

文章编号:1008-1542(2020)03-0249-08

共轭单元调控三苯胺类敏化染料 电子激发性质的计算研究

王琳硕, 李昆杰, 刘玉敏, 赵瑞红, 李青, 钱鑫, 张帆, 薛志伟

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要:为了增强传统乙烯键 π 桥的拉电子能力, 针对经典 D-A- π -A 型三苯胺基敏化染料在电荷转移过程中的分子内回流现象, 通过在额外受体苯并噻二唑和 π 桥乙烯之间增加苯、噻吩、呋喃和吡咯等共轭单元设计了 4 个新的染料分子, 基于第一性原理计算探究了共轭单元对染料 RL1 激发态的调控作用。结果表明, 苯并噻二唑在起到额外受体电子推拉作用的同时, 由于较强的吸电子能力, 导致一定的电子回流; 设计的 4 种染料分子与 RL1 染料相比, 苯、噻吩、呋喃和吡咯既减弱了苯并噻二唑的吸电子能力, 又起到了一定的电子供体作用, 明显增强了氨基乙酸基团的吸电子能力。在染料分子的设计和合成中, 研究结果可为进一步提升染料的光电转化效率提供理论依据。

关键词:量子化学; 敏化染料; 三苯胺; 第一性原理计算; 电荷转移

中图分类号: O175.8; TM914.4 文献标识码: A doi:10.7535/hbkd.2020yx03007

Computational study on the control of electron excitation properties of triphenylamine sensitized dye

WANG Linshuo, LI Kunjie, LIU Yumin, ZHAO Ruihong, LI Qing,

QIAN Xin, ZHANG Fan, XUE Zhiwei

(School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: In order to enforce the electron withdrawn ability of traditional ethylene bond π bridge, focusing on the intramolecular reflux phenomenon in the electron transfer process of the classical D-A- π -A triphenylamine sensitized dye RL1, four different conjugated units, including benzene, thiophene, oxole, and pyridine, were added separately between the additional receptor Benzothiadiazole and π -bridge. Then the control regulation of the excitation property of dye RL1 was investigated based on First Principle Calculation. The results show that Benzothiadiazole could push and pull on the electron as the extra receptor.

收稿日期: 2020-03-10; 修回日期: 2020-05-14; 责任编辑: 王淑霞

基金项目: 河北省自然科学基金(B2016208082); 河北省高等学校科学技术研究优秀青年基金(YQ2014015)

第一作者简介: 王琳硕(1995—), 女, 河南许昌人, 硕士研究生, 主要从事敏化染料计算和合成方面的研究。

通讯作者: 李昆杰副教授。E-mail: john90147@163.com

王琳硕, 李昆杰, 刘玉敏, 等. 共轭单元调控三苯胺类敏化染料电子激发性质的计算研究[J]. 河北科技大学学报, 2020, 41(3): 249-256.

WANG Linshuo, LI Kunjie, LIU Yumin, et al. Computational study on the control of electron excitation properties of triphenylamine sensitized dye[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2020, 41(3): 249-256.

However, due to the strong electron-withdrawing ability of benzothiadiazole, the electron reflux will happen in the electron transfer process. Compared with dye RL1, the four conjugated units not only weaken the electron-withdrawing ability of benzothiadiazole, but also play a role as an electron donor, so the electron-withdrawing ability of cyanoacetic acid group can be significantly enhanced. So the research result can provide theoretical basis for further improving the photoelectric transformation efficiency of dyes in the design and preparation of dye molecules.

Keywords: quantum chemistry; sensitized dye; triphenylamine; First Principle Calculation; electron transfer

光敏化剂是染料敏化太阳能电池中的重要组件,起到吸收太阳光并传输电子的作用^[1],因此也是限制电池能量转化效率(power conversion efficiency,简称PCE)的关键因素,一直是该领域的重点研究内容。在电子供体单元通过添加贵金属,例如铂和钌形成的金属配合物染料^[2],可以明显提高电池的能量转化效率,在实验条件下,PCE从最初的7.1%^[3]可提升到10%以上^[4],其中配位锌的卟啉型染料可达到13%^[5]。虽然钌系金属敏化剂和卟啉类敏化剂有着较好的光电转换效率,但是不含金属的有机染料具有环境相容性更好、结构易调节等优点^[6]。

