

杂环戊二烯作为 π -桥调控锌卟啉染料光电性能的理论研究

高倩倩 袁清堂 宋旭锋 于艳敏* 郭 静

(北京工业大学环境化工系,绿色催化与分离北京市重点实验室,北京 100124)

摘要: 为了研究杂环戊二烯作为 π -桥对锌卟啉染料光电性能的影响,在染料YD2-*o*-C8的基础上,通过引入含有不同杂原子的杂环戊二烯作为 π -桥设计了6种新型锌卟啉染料。采用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)方法对染料的前线分子轨道、吸收光谱和电子-空穴分离特性进行研究。结果表明,与染料YD2-*o*-C8相比,杂环戊二烯的引入可以提升卟啉染料的光电性能,且改变杂原子可以调控卟啉染料的光电性能。对杂环戊二烯性质与卟啉染料光电性能的相关性研究发现,杂环戊二烯的最低空轨道能级与卟啉染料光电性能之间具有较好的线性关系。杂环戊二烯的接受电子能力越强,相应卟啉染料的光电性能越好。硅杂环戊二烯由于具有最强的接受电子能力而使相应的卟啉染料具有最宽的光谱吸收范围以及最强的分子内电荷转移能力。

关键词: 卟啉; 染料; 杂环戊二烯; π -桥; 密度泛函理论

中图分类号: TM914.4*2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)02-0295-09

DOI: 10.11862/CJIC.2022.018

Theoretical Study on Regulation of Photoelectric Properties of Zinc Porphyrin Dyes with Heterocyclopentadiene as π -Bridge

GAO Qian-Qian YUAN Qing-Tang SONG Xu-Feng YU Yan-Min* GUO Jing

(Beijing Key Laboratory for Green Catalysis and Separation, Department of Environmental Chemical Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: To explore the regulation of photoelectric properties of zinc porphyrin dyes with heterocyclopentadiene as π -bridge, six new zinc porphyrin dyes were designed by introducing heterocyclopentadiene with different heteroatoms as the π -bridge based on the reference dye YD2-*o*-C8. The frontier molecular orbital energy levels, absorption spectra, and the hole-electron separation characteristics of the designed dyes were investigated using the density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) methods. The results show that compared with the reference dye YD2-*o*-C8, the introduction of heterocyclopentadiene in π -bridge can improve the photoelectric performance of dyes. The photoelectric properties of porphyrin dyes can be regulated by changing heteroatoms. Further analysis on the relationship between the properties of heterocyclopentadienes and the photoelectric performance of the porphyrin dyes shows that the lowest unoccupied molecular orbital energy level of heterocyclopentadienes has a good linear relationship with the photoelectric properties of the designed porphyrin dyes. The stronger electron receiving ability of heterocyclopentadiene can lead to the better performance of the porphyrin dye. The silicon-heterocyclopentadiene is of the strongest electron receiving ability, and the corresponding porphyrin dye has the widest absorption spectra and the strongest intramolecular charge transfer ability.

Keywords: porphyrin; dye; heterocyclopentadiene; π -bridge; density functional theory

收稿日期: 2021-08-11。收修改稿日期: 2021-11-18。

国家自然科学基金(No.21776021)和北京高校卓越青年科学家计划项目(No.BJJWZYJH0201910005017)资助。

*通信联系人。E-mail: ymyu@bjut.edu.cn

0 引言

随着全球能源危机的加剧,染料敏化太阳能电池的研究越来越受到国内外学者的广泛关注^[1-3]。染料敏化太阳能电池可以通过模拟自然界中植物的光合作用将光能转化为电能,同时具备光电性能易调节、制作工艺简单、生产成本低廉、绿色环保等优势。染料敏化剂作为染料敏化太阳能电池中光捕获和电子产生及传递的重要组成部分,对染料敏化太阳能电池的光电转换效率起着主导作用^[4-5]。

卟啉作为叶绿素的主体结构,其激发态相对稳定、吸光能力相对较强、结构易于调整,具有构筑高效染料敏化剂的潜质^[6]。1993年,Grätzel首次研制了以卟啉作为染料敏化剂的染料敏化太阳能电池,并获得了2.6%的光电转换效率^[7]。其后,国内外学者通过实验和理论模拟的方法对卟啉染料的设计和开发进行了大量的研究,并取得了重大进展^[8-10]。2011年,Grätzel等合成了D- π -A构型的锌卟啉染料YD2-*o*-C8(图1)^[11]。YD2-*o*-C8是目前光电转换性能最好的卟啉染料之一,也常作为基准染料用来构筑更高效的卟啉染料敏化剂。国内外学者对卟啉染料的电子供体、电子受体以及 π -桥进行改进,以得到具有更高性能的卟啉染料。对电子供体进行改进可以缩小染料的前线分子轨道能隙,促进染料对长波长区域光能的吸收^[12-14]。本课题组在YD2-*o*-C8基础上把富电子的五元杂环引入电子供体,设计得到了比YD2-*o*-C8光电性能更优良的卟啉染料^[14]。羧基是YD2-*o*-C8的电子受体兼锚定基团,可以跟TiO₂半导体表面相互作用,使染料连接在TiO₂半导体表面,并构成电子从染料转移至TiO₂半导体的通路。对羧基锚定基团进行改进,可以促进电子从染料注入TiO₂半导体导带中。Kim等设计、合成了一种以氰基丙烯酸为电子受体兼锚定基团的染料

