[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201505211

www.whxb.pku.edu.cn

含中氮茚有机太阳能电池染料敏化剂的分子设计

侯丽梅^{1,2} 温 智^{2,3} 李银祥² 胡华友² 阚玉和^{2,3,*} 苏忠民^{1,3,*}¹延边大学理学院化学系, 吉林 延吉 133002; ²江苏省低维材料化学重点建设实验室, 淮阴师范学院化学化工学院, 江苏 淮安 223300; ³东北师范大学化学学院, 功能材料化学研究所, 长春 130024

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)方法研究了9个新的中氮茚[3,4,5-ab]异吲哚(INI)为给体的染料敏化剂性质. 对影响电池效率的光捕获效率、电子注入、染料再生和电荷复合等重要因素与D5和D9染料进行了对比. 计算表明, 设计的INI系列敏化剂在440–500 nm内有最大吸收峰, 表现出明显的电荷分离特征, INI2具有比D9染料更高的最大理论短路电流. Fukui反应指数计算指出INI2的亲核加成最易实现. 染料分子在二氧化钛(101)面吸附计算表明, 染料INI2以间接注入途径实现电子注入. 综合计算结果, 中氮茚INI染料有望作为性能优良的染料敏化剂而得到应用.

关键词: 中氮茚[3,4,5-ab]异吲哚; 染料敏化太阳能电池; 电子吸收光谱; 光捕获效率; 密度泛函理论; 含时密度泛函理论

中图分类号: O641

Molecular Design of Indolizine Derivative as Sensitizers for Organic Dye-Sensitized Solar Cells

HOU Li-Mei^{1,2} WEN Zhi^{2,3} LI Yin-Xiang² HU Hua-You²
KAN Yu-He^{2,3,*} SU Zhong-Min^{1,3,*}

¹Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Yanbian University, Yanji 133002, Jilin Province, P. R. China; ²Jiangsu Province Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huai'an 223300, Jiangsu Province, P. R. China; ³Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, P. R. China

Abstract: Nine new D- π -A metal-free sensitizers **INI1**–**INI9** with indolizino [3,4,5-ab] isoindole (**INI**) as electronic donor were investigated using the density functional theory (DFT) and time-dependent DFT calculations. Compared to **D5** and **D9**, some major factors affecting the performance of the cell, including light harvesting, electron injection, dye regeneration, and charge recombination are taken into consideration. Calculations show that these novel **INI**-based sensitizers have an absorption maximum at 440–500 nm when π conjugated bridge attached at different position of aromatic ring and an excellent charge separation characters. **INI2** shows better performance than that of **D9** due to the theoretical maximum short-circuit current density of 13.26 mA·cm⁻². Fortunately, condensed Fukui function calculation suggested that the **INI2** be easiest to obtain due to a largest nucleophilic index at 2 position of **INI** aromatic ring. Based on the calculations of dyes adsorption on TiO₂ cluster, indirect electron injection may be the main path from dye to TiO₂ for **INI2** and **D5**. Our calculations indicate that the **INI** dyes will be promising candidates for fabrication of the high performance dye-sensitized solar cells.

Received: March 9, 2015; Revised: May 20, 2015; Published on Web: May 21, 2015.

*Corresponding authors. SU Zhong-Min, Email: zmsu@nenu.edu.cn; Tel: +86-433- 85684009. KAN Yu-He, Email: kyh@hytc.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21131001, 21273030, 21203019, 21203020).

国家自然科学基金(21131001, 21273030, 21203019, 21203020)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: Indolizino [3,4,5-ab] isoindole; Dye-sensitized solar cell; Electronic absorption spectrum; Light-harvesting efficiency; Density functional theory; Time-dependent density functional theory

1 引言

近年来,化石燃料消耗的增长以及环境污染引起了人们对绿色能源的广泛关注和深入研究.太阳能作为一种取之不尽、用之不竭的可再生能源,具有清洁无害、利用成本低廉、可直接开发和利用且不受地理条件限制等诸多优点,受到了科学家们的关注.1991年Grätzel研究小组采用高比面积的纳米多孔TiO₂膜电极,以金属钌多吡啶配合物做敏化染料并选用I₃⁻/I⁻氧化还原电对的电解质溶液,首次研制出结构简单、易于制造及生产成本低等突出优点的新型太阳能电池-染料敏化太阳能电池(DSSCs),其能量转化效率超过7.1%.虽然目前DSSCs的最高转换效率约在12.3%左右,²但相对无机硅材料还是比较低,因此进一步提高能量转换效率成为当前有机光伏材料研究的重要任务之一.

在光敏剂中,钌化合物(如N3和N719)的光电转化效率达到了10%.尽管如此,科学家们更青睐于制备简单经济且环保低污染的纯有机染料敏化剂.³⁻⁵大量无金属的有机染料作为染料敏化剂陆续被研究,如三苯胺、⁶香豆素、⁷卟吩花菁、⁸吩噻嗪、⁹卟啉类¹⁰以及四硫富瓦烯¹¹⁻¹³等为给体的给体- π 共轭桥-受体(D- π -A)型敏化剂,但其光电转换效率大多数仍低于N3系列染料.吡啶类具有比三苯胺更强的给电子能力,最近,基于吡啶为给体的有机染料敏化剂的研究引起关注,其中D149¹⁴和WS-9¹⁵的DSSCs达到了高于9%的能量转换效率.中氮茇[3,4,5-ab]异吡啶(INI)¹⁶是含有N原子的杂环化合物,此系列杂环化合物在400 nm以上有较强吸收,其荧光量子效率已高达90%,该类化合物具有较低的电离势,因此可以预期作为染料分子给体.目前中氮茇[3,4,5-ab]异吡啶衍生物作为染料敏化剂在DSSC方面还未见报道.本文在实验研究的典型D- π -A型染料D5¹⁷及D9¹⁸基础上,以INI取代三苯胺,考虑不同位置桥联,设计了系列INI为给体、噻吩乙烯为共轭链以及氰基羧酸为受体的D- π -A型有机光敏染料(图1),采用密度泛函理论(DFT)和含时密度泛函理论(TD-DFT)方法研究了染料分子的几何结构、电子跃迁性质、激子结合能和电子注入驱动力,探讨其作为染料敏化剂的性质.

