

高效金属双卟啉染料的计算设计及其敏化 TiO₂ 半导体复合体系的理论研究

朱纯^{a,b} 曹泽星^{*,b}^a 贵州大学化学与化工学院 贵阳 550025)^b 厦门大学化学与化工学院固体表面物理化学国家重点实验室和福建省理论与计算化学重点实验室 厦门 361005)

摘要 基于广泛的密度泛函理论计算,理论上设计并表征了一类新型的金属双卟啉染料. 这些新型的卟啉染料具有很强的光捕获能力,且其低激态表现出优良的电荷分离性质. 通过对这类染料体系的结构修饰,如包含不同金属的共轭大环(卟啉环或卟咯环)的取代,可以很容易地调控它们的光电子性质. 计算表明,这类金属双卟啉染料的电子性质能很好地匹配不同的氧化还原电对,在染料太阳能敏化电池研究中具有好的应用前景. 基于第一性原理计算,预测了金属双卟啉染料敏化 TiO₂ 体系的电子结构性质,讨论了可能的直接和间接电子注入机制,其间接电子注入时间约 20 fs,电子注入过程非常快.

关键词 染料敏化太阳能电池; 金属双卟啉染料; 电子注入机理; 密度泛函理论计算

Unique Metal Di-Porphyrin Dyes with Excellent Photoelectronic Properties for Solar Cells: Insight from Density Functional Calculations

Zhu, Chun^{a,b} Cao, Zexing^{*,b}^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guizhou 550025, China)^b State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces and Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract A new type of metal di-porphyrin dyes have been designed and characterized by density functional calculations. Structural optimizations and subsequent frequency calculations for the isolated dyes were performed using the B3LYP hybrid functional in combination with the all-electron 6-31G(d) basis set. Bulk solvent effects were evaluated by using the continuum solvation model of SMD. Vertical excitation energies were computed by means of time-dependent density functional theory with CAM-B3LYP functional. The two-dimensional slab model of the most stable anatase TiO₂ (101) surface was used to calculate the structural and electronic properties of dye-TiO₂ system by using the plane-wave technique implemented in Vienna *ab initio* simulation package (VASP). The electron injection times from the dye to the semiconductor were estimated by using a model derived from the Newns-Anderson approach. Calculations show that these novel porphyrin-based sensitizers have a strong light harvesting ability and an excellent charge separation in the excited states. Their optical and charge-transfer properties can be well modulated by incorporating different metals and different conjugated macrocycles. Moreover, the more positive energy level of HOMO orbital of the metal di-porphyrin dye than the bottom of conduction band of TiO₂ ensures an effective electron injection from the excited dyes to TiO₂, and its energy level of LUMO orbital can nicely match various redox couples to facilitate regeneration of the oxidized dyes. Accordingly the porphyrin-based complexes are quite promising for fabrication of the high performance dye-sensitized solar cells. Based on the first-principles calculations, plausible mechanisms for direct and indirect electron injections from the adsorbed dye to TiO₂ have been discussed. In the indirect process, the dye is initially promoted to the excited state with the charge separation under light excitation of relatively short wavelength region, followed by the electron transfer from the excited dye to TiO₂. Such electron injection process is predicted to be very fast and the estimated electron injection times are only about 20 fs. The direct electron injection from dye to TiO₂ may occur under optical excitation in relatively long wavelength region.

Keywords dye-sensitized solar cells (DSCs); unique metal di-porphyrin dyes; electron injection mechanism; density functional calculations

* E-mail: zxcao@xmu.edu.cn; Tel.: 0086-0592-2186081

Received August 30, 2013; published September 27, 2013.

Project supported by the Ministry of Science and Technology (Grant Nos. 2011CB808504 and 2012CB214900), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21133007, 21373164) and Science Foundation of Guizhou Province (No. [2012]2151).

项目受国家重点基础研究发展计划(973)项目(Nos. 2011CB808504, 2012CB214900)、国家自然科学基金(Nos. 21133007, 21373164)和贵州省科学基金(No. [2012]2151)资助.

1 引言

自从 1991 年瑞士 Grätzel 教授领导的研究组^[1]在染料敏化太阳能电池(Dye-sensitized solar cells, DSCs)领域获得突破以来,关于高性能 DSC 的研发引起了人们极大的兴趣。相对于传统的基于硅半导体太阳能电池而言, DSC 是一种廉价且环境友好型的薄膜太阳能电池。在 DSCs 中,染料分子受光激发变为激发态,同时产生的光电子从激发态的染料分子注入到半导体材料(如 TiO₂)的导带中。紧接着,处于氧化态的染料分子又通过与氧化还原电解质(如 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电对)相互作用得到电子迅速回到基态,而生成的氧化态的氧化还原电对又从对电极上获取电子使自身还原,最终实现整个光电转换过程。

在过去几十年中,大量的研究工作旨在提高 DSC 的光电转换效率(Power conversion efficiency, PCE)^[2-41],包括寻找和设计新的有效的染料分子^[2-15,23,28-37],优化半导体纳米材料的结构^[16-19,24,38,39],调控电解质的组成^[20-22,25-40],选用具有光活性的电极和对电极^[26],探索界面电荷复合效应^[41]。许多研究组利用 Marcus 理论来计算电子从染料到半导体注入速率^[37,42,43],从而找到影响电子转移的因素,或直接用动力学来模拟电子注入的过程^[44-50]。当然,用 Newns-Anderson 方法也可以简单方便地定性估算电子从染料注入到 TiO₂ 上的时间^[51-54]。在上述影响 DSC 的光电转化效率的因素中,具有宽吸收带以及高的吸光效率的光敏染料是提高 PCE 的非常重要的因素之一。基于 DSC 对光敏染料的关键要求和本质特征,多种多样的光敏染料,包括金属复合物的钌(Ru(II))复合物、卟啉类、酞菁类染料以及非金属的有机类染料已经被合成出来,并已应用到 DSC 中^[55]。在这些光敏染料中,具有高效的光捕获性的钌敏化剂的应用前景非常好^[56-58],采用具有富电子性的己硫基端基饱和的环钌配合物^[56,57]的 PCE,结合 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电对达到了高于 11% 的 PCE 转换效率^[57]。