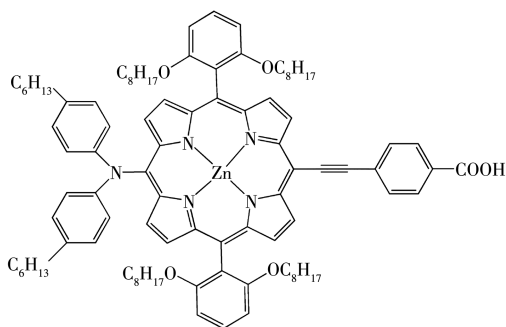


图1 YD2-*o*-C8的结构

Fig.1 Structure of YD2-*o*-C8

SGT-012,实现了染料分子内电荷转移能力的增强^[15]。Zhang等以乙内酰脲和巴比妥酸为锚定基团使染料与TiO₂半导体之间呈现了较强的吸附能力和电子注入能力^[16]。 π -桥连接染料的电子供体和电子受体,并形成分子内电荷转移的通道。改进染料的 π -桥可以促进前线分子轨道的有效定域分离,增大分子内电荷转移距离,进而提升染料敏化剂的光电转换性能。Son等引入噻唑基团作为 π -桥设计并合成了染料CNU-OC8,噻唑的吸电子作用增强了染料的光谱响应和电子注入驱动力^[17]。除了改变电子供体、电子受体和 π -桥的结构外,在D- π -A构型的染料结构中额外引入一个吸电子基团作为辅助受体构成D-A'- π -A型染料也可以有效提高染料敏化剂的性能^[18-21]。Grätzel等在YD2-*o*-C8基础上,引入苯并噻二唑基团作为辅助受体,并将二苯胺中的己基换成2,4-二己氧基苯基合成了染料SM315,成功使染料敏化太阳能电池的光电转换效率提升至13%^[19]。Li等以一系列缺电子的杂环基团作为辅助受体,使染料的吸收光谱发生了明显的红移,增强了染料的光电性能^[20]。在不断对卟啉染料结构进行改进的研究中发现,杂环的引入以及杂原子的种类对卟啉染料光电性能的影响巨大。Zheng等分别以噻吩基和呋喃基替换YD2-*o*-C8 π -桥中的苯基,合成了分子结构上仅相差一个杂原子的染料敏化剂JP-S和JP-O,其中JP-S拥有更强的光捕获能力^[22]。

尽管目前实验上已经有关于杂原子不同改变卟啉染料光电性能的报道^[22-24],但含有不同杂原子的杂环戊二烯基团作为 π -桥对卟啉染料光电性能的影响规律和影响机制尚需要进一步研究。为了系统研究具有不同杂原子的杂环戊二烯基团对卟啉染料光电性能的影响和调控,我们在染料YD2-*o*-C8的基础上引入噻吩[3,4-*B*]吡嗪作为辅助受体,以含有不同杂原子(Si、P、Se、S、O、N)的杂环戊二烯基团作为 π -桥设计得到了6种D-A'- π -A型的新型卟啉染料Dye-R(R=Si、P、Se、S、O、N)(图2)。用甲基和甲氧基替代YD2-*o*-C8电子供体上的己基和辛氧基以减少计算成本。已经有文献证明这种结构的简化对YD2-*o*-C8的光电性质影响非常小^[11,16-17,25-26]。采用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)对染料Dye-R的结构和光电性质进行计算模拟,考察含有不同杂原子的杂环戊二烯基团作为 π -桥对卟啉染料光电性能的影响和调控。

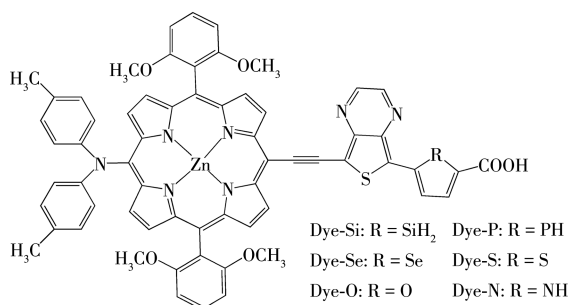


图2 Dye-R (R=Si、P、Se、S、O、N)的结构

Fig.2 Structures of Dye-R (R=Si, P, Se, S, O, N)

1 计算方法

所有的DFT和TD-DFT计算都用Gaussian 16软件^[27]完成。染料的基态结构优化采用B3LYP^[28]方法,且Zn原子采用LANL2DZ基组,其它原子采用6-31G(d)基组。在相同水平下对基态结构进行频率计算确保基态结构是稳态结构。优化后的染料Dye-R的结构列于图S1(Supporting information)中。在基态结构优化基础上,采用TD-DFT对染料的单重激发态性质进行计算。选用不同的泛函(B3LYP^[28]、CAM-B3LYP^[29]、PBE0^[30]和M06-2X^[31])计算参考染料YD2-o-C8的UV-Vis吸收光谱,并与实验值进行比

较。结果列于表1中。从表中数据可以得到,PBE0方法得到的结果与实验结果最接近。为了考察色散校正对结构优化的影响,我们还采用B3LYP-D3方法对染料结构进行优化,并在此基础上采用PBE0泛函计算染料的光电性质,最终得到了与B3LYP方法相似的计算结果(图S2和表S1)。这说明色散校正对染料的结构和光电性质影响较小。所以本文中的DFT计算选用B3LYP方法,TD-DFT计算选用PBE0泛函。计算过程中采用极化连续溶剂模型(PCM)^[32]计算四氢呋喃的溶剂化效应。使用Multiwfn 3.8^[33]分析染料的光谱性质和电子-空穴特性^[34],其中描述染料电子与空穴质心之间距离的 D 指数、描述染料电子与空穴重叠程度的 S_r 指数以及描述电子和空穴之间相互作用的激子结合能(E_{coul})可以通过下列公式计算得到^[35-36]:

$$D = \sqrt{D_x^2 + D_y^2 + D_z^2}$$

$$S_r = \int S_r(r) dr = \int \sqrt{\rho^{\text{hole}}(r) \rho^{\text{ele}}(r)} dr$$

$$E_{\text{coul}} = \iint \frac{\rho^{\text{hole}}(r_1) \rho^{\text{ele}}(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

