到研究者的广泛研究^[5-7]。理想中的纯有机染料敏化剂分子应该具有良好的太阳光捕获能力,其吸收光谱范围应该尽可能多地覆盖可见光区域和近红外光区域,并且需要具备良好的在半导体表面吸附与电子注入的性能。同时,敏化剂还应具有足够的再生驱动力以满足氧化态染料迅速的还原再生,从而抑制无效的电子复合。并且,为保证染料敏化太阳能电池的稳定性,敏化剂分子还需要具有适宜的光、电、化学稳定性等^[8]。

传统的纯有机染料敏化剂基于供体- π 桥-受体(D- π -A)结构,对供体、 π 桥和受体基团进行修饰可以显著改善染料敏化剂的整体性能从而提升 DSSCs 器件的性能。 π 桥位基团作为连接供受体的枢纽,是敏化剂分子的重要部位,对敏化剂的光捕获与吸收以及电子传输能力起着决定性的作用,因此研究者对 π 桥位基团进行修饰是研究高性能敏化剂的常用方法。其中,杂共轭原子环被广泛作为 π 桥用于染料敏化剂的分子结构中^[9-12]。杂共轭原子环由多个杂原子环共轭连接构成,是一种兼具吸电子及供电子能力且电子导通性能良好的分子基团,另外,大多数杂共轭原子环具有刚性骨架结构,能够为染料提供平面性更好的分子结构,从而能够促进染料敏化剂分子内电荷转移过程的发生,同时通过将其杂原子替代为

引入烷烃长链即可弥补其容易产生染料聚集的不足^[13]。Wang 等于 2010 年以杂共轭原子环作为 π 桥合成三苯胺类染料 C219,可明显调整染料分子的能级且减小能隙,其转化效率达到 10.4%^[14]。Yamuna 等于 2017 年以杂共轭原子环作为 π 桥合成烷基化并四噻吩(TTAR)类有机染料 TTAR-b8,利用三维光子晶体层来增强相干散射以及增加光吸收,实现了 11.18% 的高 PCE,且 TTAR-b8 是迄今为止报道的基于熔融噻吩的性能最佳的有机 DSSCs 染料^[15]。Kim 等于 2017 年引入杂共轭原子环作为 π 桥设计合成了 SGT 系列纯有机染料敏化剂,其中以 thieno[3,2-b]indole (TI)基团作为 π 桥的染料 SGT-136 取得了高达 12.45% 的光电转化效率^[10]。

四硫富瓦烯因其具有较强的供电子能力等优点而被广泛用于光电应用以及纯有机染料敏化剂分子的设计与合成中^[16-17]。2014 年,Liu 等将四硫富瓦烯与噻啉融合物作为电子供体,设计合成了新型的 TTF 类纯有机染料敏化剂,呈现出了优异的光谱性能,获得了 6.47% 的光电转化效率^[18]。2017 年,Islam 等基于硫代烷基取代的四硫富瓦烯作为电子供体基团,氰基丙烯酸作为锚定基团,设计合成了四硫富瓦烯类纯有机染料敏化剂,其中基于染料 G3 的 DSSCs 器件的光电转化效率达到 7.15%^[19]。同年,Islam 等通过改变桥位基团和锚定基团设计合成了光电转化效率在 4.55% ~ 6.36% 的四硫富瓦烯类纯有机染料敏化剂,提高了这类敏化剂的热稳定性以及器件的耐用性^[20]。

为提高四硫富瓦烯类染料敏化剂的整体性能,本文采用 DFT/TD-DFT 方法^[21],以 G3 作为参考染料,设计了一系列以不同杂共轭原子环作为桥位基团的四硫富瓦烯类纯有机染料敏化剂,并对其电子结构、捕获与吸收光性能、分子内及界面间电子转移性能进行了计算模拟研究,通过对比旨在筛选出性能优异的 D- π -A 型四硫富瓦烯类纯有机染料敏化剂,为实验研究提供理论解释与设计指导。