纯有机敏化染料有许多不同架构,最常见架构有D- π -A型和D-A- π -A型^[7-8],其中D代表电子给体(donor),A代表电子受体(acceptor), π 代表电子给体和受体之间的共轭连接单元。在众多的电子给体中,三苯胺由于其很强的供电子能力和非平面的螺旋桨式空间结构优势而成为热门研究对象^[10-11]。最初的以三苯胺为电子供体,以乙烯键为 π 桥,以氰基乙酸基团为电子受体的染料B1的能量转化效率只有3.3%^[12]。实验和量子化学计算都表明,通过添加2,1,3-苯并噻二唑等第二受体单元可使染料的光电学性能得到一定提高^[13-14]。但是额外受体在提供较强分子内推拉作用的同时,也在一定程度上导致电子的分子内回流^[15]。

因此,为了增强传统乙烯键 π 桥的拉电子能力,减少分子内回流现象,进一步提升染料的光电转换效率,以染料RL1^[13]为基础,通过在2,1,3-苯并噻二唑和乙烯键 π 桥间分别增加苯(benzol)、噻吩(thiophene)、呋喃(oxole)和吡咯(pyrrole)设计了4个新的染料分子,并利用第一性原理计算探究了共轭单元对染料RL1的调节作用,为实验合成提供理论依据。

1 计算方法

基于 Gaussian16 程序包^[16],使用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)对设计的染料分子进行了基态和激发态的相关计算。结构优化采用 B3LYP/6-31G(d)方法,并通过频率计算确认无虚频。能级计算采用 B3LYP/6-31G(d,p)方法。激发态性质和紫外吸收光谱采用 CAM-B3LYP^[17]函数计算,同时采用连续极化模型^[18]模拟了乙醇溶液环境。通过 Multiwfn 软件^[19]的空穴-电子分析计算研究了激发态染料分子内部电荷转移情况,并用 IFCT 方法研究了染料分子电荷转移的程度。该方法是近年来一种比较新的探究激发态电子片段间电子转移数量的方法^[20-21]。

2 结果与讨论

2.1 染料分子的几何构型

由于设计的4种染料是在染料RL1的2,1,3-苯并噻二唑和乙烯键 π 桥间分别增加了苯、噻吩、呋喃、吡咯等不同共轭单元得到的,因此采用RL1加共轭单元英文首字母的形式,分别命名为RL1-B,RL1-T,RL1-O,RL1-P。5种染料分子在B3LYP/6-31G(d)水平下进行几何构型优化,同时在同一计算水平下进行频率计算,5种优化结构不存在虚频,表明5种染料分子都得到了基态的稳定结构,如图1所示。

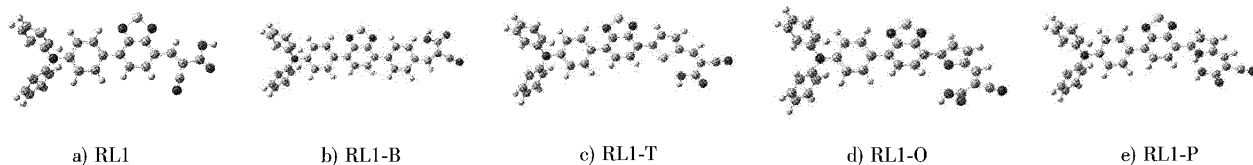


图1 5种染料的优化构型图

Fig.1 Optimized configuration of five dyes

为了描述染料分子的空间结构,如图2所示标记了8个位置,a,b,c,d代表相应部分的键长,①—④的4个位置代表相应部分的二面角,其数据如表1所示。

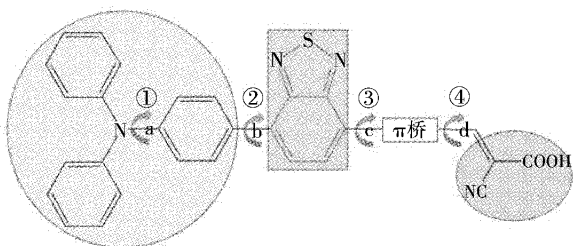


图2 染料分子标号示意图

Fig.2 Dye molecule labeling diagram

根据表1的结果可知,标记为a处的三苯胺内部的N-C键键长和标记为b处的三苯胺与2,1,3-苯并噻二唑间的C-C键键长基本不受新增共轭单元的影响,这2个位置的二面角也只出现微弱的增加,说明不同 π 桥的引入基本不影响染料RL1中与引入位置较远部分的构型。不同的共轭单元由于分子结构的差异,导致其与2,1,3-苯并噻二唑、乙烯基间的键长存在稍微差异,其中RL1-B分子在标记为c和d的2个位置的键长稍大。增加的共轭单元对分子内共面性产生一定的影响,其中苯的影响最大,其与2,1,3-苯并噻二唑产生了 34.0° 夹角,又与乙烯基团产生了 27.1° 夹角。吡咯与2,1,3-苯并噻二唑产生了 14.1° 的夹角,但与乙烯基团基本保持了一个平面。而噻吩和咪唑则与连接前后的基团保持了很好的共面性。理论上分子内扭转角越大,对电荷的分子内转移越不利。因此从二面角的结果分析可知,噻吩和咪唑是较好的可引入共轭单元。