其中, ρ^{hole} 和 ρ^{ele} 分别表示空穴分布和电子分布, r 为坐标矢量。

表1 不同泛函方法计算得到的染料YD2-o-C8的Q带最大吸收波长

Table 1 Maximum absorption wavelength of Q-band for Dye YD2-o-C8 by different functional methods

Method	B3LYP	PBE0	CAM-B3LYP	M06-2X	Ref. ^[11]
$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	668	645	607	592	645

2 结果与讨论

2.1 前线分子轨道

前线分子轨道能级是决定染料性能的一个重要参数。染料敏化剂的最高占据分子轨道(HOMO)能级应低于电解质的氧化还原电势,以保证染料敏化剂的还原再生。同时,染料敏化剂的最低空轨道(LUMO)能级应高于半导体导带的能级,以保证电子有足够的驱动力注入到半导体中。计算得到的染料Dye-R的前线分子轨道能级如图3所示。从图中可以看出,染料Dye-R的HOMO能级非常接近,在-4.78~-4.71 eV范围内波动,略高于YD2-o-C8的HOMO能级,且都低于碘电解质的氧化还原电势(-4.6 eV)^[37],表明所设计的染料Dye-R均能够从碘电解质 I^-/I_3^- 中有效获得电子,使染料得以还原再生。染料的LUMO能级变化范围相对较大,在-2.91~-3.13 eV范围内变化,低于YD2-o-C8的LUMO能

级,且均高于 TiO_2 的导带能级(-4.0 eV)^[38],这说明新设计的染料Dye-R有足够的驱动力使电子从染料注入到半导体导带。在锌卟啉染料中引入含有不同杂原子的杂环戊二烯基团,杂原子的改变对HOMO

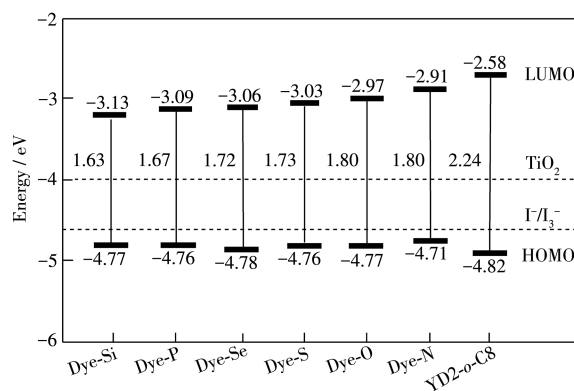


图3 染料的前线分子轨道能级

Fig.3 Frontier molecular orbital energy levels of the dyes

能级的影响不大,主要影响染料的LUMO能级。不同杂原子作用下染料Dye-R的LUMO能级大小顺序为Dye-Si<Dye-P<Dye-Se<Dye-S<Dye-O<Dye-N。其中含有硅杂环戊二烯基团的染料Dye-Si具有最低的LUMO能级。与参考染料YD2-*o*-C8相比,染料Dye-R略微升高的HOMO能级和明显降低的LUMO能级有效减小了卟啉染料的前线分子轨道能隙,使染料的 π - π^* 跃迁能降低。染料Dye-R前线分子轨道能隙的大小顺序为Dye-Si<Dye-P<Dye-Se<Dye-S<Dye-O=Dye-N<YD2-*o*-C8。硅杂环戊二烯基团作用下的染料Dye-Si具有最低的前线分子轨道能隙,进而具有较低的 π - π^* 跃迁能,这可能使UV-Vis吸收光谱红移。

染料分子中前线分子轨道的理想分布是HOMO主要位于染料的电子供体基团,LUMO主要位于染料的 π -桥至电子受体部分。表2定量地给出了染料的HOMO和LUMO在各基团上的分布比例。图4直观地给出了各染料的前线分子轨道分布图。从图4及表2中数据可以看出,与染料YD2-*o*-C8相比,染料Dye-R由于与YD2-*o*-C8具有相同的电子供体,虽然杂环戊二烯基团的引入使HOMO在电子供体二苯胺上的分布略有降低,但仍然主要分布在二苯胺基团和卟啉环上,且杂原子的改变对染料Dye-R的HOMO分布影响不大。杂环戊二烯基团的引入主要改变染料的LUMO分布。由于染料Dye-R

与YD2-*o*-C8具有相同的羧基锚定基团,LUMO在各染料羧基上的分布基本相同。杂环戊二烯的引入主要改变LUMO在 π -桥各基团上的分布。与染料YD2-*o*-C8的LUMO最大分布聚集在卟啉环上不同,染料Dye-R的LUMO分布由卟啉环离域至噻吩[3,4-B]吡嗪和杂环戊二烯基团上,且最大分布聚集在噻吩[3,4-B]吡嗪基团上。杂环戊二烯基团中杂原子不同,染料Dye-R的LUMO在杂环戊二烯基团上的分布也不同。染料Dye-R的LUMO在杂环戊二烯基团上的分布比例大小顺序为Dye-Si>Dye-P>Dye-Se>Dye-S>Dye-O>Dye-N。硅杂环戊二烯基团上具有较大的LUMO分布,有利于染料Dye-Si实现更好的前线分子轨道分离,并促进染料的分子内电荷转移。

2.2 UV-Vis吸收光谱

UV-Vis吸收光谱可以反映染料敏化剂对光子的吸收范围和吸收强度。染料吸收光谱的拓宽和增强都表明染料具有更强的光捕获能力。图5给出了各染料模拟得到的UV-Vis吸收光谱。从图5中看出,所有染料都有2个明显的吸收带,符合卟啉染料的基本特征,其中Q带最大吸收波长位于640~830 nm范围内,对应 $S_0 \rightarrow S_1$ 激发。各染料Q带的最大吸收波长($\lambda_{\max}$)以及相应的振子强度(f)、摩尔消光系数(ϵ)、主要跃迁贡献和光捕获效率(LHE)均列于表3中。从表3数据可知,染料HOMO $\rightarrow$ LUMO的跃迁是 $S_0 \rightarrow S_1$ 激发的主要贡献者。且与YD2-*o*-C8相