由于卟啉在植物的光合作用中起着非常重要的作用,所以截至目前,卟啉染料^[59]也是研究较早和研究较多的金属复合物染料之一。在模拟太阳光谱 AM1.5G^[2]的条件下,以 Cobalt (II/III)作为氧化还原电解质,基于卟啉染料的太阳能电池的 PCE 曾达到了 12.3% 的纪录。最近,瑞士洛桑联邦理工学院(EPFL)迈克尔·格兰泽尔(Michael Grätzel)教授的研究小组^[60],以及英国牛津大学^[61]分别独立开发出了转换效率达 15% 的固体型染料敏化太阳能电池(DSSC)。再一次刷新了 DSCs 的 PCE 记录,使 DSCs 向工业化迈出了至关重要的一步。

最近,我们研究了与卟啉非常类似的卟咯染料^[62],发现该类染料通过结构的修饰,即采用金属双卟咯结构和不同桥基的结合,能极大地提高其光电转化效率。在此基础上,本文对比研究了一类新型金属双卟啉染料的光学性质以及与半导体材料 TiO₂ 相互作用的电子和

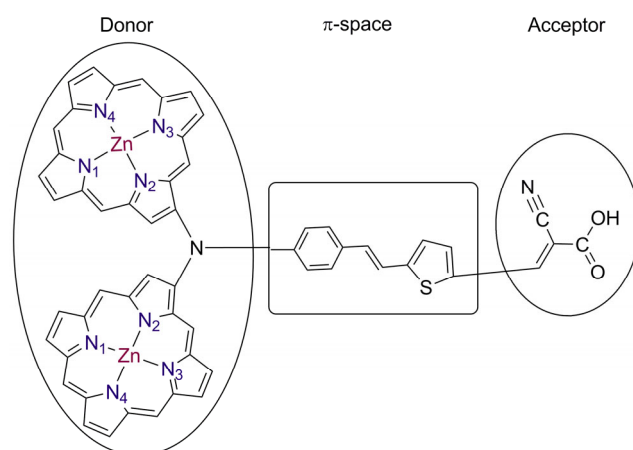
光学性质。主要的研究内容包括:染料分子的结构修饰对光谱性质的调控、新型染料中的电荷分离、染料在 TiO₂ 纳米材料表面的吸附行为以及吸附后的染料/TiO₂ 体系的电子性质,同时,在对体系进行了大量的计算研究的基础上,讨论并建议了此类新型染料分子可能的电子注入机理。

2 结果与讨论

2.1 金属双卟啉染料的结构与性质

为了对比双金属卟咯和双金属卟啉染料的电子和光学性质,我们在已研究的金属双卟咯染料^[62]的基础上,通过用卟啉环逐步取代卟咯环的设计思路,从理论计算角度设计并研究了包含一个镓卟咯环和一个锌卟啉环(Ga-cor-Zn-pp)或两个环都为锌卟啉环的(Zn-pp)新型染料分子。计算研究发现这些染料都具有高吸光效率和显著的电荷分离特点,其中双锌卟啉染料(Zn-pp)的性能更加优越。

如图式 1 所示,双锌卟啉染料(Zn-pp)是用两个锌卟啉环取代双镓卟咯染料^[62]中的两个镓卟咯环作为电子给体,在苯环上取代的氰基丙烯酸作为电子受体。如图 1 所示,我们对比了双镓卟咯(Ga-cor),镓卟咯联合锌卟啉(Ga-cor-Zn-pp)以及双锌卟啉(Zn-pp)的电子结构特点,给出了它们相应的前线轨道。从图 1 可以看出, Ga-cor, Zn-pp 和 Ga-cor-Zn-pp 这些金属双大环染料的 HOMO 和 LUMO 轨道都表现出了很好的电荷分离特点。如图 2 和表 1 所示,这些金属双大环染料在可见光区有类卟啉的特征吸收峰,分别对应 Soret 带和 Q 带,而且它们在乙腈溶液中有比在气相中更强的吸收。特别是 Zn-pp 染料,无论是在气相还是在液相,它在可见光区的吸收强度在三种染料中都是最大的,这也说明了 Zn-pp 这一新型的卟啉类染料相比于之前设计的镓卟咯染料具有



图式 1 由金属双卟啉(电子给体), π 共轭桥基和氰基丙烯酸锚基组成的独特的金属双卟啉染料

Scheme 1 Unique metal di-porphyrin dyes consisting of the metal di-porphyrin (donor), the π -space bridge-conjugated group, and the cyanoacrylate group (acceptor)