2 模型与方法

本文所设计的 TTF 类纯有机染料敏化剂的分子结构示意图如图 1 所示。我们主要探究了噻吩衍生物以及环戊联噻吩衍生物作为 π 桥时对

TTF 类染料敏化剂的光电性能的影响,进而筛选出性能较好的 D- π -A 型 TTF 类纯有机染料敏化剂。所设计的 TTF 类染料均以 G3 作为参考结构,以四硫富瓦烯基团衍生物作为电子供体,以氰基丙烯酸作为电子受体基团。我们在参考染料 G3 的基础上逐一引入并二噻吩、并三噻吩、环戊联噻吩及其衍生物基团,从而设计了四种新型染料 TTF1~TTF4。

本文所设计的 TTF 类染料敏化剂的基态结构优化均采用 B3LYP 交换关联函数^[22]和 6-31G(d,p) 基组^[23]在二氯甲烷(DCM)溶液中完成。基于相同水平下的振动频率分析检验优化后基态构型的稳定性。基于优化构型,我们进一步采用相应的 TD-DFT 方法计算了染料的光谱特性及电子转移特性。DCM 溶液效应通过非平衡的极化连续介质模型(C-PCM)模拟获得^[24-25]。所有计

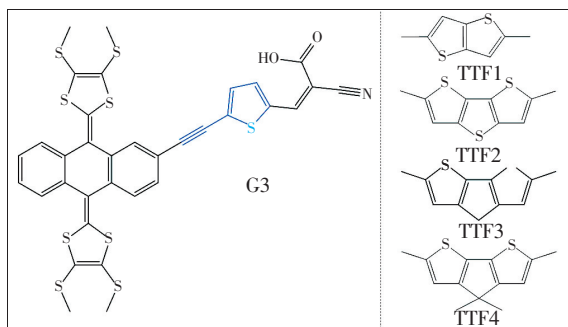


图 1 TTF 类染料敏化剂的分子结构示意图

Fig. 1 Molecular structures of TTF-based dyes

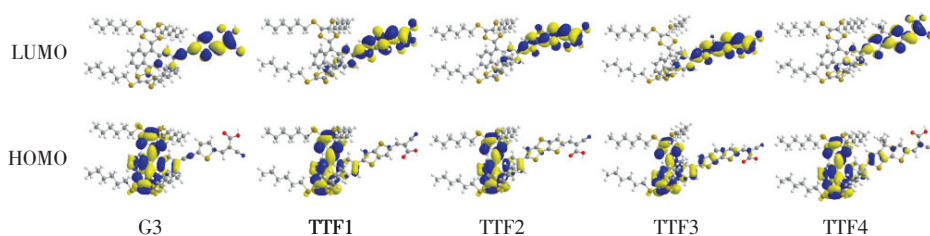


图 2 TTF 类染料敏化剂的前线分子轨道电子分布图

Fig. 2 Electron contributions of the FMOs of TTF-based dyes

3.2 电子激发与吸收光谱

图 3 绘制出了所设计四硫富瓦烯类纯有机染料敏化剂的模拟紫外-可见吸收光谱。最大吸收波长以及其相对应吸收峰的有效受光跃迁的垂直激发能、吸收强度及相对轨道贡献等相关参数列于表 1 中。

如图 3 所示,五种 TTF 类纯染料敏化剂均具

算均由 Gaussian 09 软件包完成^[26],分子内电子转移(IET)性能分析采用 Multiwfn 软件^[27]完成。

3 结果与讨论

3.1 前线分子轨道(FMOs)

分子轨道分析对于考察染料敏化剂的电荷分离态、电子注入以及染料还原再生等都具有十分重要的意义。根据分子轨道理论,电子激发过程主要发生在最高占据轨道(HOMOs)和最低未占分子轨道(LUMOs)之间。为形成良好的电荷分离态和有效的电子注入,通常需要染料敏化剂分子的最高占据分子轨道(HOMOs)上的大部分电子分布在供体基团,而最低未占分子轨道(LUMOs)上的电子更多地分布在受体基团上^[28],即形成清晰的电荷分离态。图 2 展示了所设计 TTF 类染料敏化剂 HOMO 及 LUMO 轨道电子分布等密度图。