2.2 染料分子的电子结构和能级分布

计算得到的5种染料的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的电子云分布如图3所示。染料RL1是典型的D-A- π -A型结构,其HOMO能级电子主要分布在“D-A”部分,即三苯胺和苯并噻二唑基团,LUMO能级主要聚集在“A- π -A”部分,即苯并噻二唑、C=C键和羧基乙酸基团,电子激发过程中电子从三苯胺基团可以转移到羧基受体单元。在引入新的共轭单元后,HOMO和LUMO能级间电子云分布的变化趋势与RL1一致。其中,噻吩、咪唑和吡咯在HOMO和LUMO能级都有电子云分布,说明这3个基团也对分子内电子起到了推拉作用。苯由于增加了分子间的扭转角,因此RL1-B染料的HOMO能级电子云主要集中在“D-A”部分。

HOMO和LUMO能级及其带隙值如图4所示。从图4中可知,染料HOMO轨道能级排序为 $I^-/I_3^- (-4.8 \text{ eV}) > \text{RL1-B} (-5.15 \text{ eV}) > \text{RL1-P} (-5.17 \text{ eV}) > \text{RL1-O} (-5.19 \text{ eV}) > \text{RL1-T} (-5.21 \text{ eV}) > \text{RL1} (-5.28 \text{ eV})$,染料LUMO轨道能级排序为 $\text{RL1-B} (-2.82 \text{ eV}) > \text{RL1-P} (-2.94 \text{ eV}) > \text{RL1-O} (-3.02 \text{ eV}) > \text{RL1-T} (-3.08 \text{ eV}) > \text{RL1} (-3.09 \text{ eV}) > \text{TiO}_2 (-4.0 \text{ eV})$,5种染

表1 5种染料稳定构型的部分键长和二面角数据
Tab.1 Key bond length and dihedral angle data of five dyes with stable configuration

参数	RL1	RL1-B	RL1-T	RL1-O	RL1-P
a位置键长/ \AA	1.407	1.412	1.410	1.410	1.411
b位置键长/ \AA	1.470	1.476	1.473	1.474	1.474
c位置键长/ \AA	—	1.477	1.457	1.444	1.454
d位置键长/ \AA	1.445	1.458	1.431	1.421	1.417
①位置夹角/ $^\circ$	-31.7	-34.9	-33.4	-33.5	-33.9
②位置夹角/ $^\circ$	-31.2	-34.6	-33.4	-33.5	-32.2
③位置夹角/ $^\circ$	—	34.0	2.4	-1.0	-14.1
④位置夹角/ $^\circ$	-179.3	27.1	180.0	-177.5	179.6

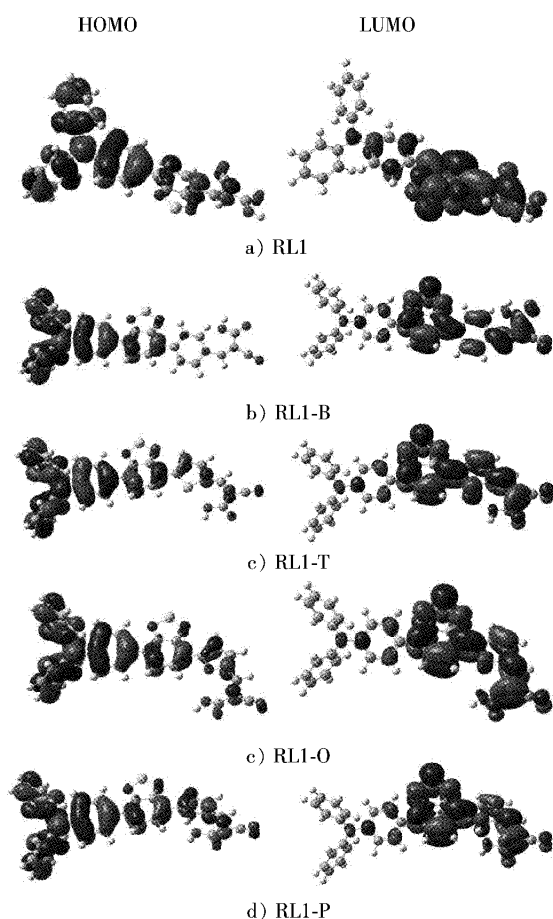


图3 5种染料的优化构型HOMO和LUMO能级的电子云分布

Fig.3 Electron cloud distribution of HOMO and LUMO energy levels of the optimized configurations of five dyes