表2 染料HOMO和LUMO的分布(%)
Table 2 Distribution of HOMO and LUMO of the dyes (%)^a

Dye	Orbit	A	B	C	D	E	F
Dye-Si	HOMO	29	44	6	12	8	1
	LUMO	1	22	6	46	22	3
Dye-P	HOMO	29	45	6	12	7	1
	LUMO	1	23	6	49	18	3
Dye-Se	HOMO	30	45	6	12	6	1
	LUMO	1	24	6	52	14	3
Dye-S	HOMO	30	46	6	12	5	1
	LUMO	1	25	6	52	13	3
Dye-O	HOMO	31	46	6	11	5	1
	LUMO	1	29	6	52	9	3
Dye-N	HOMO	25	46	7	14	7	1
	LUMO	1	27	6	57	7	2
YD2- <i>o</i> -C8	HOMO	44	47	5	—	3	1
	LUMO	3	77	7	—	10	3

^a A-F represents diphenylamine, porphyrin with auxiliary donor, ethynyl, thiophene [3,4-b] pyrazine, heterocyclopentadiene/phenyl, and carboxyl group, respectively.

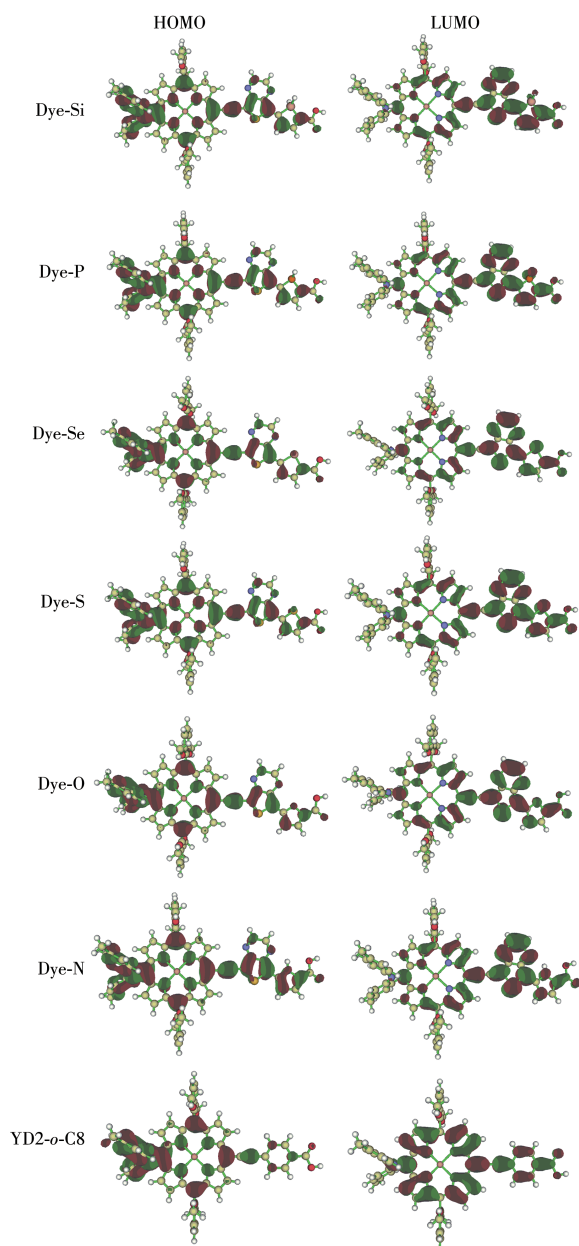


图4 染料的前线分子轨道

Fig.4 Frontier molecular orbitals of the dyes

比,染料Dye-R的Q带均发生了红移,具有更宽的光谱吸收范围。杂环戊二烯基团中杂原子的不同可以改变染料Dye-R的光谱红移程度。含硅杂环戊二烯基团的染料Dye-Si的Q带最大吸收波长为826 nm,红移程度最大。杂原子除了影响光谱的吸收范围外,对光谱吸收强度也有影响。与YD2-*o*-C8相比,染料Dye-R的Q带不仅发生了红移,吸光强度也大大增强,且不同杂原子作用下染料Dye-R的吸光强度大小顺序为Dye-Si>Dye-P>Dye-Se>Dye-S>Dye-O>Dye-N。含硅杂环戊二烯基团的染料Dye-Si具有最强的光谱吸收强度。根据染料的振子强度,通过公式 $LHE(\lambda)=1-10^{-f[39]}$ 计算各染料的光捕获效率,结果发现染料Dye-R的光捕获效率均大于90%,与YD2-*o*-C8的光捕获效率相比具有显著提升。且不同杂原子作用下染料Dye-R的LHE值的变化顺序为Dye-Si(95.9%)>Dye-P(95.4%)>Dye-Se(94.8%)>Dye-S(94.5%)>Dye-O(94.0%)>Dye-N(93.0%),与染料LUMO能级的变化顺序一致。硅杂环戊二烯基团引入 π -桥使染料具有更宽的光谱范围,更强的吸光强度以及更高的光捕获效率。