如图 2 所示,与参考染料 G3 类似,新设计的 TTF 类纯有机染料 TTF1-4 均展现出了适宜的前线分子轨道电子分布,其 HOMO 轨道上大多数电子分布于四硫富瓦烯衍生物供体基团上,少数电子分布于 π 桥基团,而 LUMO 轨道基本分布于 π 桥以及锚定基团上,因此其 HOMO 和 LUMO 两个轨道的电子分布形成了较好的电荷分离态,且在桥位部分有较好的重叠,当电子从 HOMO 到 LUMO 形成跃迁,将会非常有利于电子的分离以及促进电子从激发态染料注入半导体。

有典型纯有机染料敏化剂的两个主要的吸收带,分别是近紫外光区(350 ~ 400 nm)中的相对较窄的吸收带和可见光区(410 ~ 550 nm)中的相对较宽的吸收带。其中,第一个吸收带主要归因于 TTF 类染料主链的局域芳族环 π - π^* 跃迁,第二个吸收带主要来源于分子中电子供体与电子受体之间的电荷转移。对于 TTF 类染料敏化剂,第二个

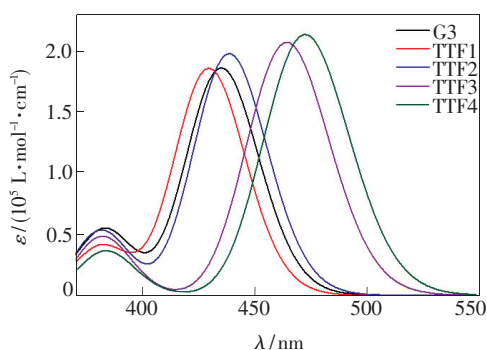


图3 TTF类染料敏化剂的模拟吸收光谱

Fig. 3 Simulated absorption spectra of TTF-based dyes

吸收带是光电转化较为关键的吸收峰,因此我们也是主要对 TTF 类染料敏化剂在第二个吸收带中的最大吸收峰进行分析。

五种 TTF 类染料敏化剂的最大吸收波长 (λ_{\max}) 按照以下序列排列:染料 TTF4(472.1 nm) > 染料 TTF3(463.9 nm) > 染料 TTF2(438.3 nm) > 染料 G3(434.8 nm) > 染料 TTF1(429.2 nm)。相对于参考染料 G3,所设计四硫富瓦烯类 D- π -A 型骨架结构的染料 TTF2 ~ TTF4 的最大吸收峰均分别红移了 3.5, 29.1, 37.3 nm, 而 TTF1 的最大吸收峰蓝移了 5.6 nm。五种 TTF 类染料敏化剂的摩尔消光系数 (ϵ) 按照以下序列排列:染料 TTF4 > 染料 TTF3 > 染料 TTF2 > 染料 G3 > 染料 TTF1。通过分析发现, TTF 类染料分子结构中 π

桥共轭性能的提升能够进一步拓展染料敏化剂的吸收光谱,同时提高了其吸收强度,且以环戊联噻吩及其衍生物作为 π 桥的染料 TTF3 和 TTF4 的最大吸收波长值最大。其中,染料 TTF1 与 G3 相比,由于并二噻吩基团的引入使得其供体与 π 桥基团的二面角增大,导致共轭程度降低,使得其吸收性能降低。

如表 1 所示,五种 TTF 类染料敏化剂的垂直激发能 (E_A) 按照以下序列排列:染料 TTF4(2.63 eV) < 染料 TTF3(2.67 eV) < 染料 TTF2(2.83 eV) < 染料 G3(2.85 eV) < 染料 TTF1(2.89 eV)。对于光谱的覆盖区域来说,染料 TTF1 ~ TTF4 相对于 G3 来说表现出明显的红移和蓝移趋势,这与其最低垂直激发能 E_A 的变化趋势是一致的。根据上述分析可以总结出,染料 TTF2、TTF3 和 TTF4 中的桥位基团可以有效地降低 E_A ,进而获得红移的吸收光谱。