料都满足 LUMO 能级值高于 TiO_2 导带能级 -4.0 eV, HOMO 能级值低于氧化还原电对的还原电位 -4.8 eV。与 RL1 染料相比,添加共轭单元后带隙的变化不大,其中 RL1-T 的带隙减少了约 3%,说明噻吩单元可以减少染料 RL1 的带隙,有利于增强染料的光电转化效率。

2.3 染料吸收光谱的分析

通过对染料进行激发态计算,得到乙醇溶剂环境下染料的紫外吸收光谱如图 5 所示。5 种染料在 $300\sim 400$ nm 波长内都有一个吸收峰,摩尔吸光系数由大到小依次为染料 $\text{RL1-P} > \text{RL1-O} > \text{RL1-B} > \text{RL1-T} > \text{RL1}$;在 $500\sim 900$ nm 出现的吸收峰,摩尔吸光系数由大到小依次为染料 $\text{RL1-T} > \text{RL1-P} > \text{RL1-O} > \text{RL1} > \text{RL1-B}$ 。与 RL1 的最大吸收峰为 685.69 nm 相比,RL1-B 的吸收峰为 626.54 nm,产生少量蓝移,RL1-T 的吸收峰为 691.19 nm,产生少量红移,而染料 RL1-O 和 RL1-P 基本与 RL1 一致。从摩尔吸光系数分析可知,引入新的共轭单元后,增加了染料的吸光性能。

表 2 是染料的电子跃迁参数,只列出了振子强度大于 0.1 的情况。从表 2 可知,最大吸收都发生在 $S_0 \rightarrow S_1$ 激发态跃迁上,并且对应的激发能最小、振子强度最大。按照激发能排序为 $\text{RL1-T}(1.7938 \text{ eV}) < \text{RL1}(1.8082 \text{ eV}) < \text{RL1-O}(1.8297 \text{ eV}) < \text{RL1-P}(1.9046 \text{ eV}) < \text{RL1-B}(1.9789 \text{ eV})$,说明增加共轭单元对 RL1 染料受激发的难易程度影响不大。从电子跃迁的贡献可知,5 种染料的 $S_0 \rightarrow S_1$ 激发态基本都是由 HOMO 轨道向 LUMO 轨道的跃迁贡献(大于 98%)。从其他激发态的跃迁性质可知,敏化剂分子发生跃迁是多个分子轨道电子跃迁共同作用的结果。其中, $S_0 \rightarrow S_3$ 激发态主要由 HOMO-1 轨道向 LUMO 轨道的跃迁贡献(大于 45%),是第 2 个容易受激发的状态。综合考虑激发能和振子强度,新设计的 4 种染料都比 RL1 具有更好的电子受激发跃迁表现。

2.4 染料电荷转移分析

振子强度是原子吸收的重要参数,属于能级跃迁强度的度量,在吸收光谱上反映为吸收峰的积分强度,它的大小直接反映与吸收峰相对应的跃迁几率的大小。在跃迁性质表中,选择振子强度大于 0.5 的 $S_0 \rightarrow S_1$ 和 $S_0 \rightarrow S_3$ 激发态进行电荷转移分析,包括空穴-电子分析和电荷转移量分析。

2.4.1 空穴-电子分析

5 种染料的空穴-电子图、 $C_{\text{hole}}-C_{\text{elec}}$ 图、 S_r 函数、电子转移距离(D)、空穴与电子的重叠程度(S_r)、空穴和电子的分离程度(t)等结果如表 3 所示。从表 3 可以看出 5 种染料的三苯胺基团都因为电子向外转移形成电子空穴,电子向苯并噻二唑、 π 桥和氰酸基处聚集,特别是 S_3 激发态下,苯并噻二唑以及增加的共轭单元都产生了一定量的空穴,说明起到了电子供体的作用。根据空穴和电子分布平滑化描述的 $C_{\text{hole}}-C_{\text{elec}}$ 图,可以更直观地看出染料分子在 $S_0 \rightarrow S_1$ 激发态空穴和电子质心距离远,两者重叠程度小,发生明显的电荷转移激发。对比可知,新设计的 4 种染料电子转移距离增加, S_r 指数降低,电子重叠程度下降,这是由于分子长度的增加有利于空穴与电子的分离。在 $S_0 \rightarrow S_3$ 激发态,染料的 C_{hole} 区域与 C_{elec} 区域重叠面积很大,电子与空穴的质心距离很短。除染料 RL1-P 外,其余染料 t 指数小于 0,可以判断发生的跃迁属于局域激发。