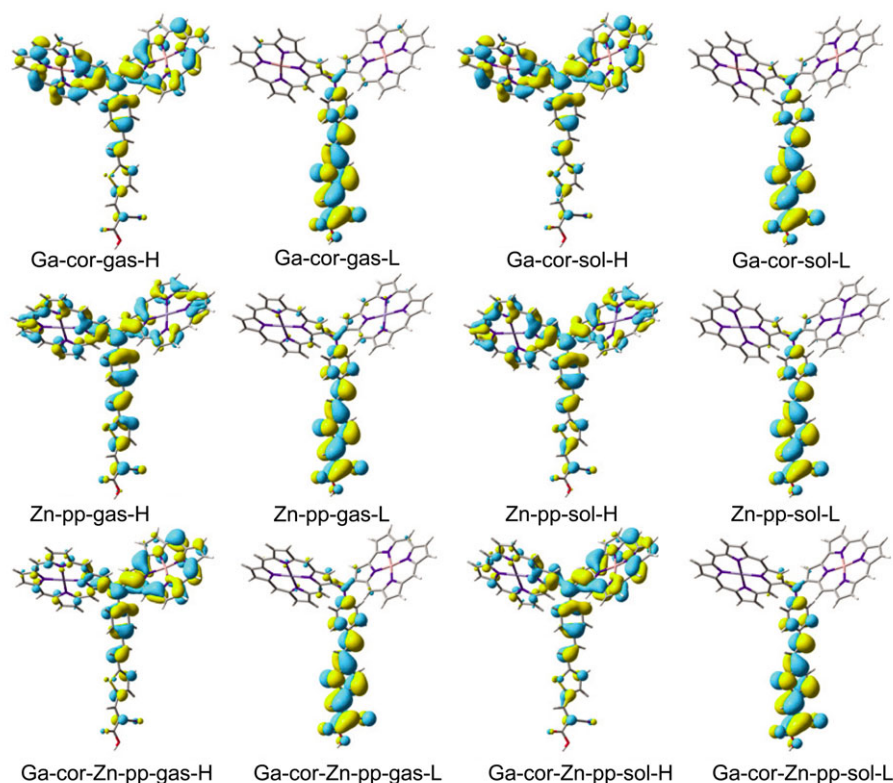


图1 气相和液相中 Ga-cor, Zn-pp 和 Ga-cor-Zn-pp 的稳定构型以及部分分子轨道

Figure 1 Optimized structures and selected molecular orbitals of Ga-cor, Zn-pp and Ga-cor-Zn-pp in the gas phase and solution

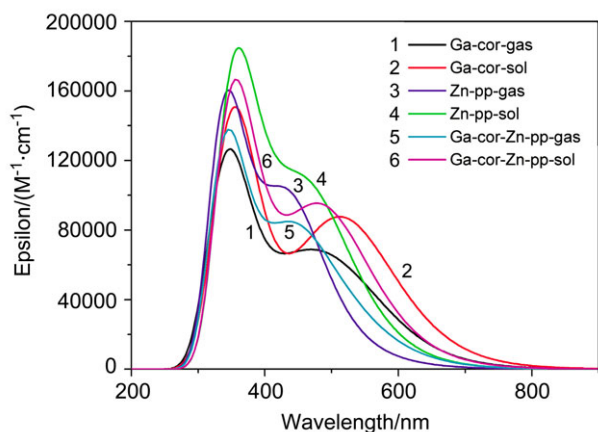


图2 计算得到的气相和乙腈溶液中 Ga-cor, Zn-pp 和 Ga-cor-Zn-pp 的 UV-vis 光谱

Figure 2 Calculated UV-Vis spectra of Ga-cor, Zn-pp and Ga-cor-Zn-pp in the gas phase and in acetonitrile solution, respectively

更好的光吸收特性. 因此, 基于这类具有优越的光电性质的新型双吡啶(Zn-pp)染料的电池很可能具有极高的光电转化效率.

如表 2 所示, 通过对气相和液相条件下 Ga-cor, Zn-pp 和 Ga-cor-Zn-pp 染料分子的 HOMO 和 LUMO 轨道的成分进行分析. 结果发现 HOMO 轨道基本上由电子给体和 π 桥基组成, 而 LUMO 的主要贡献来源于 π

桥基和电子受体. 前线分子轨道的定域性正好解释了为什么金属双吡咯染料的激发态有很好的电荷分离性质. 显然, 处于激发态的染料的受体部分, 即桥基和锚基上具有过剩的电荷, 这就使得染料和 TiO_2 表面之间可以发生很强的电子耦合, 从而提高电子注入的效率. 图 3 是 Zn-pp 染料的电荷密度差分图, 从图中可以看出, 当光照射染料分子产生电子激发时, 两个吡啶环上的电子密度显著减少, 而氰基丙烯酸和与之相连的基团上的电子密度极大的增加, 这就导致该染料激发态发生显著的电荷分离, 这也有利于电子受光激发从染料分子注入到半导体材料中.

提高染料敏化太阳能电池的光电转化效率的另一个关键因素是增大其短路光电流密度(J_{SC}), 光电流密度主要是由光吸收效率(LHE)和电子注入效率(Φ_{inject})决定, 而电子注入效率主要是和电子注入的驱动力(ΔG_{inject})有关. 在此分别通过如下 Nalwa^[63]和 Katoh^[64]方程(1~2)计算了染料 LHE 和 ΔG_{inject} .

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-f} \quad (1)$$

其中, f 对应 λ_{max} 的振子强度.

$$\Delta G_{\text{inject}} = E^{\text{dye}^*} - E_{\text{CB}} \quad (2)$$

其中, E^{dye^*} 是激发态染料的氧化势, E_{CB} 是半导体的导带底的还原势.