此外,以环戊联噻吩及其衍生物作为 π 桥的染料 TTF3 和 TTF4 也表现出了略宽于以噻吩及其衍生物作为 π 桥的染料 TTF1 和 TTF2 的光谱吸收范围,说明在这类染料中环戊二噻吩及其衍生物基团引入后可以更好地提升光吸收性能。另一方面,染料 TTF2 ~ TTF4 相对于参考染料 G3 均具有更高的最大吸收峰强度,从而进一步证明了其更优的光谱性能。

表 1 TTF 类染料最大吸收峰对应光跃迁的垂直激发能 (E_A)、吸收强度 (f)、相对轨道贡献以及最大光捕获效率和相对光捕获效率

Tab. 1 Excitation energies (E_A), absorption intensities (f), relative orbital contributions, and LHE $_{\max}$ and RLHE for the optical transition of TTF-based dyes

| Dyes | λ_{\max}/nm | E_A/eV | f | LHE $_{\max}$ | RLHE | Compositions |
|------|----------------------------|-----------------|-------|---------------|------|----------------------|
| G3 | 434.8 | 2.85 | 1.712 | 98.1% | 1.00 | H→L(50%) |
| TTF1 | 429.2 | 2.89 | 1.708 | 98.0% | 0.99 | H→L(44%) |
| TTF2 | 438.3 | 2.83 | 1.819 | 98.5% | 1.01 | H→L(32%) |
| TTF3 | 463.9 | 2.67 | 1.905 | 98.8% | 1.01 | H→L(41%), H-1→L(48%) |
| TTF4 | 472.1 | 2.63 | 1.964 | 98.9% | 1.01 | H→L(41%), H-1→L(48%) |

从表 1 中可以发现,参考染料 G3 在 434.8 nm 处振子强度为 1.712 的最大吸收峰,主要有效轨道跃迁来自于 HOMO → LUMO(50%),以并二噻吩和并三噻吩作为 π 桥的染料 TTF1 和 TTF2 的最大吸收峰的主要有效轨道跃迁的贡献与参考染料 G3 相似,其中染料 TTF1 主要是来自于 HOMO → LUMO(44%) 跃迁的相对贡献,染料 TTF2

主要是来自于 HOMO → LUMO (32%) 跃迁的相对贡献。而以环戊联噻吩及其衍生物作为 π 桥的染料 TTF3 和 TTF4 分别在吸收峰 463.9 nm ($f=1.905$) 和 472.1 nm ($f=1.964$) 处的电子激发主要是由相同的 HOMO/HOMO-1 到 LUMO 的混合跃迁组成,其中 41% 来自 HOMO → LUMO, 48% 来自 HOMO-1 → LUMO。由前线分子轨道分

析可知,混合跃迁主要是由电子从供体基团和桥位基团跃迁到受体基团和桥位基团组成,LUMO作为受体轨道时可以实现较好的电荷分离和电子注入。

综合上述分析可知,以环戊联噻吩及其衍生物作为 π 桥的 TTF 类纯有机染料敏化剂相对于以噻吩衍生物作为 π 桥的 TTF 类纯有机染料敏化剂具有更优的吸收光谱性能,主要表现为更宽的光吸收覆盖范围、更高的最大吸收峰强度及更加适宜的最大吸收峰的轨道跃迁相对贡献。

3.3 光捕获效率 (LHE)

光捕获效率是影响入射光电转化效率的重要因素,其代表敏化剂捕获光和产生光电流响应的能力,并且可直接反映出染料捕获光子能力的强弱。我们主要从两方面考察了所设计研究的四硫富瓦烯类纯有机染料敏化剂光捕获效率,第一方面是最强吸收峰所对应的最大光捕获效率值 η_{LHEmax} 。 η_{LHEmax} 的计算公式如下^[29] :

$$\eta_{\text{LHEmax}} = 1 - 10^{-A} = 1 - 10^{-f}, \quad (1)$$

其中, $A(f)$ 表示与 λ_{max} 对应的振子强度。计算得到的 TTF 类染料的 η_{LHEmax} 以及相对光捕获效率值 η_{RLHE} ($\eta_{\text{RLHE}} = \eta_{\text{LHEmax}}(\text{dyes})/\eta_{\text{LHEmax}}(\text{G3})$) 均见表 1。