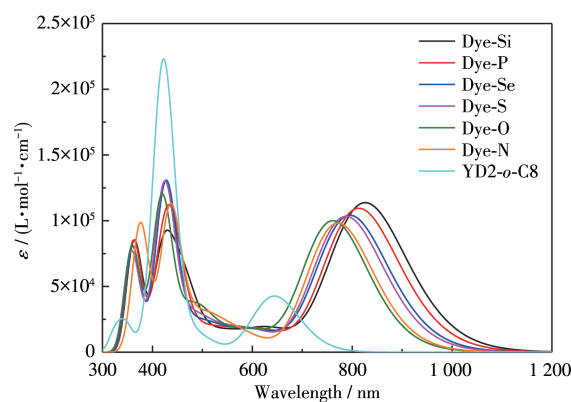


图5 模拟的染料的UV-Vis吸收光谱

Fig.5 Simulated UV-Vis absorption spectra of the dyes

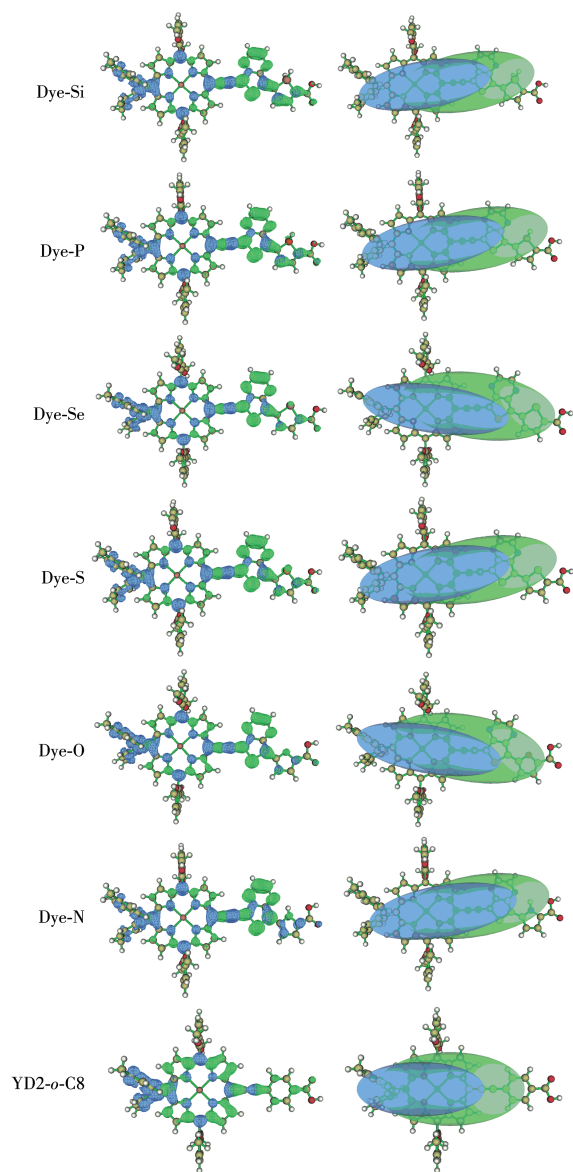
表3 染料Q带的 $\lambda_{\max}$ 、 f 、 ϵ 、主要跃迁贡献和LHETable 3 $\lambda_{\max}$, f , ϵ , major transition contribution, and LHE of Q band of the dyes

Dye	$\lambda_{\max}$ / nm	f	ϵ / (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)	Major transition configuration ^a	LHE / %
Dye-Si	826	1.391 0	1.138×10 ⁵	H → L (97.4%)	95.9
Dye-P	814	1.338 8	1.095×10 ⁵	H → L (97.1%)	95.4
Dye-Se	796	1.273 4	1.042×10 ⁵	H → L (96.7%)	94.8
Dye-S	788	1.263 3	1.033×10 ⁵	H → L (96.6%)	94.5
Dye-O	762	1.222 6	1.000×10 ⁵	H → L (96.1%)	94.0
Dye-N	767	1.201 2	9.818×10 ⁴	H → L (96.2%)	93.7
YD2- <i>o</i> -C8	645	0.519 7	4.265×10 ⁴	H → L (90.8%)	69.8

^a H represents HOMO; L represents LUMO.

2.3 电子-空穴特性

有效的电子-空穴分离有利于促进染料的分子内电荷转移,并提升染料敏化太阳能电池的光电转换效率。为了准确评估各染料分子内电子-空穴的分布,并深入研究杂环戊二烯作为 π -桥对卟啉染料分子内电子-空穴分离特性及电荷转移能力的影响,我们对染料的电子-空穴性质^[33-34]进行了分析。空穴分布用于描述被激发的电子从哪里来,电子分布用于描述被激发的电子到哪里去。各染料的电子-空穴分布如图6所示,蓝色表示空穴分布,绿色



Blue represents hole distribution, green represents electron distribution

图6 染料的空穴-电子分布图及等值面图

Fig.6 Hole-electron distribution maps and isosurface maps of the dyes

代表电子分布。从图6可以直观地看到染料分子电子和空穴的分布以及电子-空穴的分离程度。各染料空穴分布相似,主要分布在电子供体二苯胺上,而各染料的电子分布则不相同。染料YD2-o-C8的电子分布有相当一部分聚集在卟啉环上,而染料Dye-R的电子分布主要分布在噻吩[3,4-B]吡嗪、杂环戊二烯和羧基上。因此染料Dye-R具有比YD2-o-C8更加明显的电子-空穴定域分离特征。空穴到电子的方向也表明了分子内电荷转移的方向。为了进一步定量地描述染料电子和空穴的分离程度,我们对描述染料电子和空穴质心之间距离的 D 指数和染料电子与空穴重叠程度的 S_r 指数进行了计算。计算结果列于表4中。 D 指数越大, S_r 指数越小,表明染料的电子和空穴分离程度越好,越有利于染料分子内电荷转移。从表4数据可以看出,染料Dye-R具有比YD2-o-C8更大的 D 指数和更小的 S_r 指数,表明染料Dye-R具有更好的电子-空穴分离特征和分子内电荷转移能力。此外,染料的 E_{coul} 描述的是电子和空穴之间的作用能, E_{coul} 值越小,电子-空穴对越容易分离,越有利于分子内的电荷转移。Dye-R具有比YD2-o-C8更小的激子结合能。其中Dye-Si具备最大的 D 指数、最小的 S_r 指数和最低的 E_{coul} ,这表明硅杂环戊二烯基团引入 π -桥使染料获得了最明显的性能提升。这也与前述前线分子轨道及光谱的分析结果一致。