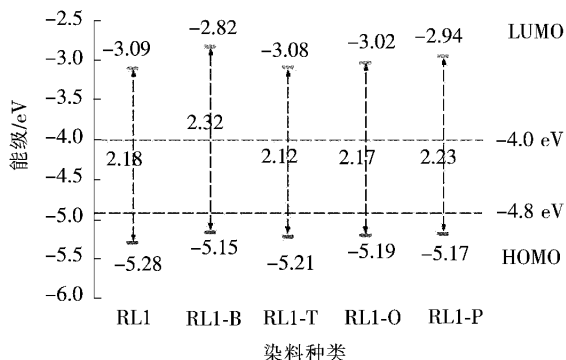


图 4 5 种染料的 HOMO 和 LUMO 能级和带隙图
Fig.4 HOMO and LUMO energy levels and band gap diagram of five dyes

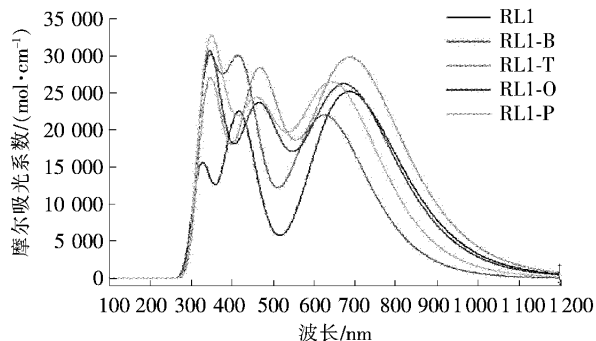


图 5 5 种染料的紫外吸收光谱图
Fig.5 UV visible absorption spectra of five dyes

表 2 5 种染料的电子跃迁参数
Tab.2 Electronic transition parameters of five dyes

染料	激发态	激发能/eV	吸收波长/nm	振子强度	跃迁性质
RL1	S ₀ →S ₁	1.808 2	685.69	0.622 5	H→L (99.7%)
	S ₀ →S ₃	2.966 5	417.95	0.548 8	H-1→L(77.1%) H→L+1(21.3%)
	S ₀ →S ₇	3.779 8	328.02	0.174 6	H→L+2(52.4%) H→L+3(18.5%) H-7→L(11.6%) H-5→L(9.4%)
	S ₀ →S ₉	3.818 1	324.73	0.104 3	H→L+3(62.6%) H-7→L(27.5%)
RL1-B	S ₀ →S ₁	1.978 9	626.54	0.541 0	H→L (96.6%)
	S ₀ →S ₃	2.921 1	424.44	0.667 5	H-1→L(97.3%)
	S ₀ →S ₄	3.339 6	371.26	0.106 5	H-1→L+1(94.2%)
	S ₀ →S ₅	3.631 7	341.39	0.516 9	H→L+2(78.5%) H-3→L(5.4%) H-2→L(5.1%)
RL1-T	S ₀ →S ₁	1.793 8	691.19	0.727 8	H→L (98.7%)
	S ₀ →S ₃	2.640 7	469.51	0.664 3	H-1→L (84.6%) H→L+1 (14.1%)
	S ₀ →S ₄	3.236 1	383.13	0.158 9	H-1→L+1 (86.7%) H-2→L (5.4%)
	S ₀ →S ₆	3.486 8	355.58	0.143 5	H-2→L (78.9%) H-1→L+1 (5.1%)
	S ₀ →S ₈	3.629 5	341.6	0.246 3	H→L+2 (61.5%) H-7→L (30.9%)
	S ₀ →S ₉	3.711 5	334.05	0.145 9	H-7→L(44.3%) H→L+2 (22.4%) H-4→L (19.1%)
RL1-O	S ₀ →S ₁	1.829 7	677.62	0.638 4	H→L (98.7%)
	S ₀ →S ₃	2.642 7	469.15	0.541 0	H-1→L (81.8%) H→L+1 (16.7%)
	S ₀ →S ₄	3.213 8	385.79	0.193 3	H-1→L+1 (86.8%) H-2→L (5.3%)
	S ₀ →S ₆	3.516 5	352.58	0.131 4	H-2→L (71.7%) H→L+2 (10.1%) H-3→L (7.7%)
	S ₀ →S ₇	3.634 6	341.12	0.341 8	H→L+2 (65.1%) H-4→L (17.5%) H-2→L (11.9%)
	S ₀ →S ₈	3.694 5	335.59	0.192 8	H-4→L (73.0%) H→L+2 (17.6%)
RL1-P	S ₀ →S ₁	1.904 6	650.98	0.636 0	H→L (98.6%)
	S ₀ →S ₃	2.671 2	464.15	0.489 5	H→L+1 (52.9%) H-1→L (45.6%)
	S ₀ →S ₄	3.251 6	381.3	0.325 7	H-1→L+1 (85.9%) H-2→L (7.7%)
	S ₀ →S ₅	3.534 6	350.77	0.140 3	H-2→L (75.8%) H→L+2 (9.4%) H-1→L+1(5.2%)
	S ₀ →S ₇	3.662 9	338.49	0.447 9	H→L+2 (78.6%) H-2→L (8.8%)