第二方面是光捕获覆盖的光谱范围,其计算公式如下^[30] :

$$\eta_{\text{LHE}} = 1 - 10^{-\varepsilon(\lambda)bc}, \quad (2)$$

式中, $\varepsilon(\lambda)$ 是对应波长下的摩尔消光系数, b 和 c 分别是薄膜的厚度和染料的浓度(实验值通常为 $10 \mu\text{m}$ 和 $300 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)^[31-32]。

从表 1 中可以看出,五种 TTF 类染料敏化剂的振子强度(f)按照以下序列排列:染料 TTF4(1.964) > 染料 TTF3(1.905) > 染料 TTF2(1.819) > 染料 G3(1.712) > 染料 TTF1(1.708)。相对于参考染料 G3,以并三噻吩及环戊联噻吩及其衍生物基团作为 π 桥的染料 TTF2 ~ TTF4 的振子强度均增大,从而使其染料 LHE_{max} 值由参考染料 G3 的 98.1% 提升至 98.9%,其 RLHE 值均增大了 0.01,提高了光捕获效率,而含并二噻吩的染料 TTF1 的光捕获效率略微减小。更重要的是,以环戊联噻吩及其衍生物基团作为 π 桥时,TTF 类染料的光捕获效率最高,说明环戊联噻吩及其衍生物的引入可以更好地提升染料敏化剂的光捕获能

力,从而可以进一步提升其入射光电转换效率。

图 4 是所研究 TTF 类染料敏化剂的光捕获效率光谱图。如图 4 所示,五种四硫富瓦烯类染料敏化剂的光捕获效率光谱的波长范围变化与其吸收光谱表现出同样的趋势,即含并三噻吩和环戊联噻吩及其衍生物基团的染料 TTF2 ~ TTF4 均呈现出相较于参考染料 G3 更宽的光捕获范围,且含环戊联噻吩及其衍生物基团的染料具有比含噻吩衍生物基团的染料更宽的光捕获范围。

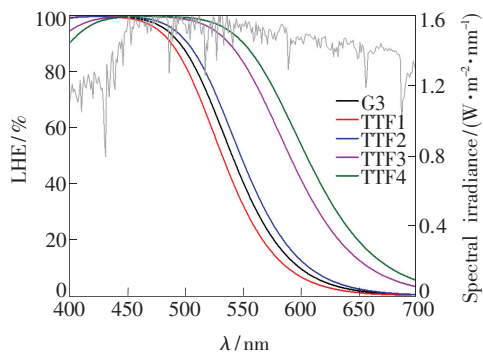


图 4 TTF 类染料敏化剂的模拟 LHE 光谱

Fig. 4 Simulated LHE spectra of TTF-based dyes

综上所述,以并三噻吩和环戊联噻吩及其衍生物基团作为 π 桥的 TTF 类纯有机染料敏化剂具有更优的光捕获性能,包括更大的光捕获效率和更宽的光捕获光谱范围。

3.4 染料敏化剂 IET 性质

染料敏化剂在捕获光子后,通过分析染料分子受光激发产生的电子在其分子内部的转移过程来考察染料光电转换与输运性能。

图 5 所示为 TTF 类染料基态与激发态之间的电荷密度差分($\Delta\rho$)图,其中红色等密度区域代表电子减小的区域,绿色等密度区域代表电子增大的区域。由图 5 可以看出,所设计的 TTF 类染料均发生了有效的 IET 反应过程,即电子密度增加的区域主要集中在电子受体基团,而电子密度减小的区域则主要集中在电子供体基团上,即电子由电子供体部分向电子受体部分转移,呈现出了长程的电荷分离态,反映了电子供体良好的供电子能力。此外,电子转移过程后的电子富集于锚定基团,有利于由染料向半导体的电子注入。