表4 染料的 D 指数、 S_r 指数和 E_{coul}

Table 4 D index, S_r index and E_{coul} of the dyes

Dye	D / nm	S_r / nm	$E_{\text{coul}} / \text{eV}$
Dye-Si	0.530	0.067	2.49
Dye-P	0.511	0.068	2.55
Dye-Se	0.500	0.068	2.56
Dye-S	0.495	0.068	2.56
Dye-O	0.454	0.069	2.62
Dye-N	0.393	0.069	2.69
YD2-o-C8	0.324	0.070	2.93

2.4 杂环戊二烯性质与染料光电性能的关系

为了进一步阐明杂环戊二烯基团作为 π -桥对卟啉染料光电性能的影响和调控,采用相同的泛函和基组优化了杂环戊二烯分子在气相下的结构,并计算了其前线分子轨道能级、电子亲和能(EA)和垂直电离势(IP)(结果列于表5),并对杂环戊二烯的性质与卟啉染料光电性能之间的关系进行了研究。从表5中数据可以看出,杂环戊二烯中杂原子的不

同主要改变杂环戊二烯的 LUMO 能级和电子亲和能,对 HOMO 能级和垂直电离势的影响不大。不同杂原子作用下杂环戊二烯的 LUMO 能级的变化趋势为 $\text{Si} < \text{P} < \text{Se} < \text{S} < \text{O} < \text{N}$ 。LUMO 能级越低,表明杂环戊二烯的得电子能力越强。硅杂环戊二烯的 LUMO 能级最低,表明硅杂环戊二烯具有最强的接受电子的能力。这可能是由于硅原子与相邻的丁二烯结构之间存在 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭作用^[40-41]。对杂环戊二烯的 LUMO 能级对染料的光电性质进行线性回归发现,

杂环戊二烯的 LUMO 能级与染料的 LUMO 能级、Q 带的 λ_{max} 、LHE 以及 D 指数均有较好的线性关系(图 7)。随着杂环戊二烯的 LUMO 能级降低,杂环戊二烯基团作为 π -桥引入卟啉染料,也使得染料的 LUMO 值降低,并进一步拓宽了染料的吸光范围,增强了吸光强度,促进了分子内电子-空穴分离。杂环戊二烯的电子亲和能与染料的光电性能之间也同样具有较好的线性关系。

表 5 杂环戊二烯的 LUMO 能级、HOMO 能级、EA 及 IP

Table 5 LUMO energy level, HOMO energy level, EA and IP for heterocyclopentadiene

Heteroatom ^a	$E_{\text{LUMO}}^b / \text{eV}$	$E_{\text{HOMO}}^c / \text{eV}$	EA / eV	IP / eV
Si	-1.36	-6.26	-0.80	8.54
P	-1.02	-6.25	-1.41	8.54
Se	-0.33	-6.31	-1.89	8.60
S	-0.21	-6.33	-2.07	8.70
O	0.54	-6.11	-3.00	8.67
N	1.38	-5.48	-3.77	7.97

^a Heteroatom represents the corresponding heterocyclopentadiene; ^b LUMO energy level; ^c HOMO energy level.

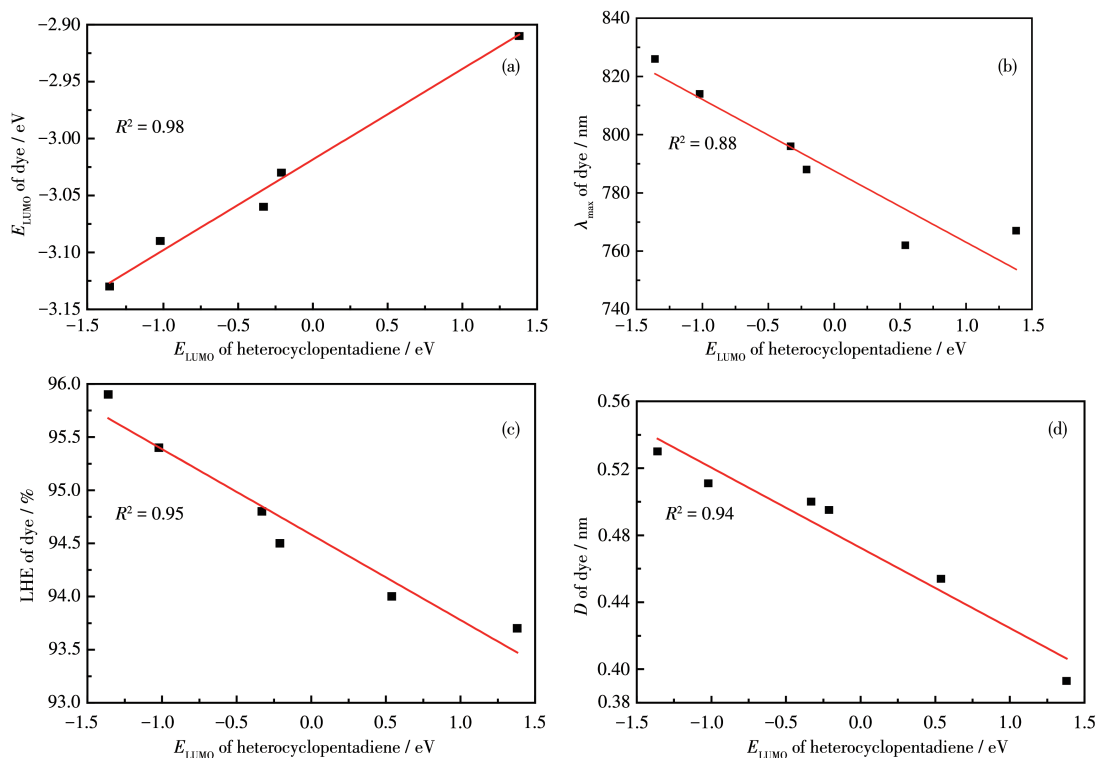


图 7 杂环戊二烯的 LUMO 能级与染料性能的关系

Fig.7 Relationship between the LUMO energy of heterocyclopentadiene and the photoelectric properties of the dyes