备注:表中只列举了振子强度大于 0.1 的激发态,H 代表 HOMO 和 L 代表 LUMO。

2.4.2 电荷转移量分析

按照 D-A1- π -A2 构型将染料划分为 4 个片段,基于染料分子 TD-DFT 的电子激发态计算结果,对染料各片段在 S₁ 和 S₃ 激发态下电子的变化进行分析,得到各片段电子的净转移量如表 4 所示。由数据可见,染料 RL1 在 S₁ 和 S₃ 两个激发态下都有电子从片段 D 失去,但是 A2 净得电子数与 D 静失电子数的比值并不高,只有大约 13%。从片段 A1 和 π 的净得电子数比较可知,大部分电子都留在了 A1,也就是额外受体导致了电子回流,一定程度上限制了染料的能量转化效率。通过添加共轭单元,染料 RL1-B,RL1-T,RL1-O 和 RL1-P 的片段 D 仍然失去电子,而 A2 净得电子数比 RL1 有明显地提升。S₁ 激发态下,分别增加了 161%, 158%, 75% 和 19%。S₃ 激发态,除了 RL1-O 染料外,RL1-B,RL1-O 和 RL1-P 的片段 A2 得电子数比 RL1 增加了 1~4 倍。这表明 4 个新染料在受激发后,会有更多的电子在分子内部转移到受体上,从而有利于其能量转化效率的提高。从数据上分析可知,新的共轭单元的增加既减弱了 A1 的吸电子能力,还在 S₃ 激发态片段 D 供电能力不强时,起到一定的电子供体的作用。其中,RL1-B,RL1-T 的电子供体 D 具有更多的失电子数,额外受体 A1 具有更少的得电子数,氰基乙酸基团 A2 具有更多的得电子数,因此苯和噻吩修饰的染料分子在理论上具有更优的性能。

表3 在 S_1 和 S_3 激发态下 5 种染料的空间-电子分析
 Tab.3 Hole-electron analysis of five dyes in S_1 and S_3 excited states

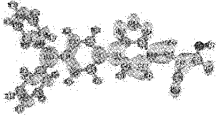
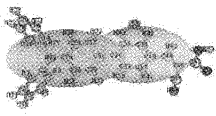
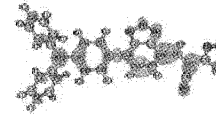
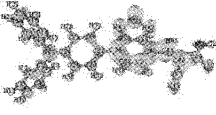
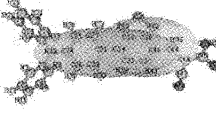
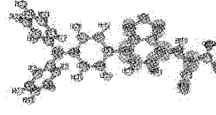
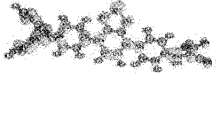

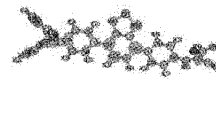



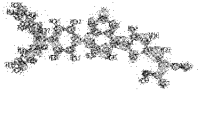
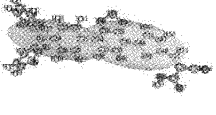

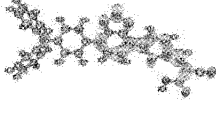

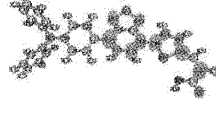
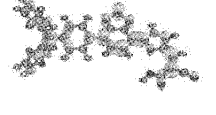
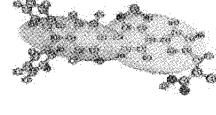
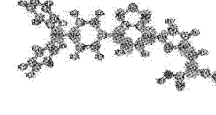
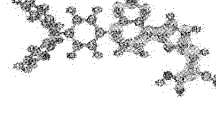