之后又计算了 TTF 类染料敏化剂相应的 IET 特性,包括 IET 转移电量(q^{ET})、转移距离(d^{ET})、 H 和 t 指数、电子转移重组能(E_{r})以及 IET 速率(k_{ET})

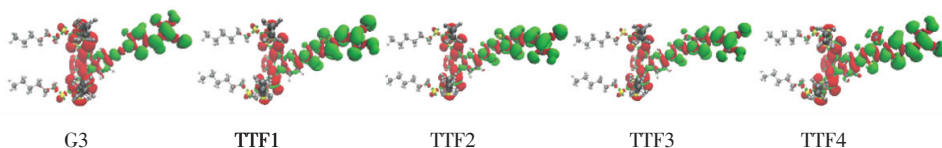


图 5 TTF 类染料敏化剂基态与激发态之间的电荷密度差分图

Fig. 5 Charge density difference between the ground and excited state of TTF-based dyes

表 2 TTF 类染料敏化剂的 IET 参数

Tab. 2 IET parameters of TTF-based dyes

| Dyes | q^{ET}/e | d^{ET}/nm | H/nm | t/nm | V_{ab}/eV | E_{v}/eV | $k_{\text{ET}}/(10^{13} \text{ s}^{-1})$ |
|------|-------------------|---------------------------|---------------|---------------|---------------------------|--------------------------|--|
| G3 | 1.102 | 0.141 1 | 0.249 5 | -0.108 4 | 1.213 | 0.827 | 0.870 |
| TTF1 | 1.118 | 0.169 9 | 0.244 3 | -0.074 4 | 1.237 | 0.829 | 0.889 |
| TTF2 | 1.134 | 0.205 2 | 0.263 2 | -0.058 0 | 1.197 | 0.796 | 1.168 |
| TTF3 | 1.034 | 0.185 8 | 0.253 3 | -0.067 5 | 1.119 | 0.797 | 1.005 |
| TTF4 | 1.046 | 0.129 6 | 0.249 5 | -0.119 9 | 0.164 | 0.775 | 1.377 |

等,结果列于表 2 中。

电子转移速率 k_{ET} 计算公式如下^[33]:

$$k_{\text{ET}} = \frac{1}{\hbar} V_{\text{ab}}^2 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda K_{\text{B}} T}} \exp\left[-\frac{\lambda}{4K_{\text{B}} T}\right], \quad (3)$$

其中, $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数, K_{B} 为玻尔兹曼常数, V_{ab} 为电子耦合系数。

如表 2 所示,所研究的 TTF 类纯有机染料敏化剂均能够在 IET 反应过程中转移足量的电子,且能够将电子转移至足够远的距离,即表现出了与图 5 结果一致的长程 IET 过程,同时均具有较小轨道重叠 t 值,说明得失电子轨道重叠程度较小。TTF 类染料敏化剂的 IET 速率(k_{ET})按顺序排列:染料 TTF4 ($1.377 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) > 染料 TTF2 ($1.168 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) > 染料 TTF3 ($1.005 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) > 染料 TTF1 ($0.889 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) > 染料 G3 ($0.870 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)。可以发现所设计的具有不同 π 桥的染料 TTF1 ~ TTF4 的 IET 速率均大于参考染料 G3 的 IET 速率,说明对 TTF 类染料敏化剂结构的修饰可以增大分子内电子转移速率,整体提升 TTF 类染料敏化剂的 IET 性能。