3 结 论

采用 DFT 和 TD-DFT 方法研究了杂环戊二烯作

为 π -桥对卟啉染料光电性能的影响,并考察了杂环戊二烯中杂原子的改变对卟啉染料光电性能的调控。以杂环戊二烯基团作为 π -桥的染料 Dye-R 具有

更小的前线分子轨道能隙、更宽的光谱响应范围以及更好的分子内电荷转移能力。且杂环戊二烯的接受电子能力越强,其相应的卟啉染料光电性能越好。硅杂环戊二烯由于具有最强的接受电子能力而使相应的卟啉染料具有最优的光电性能。杂环戊二烯的LUMO能级与卟啉染料光电性能之间较好的线性相关性,在染料敏化剂设计开发过程中有利于帮助实现有效基团的选取以及染料光电性能的精准调控。

Supporting information is available at <http://www.wjhxzb.cn>

参考文献:

- [1] Jiao S Z, Wen J Y, Zhou Y, Sun Z C, Liu Y Y, Liu R P. Preparation and Property Studies of Polyaniline Film for Flexible Counter Electrode of Dye-Sensitized Solar Cells by Cyclic Voltammetry. *ChemistrySelect*, **2021**, *6*(2):230-233
- [2] Jiao S Z, Sun Z C, Wen J Y, Liu Y Y, Li F R, Miao Q Q, Wu W X, Li L H, Zhou Y. Development of Rapid Curing SiO₂ Aerogel Composite-Based Quasi Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells through Screen-Printing Technology. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(43):48794-48803
- [3] Grätzel M, O' regan B. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, **1991**, *353*(24):737-740
- [4] Zeng K W, Tong Z F, Ma L, Zhu W H, Wu W J, Xie Y S. Molecular Engineering Strategies for Fabricating Efficient Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*:1617-1657
- [5] Urbani M, Grätzel M, Nazeeruddin M K, Torres T. Meso-Substituted Porphyrins for Dye - Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.*, **2014**, *114*:12330-12396
- [6] Li L L, Diau E W G. Porphyrin-Sensitized Solar Cells. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*:291-304
- [7] Grätzel M, Kay A. Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO₂ Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins. *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*:6272-6277
- [8] Zhou H R, Ji J M, Kang S H, Kim M S, Lee H S, Kim C H, Kim H K. Molecular Design and Synthesis of D- π -A Structured Porphyrin Dyes with Various Acceptor Units for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*:2843-2852
- [9] Higashino T, Kurumisawa Y, Cai N, Fujimori Y, Tsuji Y, Nimura S, Packwood D M, Park J, Imahori H. A Hydroxamic Acid Anchoring Group for Durable Dye-Sensitized Solar Cells Incorporating a Cobalt Redox Shuttle. *ChemSusChem*, **2017**, *10*:3347-3351
- [10] Li C M, Luo L, Wu D, Jiang R Y, Lan J B, Wang R L, Huang L Y, Yang S Y, You J S. Porphyrins with Intense Absorptivity: Highly Efficient Sensitizers with a Photovoltaic Efficiency of Up to 10.7% without a Cosensitizer and a Coabsorbate. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*:11829-11834
- [11] Yella A, Lee H W, Tsao H N, Yi C, Chandiran A K, Nazeeruddin M K, Diau E W G, Yeh C Y, Zakeeruddin S M, Grätzel M. Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt(II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency. *Science*, **2011**, *334*(6056):629-634
- [12] Luo J, Zhang J, Huang K W, Qi Q B, Dong S Q, Zhang J, Wang P, Wu J S. N - Annulated Perylene Substituted Zinc - Porphyrins with Different Linking Modes and Electron Acceptors for Dye Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*:8428-8434
- [13] Sheng Y, Li M J, Flores - Leonar M M, Lu W C, Yang J, Hu Y N. Rational Design of SM315 -Based Porphyrin Sensitizers for Highly Efficient Dye -Sensitized Solar Cells: A Theoretical Study. *J. Mol. Struct.*, **2020**, *1205*:127567-127576
- [14] Yuan Q T, Yu Y M, Sun Z C, Song X F. Enhancing the Photoelectric Properties of Zinc Porphyrin Dyes by Introducing Five - Membered Heterocyclic Rings into the Electron Donor: A Density Functional Theory and Time-Dependent Density Functional Theory Study. *ACS Omega*, **2021**, *6*(36):23551-23557
- [15] Kang S H, Jung S Y, Kim Y W, Eom Y K, Kim H K. Exploratory Synthesis and Photovoltaic Performance Comparison of D - π - A Structured Zn - Porphyrins for Dye -Sensitized Solar Cells. *Dyes Pigm.*, **2018**, *149*:341-347
- [16] Zhang J, Chen C J, Zhu H C. Porphyrin Dyes Bearing Heterocyclic Anchoring Groups for Dye - Sensitized Solar Cells with Enhanced Efficiency and Long-Term Stability: Further Optimization of Champion Porphyrin Dye SM315. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, *513*:145844-145852
- [17] Kumar R S, Jeong H, Jeong J, Chitumalla R K, Ko M J, Kumar K S, Jang J, Son Y. Synthesis of Porphyrin Sensitizers with a Thiazole Group as an Efficient π -Spacer: Potential Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.*, **2016**, *6*:41294-41303
- [18] Krishna J V S, Koteswar D, Chowdhury T H, Singh S P, Bedja I, Islam A, Giribabu L. Efficient Near IR Porphyrins Containing a Triphenylamine-Substituted Anthryl Donating Group for Dye Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*:13594-13605
- [19] Mathew S, Yella A, Gao P, Humphry - Baker R, Curchod B F E, Ashari - Astani N, Tavernelli I, Rothlisberger U, Nazeeruddin M K, Grätzel M. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.*, **2014**, *6*(3):242-247
- [20] Li W, Ren W H, Chen Z, Lu T F, Deng L, Tang J F, Zhang X M, Wang L, Bai F Q. Theoretical Design of Porphyrin Dyes with Electron-Deficit Heterocycles towards Near-IR Light Sensitization in Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy*, **2019**, *188*:742-749
- [21] Hu W X, Yu P, Zhang Z M, Shen W, Li M, He R X. Theoretical Study of YD2 - o - C8 -Based Derivatives as Promising Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Sci.*, **2017**, *52*(3):1235-1245
- [22] Jia H L, Ji X H, Zhang M D, Ju Z M, Zheng H G. Effects of Heterocycles Containing Different Atoms as π -Bridges on the Performance of Dye - Sensitized Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*:16334-16340
- [23] Cabau L, Kumar C V, Moncho A, Clifford J N, Lopez N, Palomares