表 1 Ga-cor, Zn-pp 和 Ga-cor-Zn-pp 染料在气相和乙腈溶液中的 HOMO 能级(E_H), LUMO 能级(E_L), 跃迁能(λ)和相应的振子强度(f), 光吸收率(LHE)和驱动力(ΔG_{inject})

Table 1 HOMO energy levels (E_H), LUMO energy levels (E_L), transition energies (λ), and corresponding oscillator strengths (f), the light harvesting efficiency (LHE), and the driving force (ΔG_{inject}) for Ga-cor, Zn-pp and Ga-cor-Zn-pp dyes in the gas phase and in acetonitrile

M	- E_H	- E_L	λ/nm (eV)	f	LHE	$\Delta G_{\text{inject}}/\text{eV}$
Ga-cor-gas	4.72	2.66	541 (2.29)	0.4201	0.62	- 1.57
			524 (2.36)	0.5363		
			454 (2.73)	0.9792		
			407 (3.05)	0.3683		
Ga-cor-sol	4.72	2.78	548 (2.26)	0.5294	0.70	- 1.54
			538 (2.31)	0.9414		
			474 (2.61)	0.8506		
			410 (3.03)	0.4296		
Zn-pp-gas	5.03	2.66	447 (2.77)	1.7560	0.98	- 1.74
			411 (3.01)	0.7124		
			381 (3.01)	0.2385		
			411 (3.01)	0.7124		
Zn-pp-sol	4.95	2.80	479 (2.59)	1.7420	0.98	- 1.64
			426 (2.91)	1.0557		
			392 (3.16)	0.2957		
			411 (3.01)	0.7124		
Ga-cor-Zn-pp-gas	4.85	2.66	524 (2.37)	0.3745	0.58	- 1.52
			454 (2.73)	1.3449		
			414 (3.00)	0.5643		
			411 (3.01)	0.7124		
Ga-cor-Zn-pp-sol	4.84	2.78	530 (2.34)	0.6514	0.78	- 1.50
			480 (2.58)	1.4285		
			418 (2.96)	0.6523		
			411 (3.01)	0.7124		

表 2 气相和液相条件下, 具有电子给体(D)-桥基(B)-电子受体(A)构型的 Ga-cor, Zn-pp 和 Ga-cor-Zn-pp 的部分分子轨道的成分

Table 2 Selected molecular orbital compositions (%) in Ga-cor, Zn-pp and Ga-cor-Zn-pp dyes with the donor (D)-bridge (B)-acceptor (A) structure in the gas phase and in acetonitrile

Dye	MO	Contributions/%		
		D	B	A
Ga-cor-gas	HOMO	67.37	31.71	1.92
	LUMO	6.47	55.97	37.56
Ga-cor-sol	HOMO	61.55	30.78	2.24
	LUMO	4.60	54.72	40.69
Zn-pp-gas	HOMO	36.91	54.66	8.43
	LUMO	4.28	47.64	48.08
Zn-pp-sol	HOMO	50.74	45.86	1.23
	LUMO	4.47	55.23	40.30
Ga-cor-Zn-pp-gas	HOMO	63.99	31.67	1.95
	LUMO	7.37	55.38	37.26
Ga-cor-Zn-pp-sol	HOMO	63.87	33.50	2.63
	LUMO	4.51	54.68	40.81

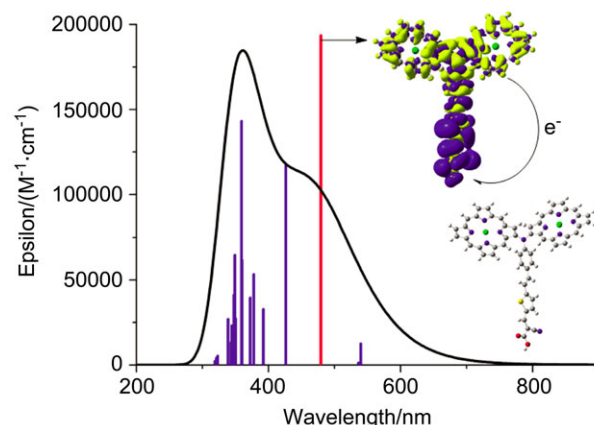


图 3 计算得到乙腈溶液中 Zn-pp 的电子光谱和分子基态与第一激发态之间的电荷密度差分图(其中黄色和蓝色分别代表电子密度的减少和增加, 等密度面值: 0.00002 au)

Figure 3 Calculated electronic transitions and electron density differences between the first excited state and the ground state of Zn-pp in acetonitrile (yellow and blue refer to a decrease and an increase of electron density, respectively; isovalue: 0.00002 au)

从表 1 中可以看出, 双锌卟啉(Zn-pp)染料比双钆唑咯(Ga-cor)染料具有相对更大的 LHE, 说明 Zn-pp 染料具有更优越的光捕获能力. 此外, 锌卟啉环可以显著地增加染料体系的电子注入驱动力(ΔG_{inject}), 因此, 更有利于改进染料在 DSCs 中的电子注入效率, 从而提高染料电池的光电效率.

从表 1 也可以看出, 这些染料的 LUMO 轨道的能级与 TiO_2 的导带底相对真空能级为 (- 4.0 eV)^[65]相比都更正, 确保了电子能够从激发态染料有效地注入到 TiO_2 . Ga-cor 和 Ga-cor-Zn-pp 染料的 HOMO 轨道的能级比 I^-/I_3^- 氧化还原电对的 - 4.8 eV 电位和 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dbbip})_2^{3+}/\text{Co}^{\text{II}}(\text{dbbip})_2^{2+}$ 氧化还原电对的 - 4.86 eV 电位更正^[66,67], 而 Zn-pp 染料的 HOMO 轨道却略比它们的电位更负, 这也说明了该染料很容易被氧化还原电对还原, 从而使染料分子迅速再生.

总的来说, Zn-pp 染料无论是捕光能力、HOMO 和 LUMO 轨道的电荷分离, 还是与不同的氧化还原电对以及 TiO_2 半导体的导带底电位相匹配的程度都非常好, 因此, 这类新型的双锌卟啉染料在染料敏化太阳能电池领域具有广泛的应用前景.