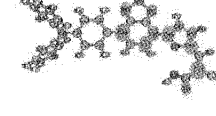

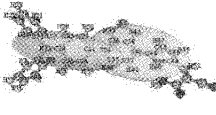
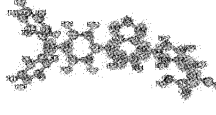
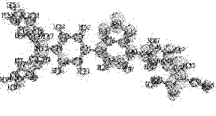
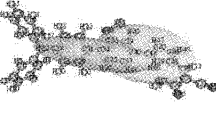
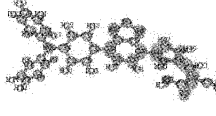
染料	激发态	空穴-电子图	$C_{hole}-C_{ele}$ 图	Sr 函数图	$D/\text{\AA}$	Sr	$t/\text{\AA}$
RL1	S_1				6.03	0.503	2.673
	S_3				3.37	0.717	-0.270
RL1-B	S_1				8.33	0.382	4.620
	S_3				3.71	0.694	-0.928
RL1-T	S_1				7.793	0.443	3.858
	S_3				2.480	0.740	-2.166
RL1-O	S_1				7.160	0.448	3.437
	S_3				2.235	0.724	-2.041
RL1-P	S_1				6.690	0.464	2.885
	S_3				4.652	0.609	0.185

表4 在 S_1 和 S_3 激发态下5种染料每个片段的电子净转移量Tab.4 Net electron transfer amount of each fragment of 5 dyes under S_1 and S_3 excited states

染料	激发态	片段				流向 A2 电子占 D 失去电子比例/%
		D	A1	π	A2	
RL1	S_1	-0.779 60	0.509 65	0.180 07	0.089 88	11.5
	S_3	-0.386 75	0.222 23	0.113 53	0.050 99	13.2
RL1-B	S_1	-0.828 70	0.456 42	0.137 97	0.234 30	28.3
	S_3	-0.217 10	-0.043 73	-0.011 97	0.272 80	125.7
RL1-T	S_1	-0.777 17	0.354 75	0.190 34	0.232 08	29.9
	S_3	-0.259 75	0.181 64	-0.034 85	0.112 96	43.5
RL1-O	S_1	-0.768 82	0.407 09	0.204 45	0.157 29	20.5
	S_3	-0.268 46	0.247 35	-0.005 12	0.026 23	9.8
RL1-P	S_1	-0.660 10	0.474 16	0.079 26	0.106 68	16.2
	S_3	-0.505 56	0.322 50	-0.009 57	0.192 64	38.1

3 结 语

本文针对经典的 D-A- π -A 型三苯胺基染料的分子内回流现象,通过在额外受体和乙烯之间增加新的共轭单元,设计了4种新的染料分子。利用 DFT 和 TD-DFT 方法对电子结构、电荷分布、能级、紫外可见吸收光谱和激发能等进行了理论研究,利用空穴-电子分析考察了染料激发态电子的激发特征,量化了染料激发态电子的净转移量。

1)引入共轭单元后,分子间键长基本没有变化。但是苯和吡咯导致分子内出现约 30.0° 的夹角,噻吩和呋喃则保持了较好的共面性。

2)5种染料的电子受激发后,均可以从 HOMO 轨道跃迁到 LUMO 轨道,并且 HOMO 轨道、LUMO 轨道的能级值能够满足制备染料敏化太阳能电池的能级要求。

3)紫外可见吸收光谱研究表明,5种染料的吸收范围近似,但设计的4种染料与 RL1 染料具有更高的摩尔吸光系数。

4)RL1 染料激发态电子净转移量的结果表明,苯并噻二唑起到额外受体的作用,但是由于较强的吸电子能力,导致了一定的电子回流。

5)与染料 RL1 相比,新设计的染料 RL1-B,RL1-T,RL1-O 和 RL1-P 苯并噻二唑的电子回流减弱,新引入的共轭单元在 S_3 激发态下还可以起到电子供体的作用,从而导致羧基乙酸基团得电子数显著增强。其中,RL1-B,RL1-T 的分子内电子转移性能更优。

本论文只研究了4种共轭单元对三苯胺基染料的调控作用,更多共轭单元的影响还有待继续进行深入地研究和归纳,从而为三苯胺基染料性能的提升提供更多的指导。

参考文献/References:

- [1] WU Y, ZHU W H, ZAKEERUDDIN S M, et al. Insight into D-A- π -A structured sensitizers: A promising route to highly efficient and stable dye-sensitized solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(18): 9307-9318.
- [2] WAN T, LIU Y, XIA C, et al. Effect on photovoltaic performance of D-A- π -A motif polymer dye sensitizers by adopting the complex of metal with diamine as auxiliary electron acceptor[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(24): 21170-21179.
- [3] OREGAN B, GR ATZEL M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films[J]. Nature, 1991(353): 737-740.
- [4] 孙旭辉,包塔娜,张凌云,等.染料敏化太阳能电池的研究进展[J].化工进展,2012,31(1):47-52.
SUN Xuhui, BAO Tana, ZHANG Lingyun, et al. Research progress of dye-sensitized solar cells[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(1):47-52.
- [5] MATHEW S, YELLA A, GAO P, et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers[J]. Nature Chemistry, 2014, 6(3): 242-247.

- [6] LEE C P, LIN R Y, LIN L, et al. Recent progress in organic sensitizers for dye-sensitized solar cells[J]. RSC Advances, 2015, 5(30): 23810-23825.
- [7] WU Y Z, ZHU W H. Organic sensitizers from D- π -A to D-A- π -A effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 35: 2237-2258.
- [8] 杨贺玮, 官俊杰, 高峰, 等. D-A- π -A 结构染料敏化剂研究进展[J]. 有机化学, 2015, 35: 2237-2258.
YANG Hewei, GUAN Junjie, GAO Feng, et al. Research Progress on the Application of D-A- π -A Featured Sensitizer in the Dye Sensitized Solar Cells[J]. Journal of Organic Chemistry, 2015, 35: 2237-2258.
- [9] FENG H J, LI R R, SONG Y C, et al. Novel D- π -A- π -A coumarin dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells: Effect of π -bridge on optical, electrochemical, and photovoltaic performance[J]. Journal of Power Sources, 2017, 345: 59-66.
- [10] 于奕峰, 胡智超, 吕海军, 等. 三苯胺类太阳能电池染料敏化剂的研究进展[J]. 河北科技大学学报, 2015, 36(2): 210-218.
YU Yifeng, HU Zhichao, LYU Haijun, et al. Research progress of triphenylamine dye sensitizers of solar cells[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(2): 210-218.
- [11] ZHAO C W, WANG T Y, LI D M, et al. Synthesis and characterization of triphenylamine modified azobenzene dyes[J]. Dyes and Pigments, 2017, 137: 256-264.
- [12] KITAMURA T, IKEDA M, SHIGAKI K, et al. Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO₂ solar cells[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 1806-1812.
- [13] LIN R Y, LEE C P, CHEN Y C, et al. Benzothiadiazole-containing donor-acceptor-acceptor type organic sensitizers for solar cells with ZnO photoanodes[J]. Chemical Communications, 2012, 48(99): 12071-12073.
- [14] 樊新召, 李昆杰, 韩江则, 等. 第二受体单元对三苯胺类敏化染料性能影响的计算[J]. 河北科技大学学报, 2017, 38(6): 555-563.
FAN Xinzhao, LI Kunjie, HAN Jiangze, et al. Computational study of the influence of second receptor unit on the performance of triphenylamine sensitized dyes[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2017, 38(6): 555-563.
- [15] LI Y, MI L, WANG H, et al. Design, electron transfer process, and opto-electronic property of solar cell using triphenylamine-based D- π -A architectures[J]. Materials, 2019, 12(1): 1-26.
- [16] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 16, Revision A.03[CP]. Wallingford CT: Gaussian Inc, 2016.
- [17] CAI Z L, MAXWELL J C, JEFFREY R, et al. Density functional theory for charge transfer: The nature of the N-bands of porphyrins and chlorophylls revealed through CAM-B3LYP, CASPT2, and SAC-CI calculations[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(31): 15624-15632.
- [18] COSSI M, REGA N, SCALMANI G, et al. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model[J]. Journal of Computational Chemistry, 2003, 24(6): 669-681.
- [19] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [20] Nagarajan N, SHI L X, XIAO H, et al. PtAu₃ cluster complexes with narrow-band emissions for solution-processed organic light emitting diodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 9: 2604-2614.
- [21] KRITCHENKOV I S, CHELUSHKIN P S, SOKOLOV V V, et al. Near-infrared [Ir(N^C)₂(N^N)]⁺ emitters and their noncovalent adducts with human serum albumin: Synthesis and photophysical and computational study[J]. Organometallics, 2019, 38(19): 3740-3751.