4 结 论

本文主要通过结构修饰来改善 TTF 类纯有机染料敏化剂的性能,利用 DFT/TD-DFT 方法设计了一系列具有不同 π 桥的 TTF 类纯有机染料敏化剂,通过分析敏化剂的几何结构、分子轨道、电子激发和吸收光谱、光捕获效率以及分子内电子转移,对其光电特性及分子内电子转移性质进行了理论研究。结果表明,引入噻吩衍生物及环戊二噻吩衍生物作为 TTF 类染料敏化剂的桥位基团能够有效改善其整体性能,提升了光吸收与捕获性能、优化轨道电子分布。相比于参考染料 G3,染料 TTF4 的 LHE_{max} 提升至 98.9%,其 IET 速率加快至 $1.377 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 等。其中以环戊二噻吩衍生物作为 π 桥时对性能改善效果最佳,包括较适宜电荷分离态、拓宽的光谱吸收范围、提升的光捕获效率以及增强的分子内电荷转移性能等。本研究的一系列高性能的四硫富瓦烯类染料敏化剂,不仅为设计和筛选性能优异的染料敏化剂起到很好的理论指导作用,还为实验合成提供了设计思路,具有重要的实际应用意义。

参 考 文 献:

- [1] GRÄTZEL M. Photoelectrochemical cells [J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 338-344.
- [2] OREGAN B, GRÄTZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- [3] HAGFELDT A, BOSCHLOO G, SUN L C, *et al.*. Dye-sensitized solar cells [J]. *Chem. Rev.*, 2010, 110(11): 6595-6663.

- [4] YELLA A, MAI C L, ZAKEERUDDIN S M, *et al.* . Molecular engineering of push-pull porphyrin dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells; the role of benzene spacers [J]. *Angew. Chem.* , 2014, 53(11) :2973-2977.
- [5] ZHANG L, YANG X C, WANG W H, *et al.* . 13.6% efficient organic dye-sensitized solar cells by minimizing energy losses of the excited state [J]. *ACS Energy Lett.* , 2019, 4(4) :943-951.
- [6] KURUMISAWA Y, HIGASHINO T, NIMURA S, *et al.* . Renaissance of fused porphyrins: substituted methylene-bridged thiophene-fused strategy for high-performance dye-sensitized solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 2019, 141(25) :9910-9919.
- [7] BUENE A F, OSE E E, ZAKARIASSEN A G, *et al.* . Auxiliary donors for phenothiazine sensitizers for dye-sensitized solar cells-how important are they really? [J]. *J. Mater. Chem. A* , 2019, 7(13) :7581-7590.
- [8] GRÄTZEL M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells [J]. *Inorg. Chem.* , 2005, 44(20) :6841-6851.
- [9] NI J S, YEN Y C, LIN J T, *et al.* . Organic sensitizers with a rigid dithienobenzotriazole-based spacer for high performance dye-sensitized solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A* , 2016, 4(17) :6553-6560.
- [10] EOM Y K, KANG S H, CHOI I T, *et al.* . Significant light absorption enhancement by a single heterocyclic unit change in the π -bridge moiety from thieno [3,2-*b*] benzothiophene to thieno [3,2-*b*] indole for high performance dye-sensitized and tandem solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A* , 2017, 5(5) :2297-2308.
- [11] JIANG H Y, WU Y Z, ISLAM A, *et al.* . Molecular engineering of quinoxaline-based D-A- π -A organic sensitizers: taking the merits of a large and rigid auxiliary acceptor [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces* , 2018, 10(16) :13635-13644.
- [12] MANFREDI N, TRIFILETTI V, MELCHIORRE F, *et al.* . Performance enhancement of a dye-sensitized solar cell by peripheral aromatic and heteroaromatic functionalization in di-branched organic sensitizers [J]. *New J. Chem.* , 2018, 42(11) :9281-9290.
- [13] LI H Y, FANG M M, TANG R L, *et al.* . The introduction of conjugated isolation groups into the common acceptor cyanoacrylic acid: an efficient strategy to suppress the charge recombination in dye sensitized solar cells and the dramatically improved efficiency from 5.89% to 9.44% [J]. *J. Mater. Chem. A* , 2016, 4(42) :16403-16409.
- [14] ZENG W D, CAO Y M, BAI Y, *et al.* . Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks [J]. *Chem. Mater.* , 2010, 22(5) :1915-1925.
- [15] EZHUMALAI Y, LEE B, FAN M S, *et al.* . Metal-free branched alkyl tetrathienoacene (TTAR)-based sensitizers for high-performance dye-sensitized solar cells [J]. *J. Mater. Chem. A* , 2017, 5(24) :12310-12321.
- [16] DUVVA N, CHILAKAMARTHI U, GIRIBABU L. Recent developments in tetrathiafulvalene and dithiafulvalene based metal-free organic sensitizers for dye-sensitized solar cells: a mini-review [J]. *Sustain. Energy Fuels* , 2017, 1(4) :678-688.
- [17] GENG Y, POP F, YI C Y, *et al.* . Electronic tuning effects *via* π -linkers in tetrathiafulvalene-based dyes [J]. *New J. Chem.* , 2014, 38(7) :3269-3274.
- [18] AMACHER A, YI C Y, YANG J B, *et al.* . A quinoxaline-fused tetrathiafulvalene-based sensitizer for efficient dye-sensitized solar cells [J]. *Chem. Commun.* , 2014, 50(49) :6540-6542.
- [19] GIRIBABU L, DUVVA N, SINGH S P, *et al.* . Stable and charge recombination minimized π -extended thioalkyl substituted tetrathiafulvalene dye-sensitized solar cells [J]. *Mater. Chem. Front.* , 2017, 1(3) :460-467.
- [20] GIRIBABU L, DUVVA N, PRASANTHKUMAR S, *et al.* . Effect of spacers and anchoring groups of extended π -conjugated tetrathiafulvalene based sensitizers on the performance of dye sensitized solar cells [J]. *Sustain. Energy Fuels* , 2017, 1(2) :345-353.
- [21] SUN M J, CAO Z X. DFT and TD-DFT studies on osmacycle dyes with tunable photoelectronic properties for solar cells [J]. *Theor. Chem. Acc.* , 2014, 133(8) :1531.
- [22] ANDERSSON M P, UVDAL P. New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple- ζ basis set 6-311 + G(d,p) [J]. *J. Phys. Chem. A* , 2005, 109(12) :2937-2941.
- [23] DEL BENE J E, PERSON W B, SZCZEPANIAK K. Properties of hydrogen-bonded complexes obtained from the B3LYP Functional with 6-31G(d,p) and 6-31 + G(d,p) basis sets: comparison with MP2/6-31 + G(d,p) results and experimental data [J]. *J. Phys. Chem.* , 1995, 99(27) :10705-10707.
- [24] COSSI M, BARONE V. Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions [J]. *J. Chem. Phys.* ,