2.2 染料- TiO_2 体系的结构与性质

2.2.1 染料在 TiO_2 表面的吸附

为了研究基于这类新型双锌卟啉染料吸附在 TiO_2 表面上的染料敏化太阳能电池的效率, 本文进一步研究了这类染料与 TiO_2 纳米颗粒之间的相互作用. 大量计算研究表明, 羧基丙烯酸锚基最有可能的吸附方式之一是去质子的双齿配位模式^[68,69]. 因此, 我们也是基于这种吸附方式来构建计算模型, 图 4a 是吸附在 TiO_2 上的染料 Zn-PP 优化的结构, 从图中可以看出染料是通过它锚基上的两个 O 与 TiO_2 表面上的两个 Ti 螯合而形成的

双齿配位方式. 氰基丙烯酸中羧酸上的氢转移到 TiO_2 表面吸附位附近的氧原子上. 在吸附前后, Zn-PP 染料除了锚基有较大变化, 其它结构参数变化很小, 说明这类新型染料的结构具有较好的刚性. 由于羧酸上的氧与 $\text{TiO}_2(101)$ 面上的 Ti 以螯合的方式相互作用, 这种相互作用中 O—Ti 距离平均为 2.171 Å, 与 TiO_2 体材料中 Ti—O 距离(1.973 Å)相近, 说明染料 Zn-PP 与 TiO_2 表面形成了强的 Ti—O 化学键.

2.2.2 能带结构和态密度

为了进一步研究染料和 TiO_2 半导体的电子耦合强度, 图 4b 列出了基于优化的稳定构型计算的纯的 TiO_2 的态密度和染料/ TiO_2 体系总的态密度以及该体系中染料的分态密度. 从图 5 可以看出, 与纯 TiO_2 的态密度相

比, 由于 Zn-PP 染料的吸附在 TiO_2 的价带顶附近引入了一些新的占据 π 轨道的能级, 这些新的能级对应的是线状带结构, 说明这些新引入的能级完全是由染料的分子轨道组成. 如图 4 所示, 纯的 TiO_2 具有较宽的价带和导带以及相对较大的带隙(纯泛函 PBE 泛函计算的能隙是 2.64 eV, 杂化泛函 HSE06 计算的能隙是 3.86 eV). 染料的分态密度与 TiO_2 半导体的价带和较高级别的导带在很宽的能级范围有很强的耦合. 这些由染料占据 π 轨道组成的新能级构成了染料/ TiO_2 体系的价带顶. 考虑到纯泛函 GGA-PBE 通常低估带隙, 利用杂化泛函 HSE06 可以较为精确地预测带隙^[62,70], 因此在这用 HSE06 泛函校正的 PBE 计算的带隙偏差是 1.22 eV, 相应的染料- TiO_2 体系的带隙是 1.31 eV.

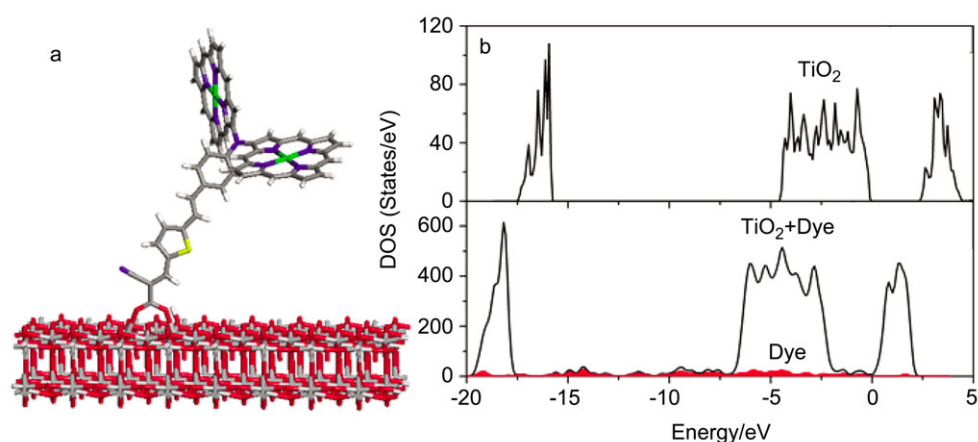


图 4 (a)优化的染料吸附在 TiO_2 半导体纳米材料的 Zn-pp/ TiO_2 结构; (b)纯的 TiO_2 半导体纳米材料的态密度(上图)和 Zn-pp/ TiO_2 体系的总的态密度(DOS)和染料分子的分态密度(PDOS)(下图)

Figure 4 (a) Optimized structure of Zn-pp/ TiO_2 system with the dye Zn-pp adsorbed on the surface of TiO_2 semiconductor nanomaterial; (b) The total density of states (DOS) of bare TiO_2 (on the top) and the total DOS and partial density of states (PDOS) of Zn-pp/ TiO_2 system (at the bottom)