- E. A Single Atom Change “Switches-On” the Solar-to-Energy Conversion Efficiency of Zn-Porphyrin Based Dye Sensitized Solar Cells to 10.5%. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**:1368-1375
- [24]Krishna N V, Krishna J V S, Singh S P, Giribabu L, Han L Y, Bedja I, Gupta R K, Islam A. Donor- π -Acceptor Based Stable Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: Effect of π -Conjugated Spacers. *J. Phys. Chem. C*, **2017**,**121**:6464-6477
- [25]Ding W L, Cui Y M, Yang L N, Li Q S, Li Z S. Rational Design of Near-Infrared Zn-Porphyrin Dye Utilized in Co-Sensitized Solar Cell toward High Efficiency. *Dyes Pigm.*, **2017**,**136**:450-457
- [26]Jin X Y, Li D Y, Sun L B, Wang C L, Bai F Q. Theoretical Design of Porphyrin Sensitizers with Different Acceptors for Application in Dye Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.*, **2018**,**8**:19804-19810
- [27]Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Petersson G A, Nakatsuji H, Li X, Caricato M, Marenich A V, Bloino J, Janesko B G, Gomperts R, Mennucci B, Hratchian H P, Ortiz J V, Izmaylov A F, Sonnenberg J L, Williams-Young D, Ding F, Lipparini F, Egidi F, Goings J, Peng B, Petrone A, Henderson T, Ranasinghe D, Zakrzewski V G, Gao J, Rega N, Zheng G, Liang W, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Throssell K, Montgomery J A Jr, Peralta J E, Ogliaro F, Bearpark M J, Heyd J J, Brothers E N, Kudin K N, Staroverov V N, Keith T A, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A P, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Millam J M, Klene M, Adamo C, Cammi R, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Farkas O, Foresman J B, Fox D J. *Gaussian 16, Revision A.03.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [28]Becke A D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.*, **1993**,**98**(7):5648-5652
- [29]Yanai T, Tew D P, Handy N C. A New Hybrid Exchange-Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAMB3LYP). *Chem. Phys. Lett.*, **2004**,**393**:51-57
- [30]Adamo C, Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Mode. *J. Chem. Phys.*, **1999**,**110**:6158-6170
- [31]Zhao Y, Truhlar G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor. Chem Acc.*, **2008**,**120**:215-241
- [32]Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.*, **2005**,**105**:2999-3093
- [33]Lu T, Chen F W. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *J. Comput. Chem.*, **2012**,**33**:580-592
- [34]Liu Z Y, Lu T, Chen Q X. An sp -Hybridized All-Carboatomic Ring, Cyclo[18]Carbon: Electronic Structure, Electronic Spectrum, and Optical Nonlinearity. *Carbon*, **2020**,**165**:461-467
- [35]Le Bahers T, Adamo C, Ciofini I. A Qualitative Index of Spatial Extent in Charge-Transfer Excitations. *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**,**7**:2498-2506
- [36]Lu T. *Multiwfn Manual, Version 3.8(dev), Section 3.21.1*, <http://sobereva.com/multiwfn>
- [37]Zhang G L, Bai Y, Li R Z, Shi D, Wenger S, Zakeeruddin S M, Grätzel M, Wang P. Employ A Bisthienothiophene Linker to Construct an Organic Chromophore for Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.*, **2009**,**2**:92-95
- [38]Asbury J B, Wang Y Q, Hao E C, Ghosh H N, Lian T Q. Regio-Controlled Intramolecular Reductive Cyclization of Diynes. *Res. Chem. Intermed.*, **2001**,**27**:393-406
- [39]Zhang J, Li H B, Sun S L, Geng Y, Wu Y, Su Z M. Density Functional Theory Characterization and Design of High-Performance Diarylamine-Fluorene Dyes with Different π Spacers for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:568-576
- [40]Khabashesku V N, Balaji V, Boganov S E, Nfedov O M, Michl J. Matrix Isolation of Silacyclopentadienes: UV-Vis and IR Spectra and Photochemical Interconversion. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**,**116**:320-329
- [41]Tamao K, Yamaguchi S. Regio-Controlled Intramolecular Reductive Cyclization of Diynes. *Pure Appl. Chem.*, **1996**,**68**(1):139-144