- 2001,115(10):4708-4717.
- [25] BARONE V, COSSI M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1998,102(11):1995-2001.
- [26] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, *et al.*. *Gaussian 09, Revision D. 01* [CP]. New York: Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [27] LU T, CHEN F W. Multiwfn; a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J. Comput. Chem.*, 2012,33(5):580-592.
- [28] SANTHANAMOORTHY N, LO C M, JIANG J C. Molecular design of porphyrins for dye-sensitized solar cells; a DFT/TD-DFT study [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013,4(3):524-530.
- [29] NALWA H S. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices; Conducting Polymers* [M]. San Diego: Academic Press, 2001.
- [30] ZHANG J Z, ZHANG J, LI H B, *et al.*. Modulation on charge recombination and light harvesting toward high-performance benzothiadiazole-based sensitizers in dye-sensitized solar cells; a theoretical investigation [J]. *J. Power Sources*, 2014, 267:300-308.
- [31] ZHANG J, ZHANG J Z, LI H B, *et al.*. Rational modifications on champion porphyrin dye SM315 using different electron-withdrawing moieties toward high performance dye-sensitized solar cells [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014,16(45):24994-25003.
- [32] MA W, JIAO Y, MENG S. Predicting energy conversion efficiency of dye solar cells from first principles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014,118(30):16447-16457.
- [33] MARCUS R A, SUTIN N. Electron transfers in chemistry and biology [J]. *Biochim. Biophys. Acta (BBA)-Rev. Bioenerg.*, 1985,811(3):265-322.



唐久超(1992-),男,陕西汉中人,硕士研究生,2017年于伊犁师范大学获得学士学位,主要从事理论物理方面的研究。

E-mail: tangjiuchao55@126.com