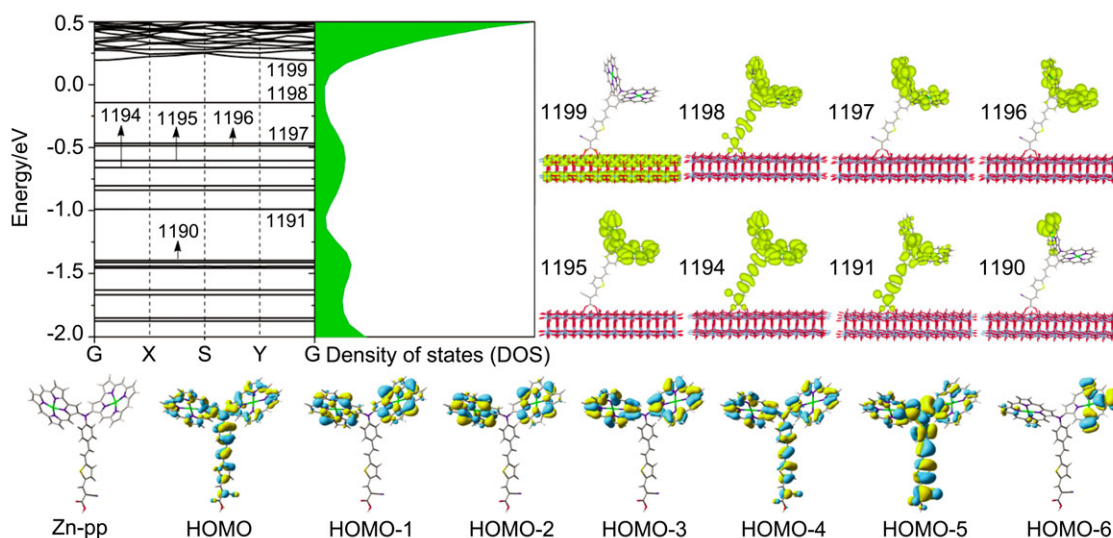


图 5 Zn-pp/ TiO_2 的能带结构和态密度(左图), Zn-pp 基态的部分分子轨道(下图)和 1190, 1191, 1194 ~ 1198 条带的 Gamma 点分别对应的电荷密度(右图, 等密度面的值为 0.0004 au)

Figure 5 The band structures and the density of states of the Zn-pp/ TiO_2 system (on the left), the selected occupied molecular orbitals of Zn-pp in the ground state (at the bottom) and the partial charge densities (isovalue 0.0004 au) for the Gamma point of the 1190, 1191, 1194 ~ 1198 bands (on the right) corresponding to the identified band structures, respectively.

2.3 电子注入机理

如图 6 所示, 进一步比较染料-TiO₂ 体系在 Gamma (Γ) 点的能带的部分电荷密度和自由染料的分子轨道可以看出, Zn-pp/TiO₂ 体系在最高价带(VBM)的 Γ 点的部分电荷密度与纯的 Zn-pp 染料的 HOMO 轨道非常相似, 说明该能带主要来源于自由的 Zn-pp 染料的 HOMO 的贡献。类似地, VBM, VBM-1, VBM-2, VBM-3, VBM-4, VBM-7 和 VBM-8 能带分别对应于自由分子的 HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3, HOMO-4, HOMO-5 和 HOMO-6 轨道。与价带相反, 最低的未占据导带几乎全部来源于 TiO₂ 半导体中 Ti 的 3d 轨道。因此最有可能的电子注入过程是如图 6 所示的路径 I, 即光激发的电子直接从基态染料的 HOMO 轨道转移到半导体的导带上。

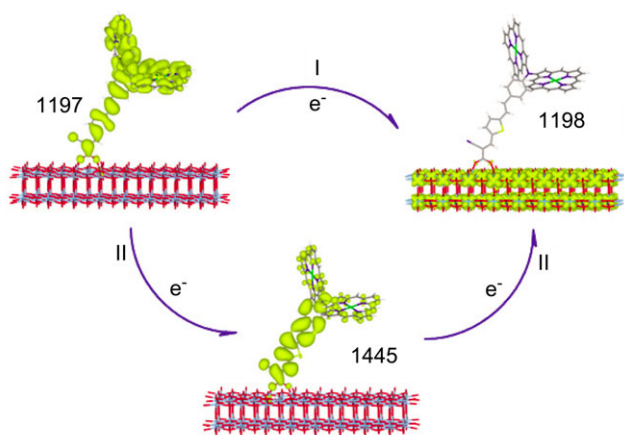


图 6 染料到 TiO₂ 半导体纳米材料的直接和间接注入机理
Figure 6 Direct and indirect electron injections from the dye into TiO₂

然而, 对于部分更高能级的导带, 染料的贡献也相当大, 例如第 1445, 1446 和 1447 条能带, 其染料的贡献分别达到 77.78%, 44.66% 和 43.43%。考虑到染料结构单元内的 π - π^* 跃迁具有高的光学活性, 因此从染料到 TiO₂ 的间接电子注入也是可能的。如图 6 中路径 II 所示, 在间接电子注入过程中, 染料首先吸收太阳光, 从基态激发到低激发态, 通过内转换弛豫到第一激发态, 然后再将电子注入到 TiO₂ 的导带上。

为了进一步了解间接电子注入动力学性质, 我们采用 Newns-Anderson 方法近似地估算了独特双卟啉染料电子注入到 TiO₂ 上的时间(τ), 电子注入时间是表征电子注入效率的关键参数。计算表明, 处于第一激发态的 Zn-pp 金属双卟啉染料的电子注入时间是 20 fs, 说明新型双金属卟啉染料具有很高的电子转移效率, 间接电子注入机理(路径 II)在该类染料敏化太阳能电池中具有十分重要的作用。

3 结论

通过理论计算, 设计并表征了一类新颖的金属双卟啉染料。这些具有独特金属双卟啉构型的染料在可见光

区有很强的吸收, 它们的激发态具有良好的电荷分离性质。计算表明, 金属双卟啉比金属双卟啉染料具有更好的光电性质, 且金属双卟啉染料的电子性质能很好地匹配不同的氧化还原电对, 在染料太阳能敏化电池研究中具有广阔的应用前景。基于对染料/TiO₂ 体系大量的第一性原理计算, 建议了可能的直接和间接电子注入机理。在短波辐射条件下, 染料首先被激发到具有显著电荷分离特征的激发态, 接着, 电子从激发态的染料注入到 TiO₂, 理论预测这一间接电子注入过程非常快(20 fs)。与此相反, 在长波辐射条件下, 有可能发生从染料到半导体的直接电子注入过程。目前的研究拓展了高效光电转换效率的新型金属卟啉类染料的构筑方法, 对进一步理解结构修饰对染料性能的影响和电子注入机制有帮助。

4 实验部分

正文采用杂化密度泛函 B3LYP^[71,72]和全电子基组 6-31G(d)^[73], 优化得到在气相和液相条件下染料分子的稳定几何构型, 并分别计算了各稳定结构的振动频率。本文中对于孤立染料分子性质的计算均采用 Gaussian09 程序^[74]。由于实验上^[75]广泛使用乙腈作为溶剂研究光敏分子, 因此本文中选用乙腈的连续溶剂模型 SMD^[76]模拟实验上的溶剂效应。在优化得到的稳定染料分子构型的基础上, 运用含时密度泛函(TD-DFT)理论, 选用包含长程校正的杂化密度泛函 CAM-B3LYP^[77,78]和全电子基组 6-31G(d)^[73]计算染料分子的垂直激发能。

而对于染料分子在 TiO₂ 半导体材料表面上的吸附构型及电子性质的计算, 采用 Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP)软件包^[79,80]。通过在最稳定的 TiO₂ 锐钛矿的(101)表面切出 slab 模型来近似地模拟 DSCs 中的 TiO₂ 纳米颗粒。采用密度泛函理论(DFT)下的广义梯度近似(GGA)方法, 选择 PBE^[81]泛函来描述体系的交换关联相互作用, 用投影缀加波(PAW)^[82]赝势基组方法描述体系中的电子和离子实之间的相互作用, 同时选取截断能量的半径为 380 eV。真空层厚度大于 8 Å, 以消除邻近体系之间的相互作用。通过共轭梯度方法优化所有的原子位置, 原子间力的收敛标准是 0.02 eV/Å, 在 slab 模型考虑周期性边界条件。采用 Monkhorst-Pack 方案进行几何优化, 2 × 2 × 1 和 11 × 11 × 1 的 k 点网格分别用于吸附染料和没有吸附染料的周期性体系的态密度(DOS)计算, 它们的电子能带结构则通过 Line-mode 方法分别在 Brillouin 区取 44 个 k 点和 20 个 k 点计算。

染料电子注入到 TiO₂ 上的时间则通过如下式的 Newns-Anderson 方法^[51-54]估算

$$\tau = C/\Delta$$

其中 C 是常数, 其值为 658 fs·meV, Δ 是染料吸附导致的给体轨道的能量展宽, 其单位为 meV。

References

- [1] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [2] 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. *Science* **2011**, *334*, 629.
- [3] Le Bahers, T.; Labat, F.; Pauporté, T.; Lainé, P. P.; Ciofini, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8005.
- [4] De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3189.
- [5] Clifford, J. N.; Martinez-Ferrero, E.; Viterisi, A.; Palomares, E. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1635.
- [6] Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.
- [7] Sanchez-de-Argas, R.; San Miguel, M. A.; Oviedo, J.; Sanz, J. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 225.
- [8] Wiberg, J.; Marinado, T.; Hagberg, D. P.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3881.
- [9] Qin, H.; Wenger, S.; Xu, M.; Gao, F.; Jing, X.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9202.
- [10] O'Regan, B. C.; Walley, K.; Juozapavicius, M.; Anderson, A.; Matar, F.; Ghaddar, T.; Zakeeruddin, S. M.; Klein, C.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3541.
- [11] Mozer, A. J.; Griffith, M. J.; Tsekouras, G.; Wagner, P.; Wallace, G. G.; Mori, S.; Sunahara, K.; Miyashita, M.; Earles, J. C.; Gordon, K. C.; Du, L.; Katoh, R.; Furube, A.; Officer, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15621.
- [12] Ooyama, Y.; Inoue, S.; Nagano, T.; Kushimoto, K.; Ohshita, J.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Harima, Y. *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7567.
- [13] Kimura, M.; Nomoto, H.; Masaki, N.; Mori, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4371.
- [14] Xiao, D.; Martini, L. A.; Snoeberger, R. C.; Crabtree, R. H.; Batista, V. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9014.
- [15] Chou, C.-C.; Wu, K.-L.; Chi, Y.; Hu, W.-P.; Yu, S. J.; Lee, G.-H.; Lin, C.-L.; Chou, P.-T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2054.
- [16] Ye, M.; Xin, X.; Lin, C.; Lin, Z. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3214.
- [17] Kim, J.; Koh, J. K.; Kim, B.; Kim, J. H.; Kim, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6864.
- [18] Son, H.-J.; Wang, X.; Prasittichai, C.; Jeong, N. C.; Aaltonen, T.; Gordon, R. G.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9537.
- [19] Xin, X.; He, M.; Han, W.; Jung, J.; Lin, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11739.
- [20] Powar, S.; Daeneke, T.; Ma, M. T.; Fu, D.; Duffy, N. W.; Götz, G.; Weidener, M.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Spiccia, L.; Bach, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 602.
- [21] Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 162.
- [22] Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1819.
- [23] Feng, J.; Jiao, Y.; Ma, W.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Meng, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3772.
- [24] Desai, U. V.; Xu, C.; Wu, J.; Gao, D. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3232.
- [25] Wang, H.; Peter, L. M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10468.
- [26] Fu, N.; Xiao, X.; Zhou, X.; Zhang, J.; Lin, Y. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2850.
- [27] Zhu, C.; Liang, J.; Wang, B.; Zhu, J.; Cao, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12800.
- [28] Wang, J. W.; Li, Y.; Xu, Y. L.; Li, Y.; Shen, K. H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1278. (王纪伟, 李莹, 徐艳玲, 李杨, 申凯华, 化学学报, **2012**, *70*, 1278.)
- [29] Liang, M.; Xu, Y. J.; Wang, X. D.; Liu, X. J.; Sun, Z.; Xue, S. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 2092. (梁茂, 徐英军, 王旭达, 刘秀杰, 孙喆, 薛松, 化学学报, **2011**, *69*, 2092.)
- [30] He, J. J.; Chen, S. X.; Wang, T. T.; Zeng, H. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 472. (何俊杰, 陈舒欣, 王婷婷, 曾和平, 有机化学, **2012**, *32*, 472.)
- [31] Wang, Z. Y.; Wang, R. Y.; Fu, N. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 415. (王振宇, 王如勇, 傅南雁, 有机化学, **2011**, *31*, 415.)
- [32] Zhang, Z.; Han, J.; Li, X.; Cai, S.; Su, J. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2779.
- [33] Feng, X. M.; Huang, X. W.; Tan, Z.; Zhao, B.; Tan, S. T. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 653. (冯小明, 黄先威, 谭卓, 赵斌, 谭松庭, 化学学报, **2011**, *69*, 653.)
- [34] Li, S.; Yang, X.; Qu, D.; Wang, W.; Wang, Y.; Sun, L. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 2315.
- [35] Shan, Y.; Tang, J.; Lai, H.; Tan, H.; Liu, X.; Yang, F.; Fang, Q. *Chin. J. Chem.* **2012**, *30*, 1497.
- [36] Tang, K.; Liang, M.; Liu, Y.; Sun, Z.; Xue, S. *Chin. J. Chem.* **2011**, *29*, 89.
- [37] Fan, W.; Tan, D.; Deng, W.-Q. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2051.
- [38] Xiong, B. T.; Zhu, Z. Y.; Wang, C. R.; Chen, B. X.; Luo, J. Y. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 443. (熊必涛, 朱志艳, 王长荣, 陈宝信, 骆钧炎, 化学学报, **2013**, *71*, 443.)
- [39] Huang, X. W.; Deng, J. Y.; Xu, L.; Shen, P.; Zhao, B.; Tan, S. T. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1604. (黄先威, 邓继勇, 许律, 沈平, 赵斌, 谭松庭, 化学学报, **2012**, *70*, 1604.)
- [40] Wu, W.; Zhang, X.; Hu, Y.; Jin, B.; Hua, J. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 388.
- [41] Tang, X.; Wang, Y. X. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 193. (唐笑, 汪禹汛, 化学学报, **2013**, *71*, 193.)
- [42] Preat, J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16716.
- [43] Matthews, D.; Infelta, P.; Grätzel, M. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **1996**, *44*, 119.
- [44] Duncan, W. R.; Prezhdo, O. V. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 143.
- [45] Kondov, I.; Čížek, M.; Benesch, C.; Wang, H.; Thoss, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11970.
- [46] Kondov, I.; Thoss, M.; Wang, H. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *110*, 1364.
- [47] Li, J.; Kondov, I.; Wang, H.; Thoss, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18481.
- [48] Meng, S.; Kaxiras, E. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1238.
- [49] Guo, Z.; Liang, W.; Zhao, Y.; Chen, G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16655.
- [50] Rego, L. G. C.; Batista, V. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7989.
- [51] Newns, D. M. *Phys. Rev.* **1969**, *178*, 1123.
- [52] Persson, P.; Lundqvist, M. J.; Ernstorfer, R.; Goddard, W. A.; Willig, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 441.
- [53] Labat, F.; Le Bahers, T.; Ciofini, I.; Adamo, C. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1268.
- [54] Labat, F.; Ciofini, I.; Hratchian, H. P.; Frisch, M. J.; Raghavachari, K.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4297.
- [55] Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.
- [56] Funaki, T.; Funakoshi, H.; Kitao, O.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Kasuga, K.; Sayama, K.; Sugihara, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7528.
- [57] Chen, C.-Y.; Wang, M.; Li, J.-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.-h.; Decoppet, J.-D.; Tsai, J.-H.; Grätzel, C.; Wu, C.-G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3103.
- [58] Chen, C.-Y.; Pootrakulchote, N.; Hung, T.-H.; Tan, C.-J.; Tsai, H.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Wu, C.-G.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20043.
- [59] Li, L.-L.; Diau, E. W.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 291.
- [60] Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, *499*, 316.
- [61] Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. *Nature* **2013**, *501*, 395.
- [62] Zhu, C.; Liang, J.; Cao, Z. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 13388.
- [63] Nalwa, H. S. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Academic, San Diego, CA, **2001**, p. 1.
- [64] Katoh, R.; Furube, A.; Yoshihara, T.; Hara, K.; Fujihashi, G.; Takanashi, S.; Murata, S.; Arakawa, H.; Tachiya, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4818.
- [65] Asbury, J.; Wang, Y.-Q.; Hao, E.; Ghosh, H.; Lian, T. *Res. Chem. Intermed.* **2001**, *27*, 393.
- [66] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- [67] Nusbaumer, H.; Moser, J.-E.; Zakeeruddin, S. M.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10461.
- [68] Jiang, X.; Karlsson, K. M.; Gabrielsson, E.; Johansson, E. M. J.; Quintana, M.; Karlsson, M.; Sun, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2944.
- [69] Salvatori, P.; Marotta, G.; Cinti, A.; Anselmi, C.; Mosconi, E.; De Angelis, F. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3874.
- [70] Liang, J.; Zhu, C.; Cao, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13844.
- [71] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [72] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [73] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [74] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.

- P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [75] Walker, D.; Chappel, S.; Mahammed, A.; Brunchwitz, B. S.; Winkler, J. R.; Gray, H. B.; Zaban, A.; Gross, Z. *J. Porphy. Phthalocya.* **2006**, *10*, 1259.
- [76] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.
- [77] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- [78] Cai, Z.-L.; Crossley, M. J.; Reimers, J. R.; Kobayashi, R.; Amos, R. D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15624.
- [79] Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558.
- [80] Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [81] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [82] Blöchl, P. E. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.

(Cheng, B.)