2 计算方法

采用杂化密度泛函B3LYP¹⁹/6-31g*方法对染料分子基态的几何构型进行全优化,频率计算分析验证得到的几何构型均为稳定结构.为有效评价设计体系分子的电子吸收光谱,首先以D5和D9考察不同密度泛函对光谱的影响,泛函选择全局杂化密度泛函B3LYP(20% HF交换),¹⁹ PBE0(25% HF交换),²⁰ MPW1K(42.8% HF交换)²¹和M06-HF(100% HF交换)²²以及CAM-B3LYP,²³ LC- ω PBE²⁴和 ω B97XD²⁵等范围分离泛函,采用TD-DFT结合线性响应极化连续溶剂化模型(LR-PCM)²⁶计算在乙醇溶剂下的电子吸收光谱.与实验光谱结果对比, ω B97XD/6-31g*计算结果与实验结果吻合最好.因此我们采用 ω B97XD/6-31g*方法并结合LR-PCM计算设计染料分子的垂直跃迁能并预测其电子吸收光谱.采用Multiwfn程序²⁷分析了轨道重叠及电荷转移的关系.为表明电子注入特征,在B3LYP/6-31g*方法优化的结构基础上,采用TD- ω B97XD/6-31g*结合PCM模型(乙醇溶剂)计算了染料-TiO₂的电子结构、相互作用和电子吸收光谱,平衡计算结果可靠性和计算消耗,以(TiO₂)₉簇作为半导体纳米粒子模拟染料在锐钛矿型团簇(101)面的吸附,(TiO₂)₉模型可以定性分析染料-TiO₂类体系的电子吸收光谱.²⁸⁻³⁰为验证结果可靠性,我们采用同样的TDDFT方法计算染料-(TiO₂)₄₈复合物的三个最低跃迁能.染料-(TiO₂)₄₈初始结构参考Pastore和Angelis研究的最大结合能吸附位置³¹而建立,几何优化采用PBEsol泛函结合模守恒赝势DZP

图1 染料D5、D9(A)和INI1-INI9(B)的结构
Fig.1 Structures of dyes D5, D9 (A), and INI1-INI9 (B)

基组在SIESTA程序³²中完成, 相应的实空间格点值取250 Ry.^{32,33} 以上计算中除MPW1K泛函计算使用Gaussian 03程序外, 其他计算均采用Gaussian 09程序包完成.

3 结果与讨论

3.1 电子结构

采用B3LYP/6-31g*方法对设计INI类染料分子的九个化合物(1-9)进行几何结构优化, 除INI3和INI9化合物的给体与共轭链有明显扭曲角(分别为10.7°和23.8°)外, 其他化合物优化得到的最稳定几何构型均为近平面结构. 图2列出了B3LYP/6-31g*优化的几何构型下D5和D9以及INI系列九个化合物的最高占据轨道(HOMO, H)和最低未占据轨道(LUMO, L)能级. D9与D5对比可知, 4-甲氧基修饰使前线轨道能级提高, 对HOMO能级影响更大, 导致能隙相对减小0.14 eV. 而对于本文设计的中氮茚染料体系, INI2与D5前线轨道能级相当, 其他分子的前线轨道能级相对降低0.07-0.30 eV. 中氮茚芳环桥联位置不同对染料分子的前线轨道能级均有影响, HOMO和LUMO能级变化分别为0.32和0.31 eV, 能隙范围为2.39-2.59 eV, 其中INI1和INI8能隙最大, 而并非INI3和INI9, 说明空间效应并非是能隙大小的决定因素. 图中虚线为TiO₂半导体导带底相对真空能级(-4.00 eV)³⁴ 和I⁻/I₃⁻氧化还原电对的还原电位(-4.85 eV).³⁵ 计算的11种化合物的LUMO能级均高于半导体的导带底相对能级(E_{CB}), 确保激发的染料电子能够自发向TiO₂半导体导带中注入, 而

所有染料分子的HOMO能级都低于I⁻/I₃⁻对的氧化还原电位, 因而使失去电子的氧化态染料容易被氧化还原电对还原得到电子而再生.

前线轨道分布与敏化剂的吸收光谱和电荷转移性质紧密相关. 如图S1(Supporting Information)所示, 与D5和D9(与D5分布基本相同而未列出)前线轨道分布特征类似, 所有敏化剂HOMO上的电子密度离域分布在给体及 π 共轭桥部分, 而LUMO则主要定域在 π -桥和受体部分. 这种轨道分布特征使敏化剂在光激发后产生电荷转移跃迁, 从而有利于电子-空穴分离. 值得注意的是, INI1、INI5和INI8中HOMO的 π 桥部分电子密度相对较小, HOMO与LUMO电子密度重叠积分较小而影响第一激发的吸收强度. 此外, 所有染料的吸附基团(-COOH)对LUMO轨道也有明显的贡献, 有助于增强敏化剂与半导体表面的电子耦合, 促进电子注入到半导体中.³⁶

3.2 可见吸收光谱及激发态电荷转移

敏化剂在可见及近红外区的吸收范围和吸收强度对提高光捕获效率从而改善DSSC的性能至关重要. 目前, TD-DFT对于敏化剂的吸收性质研究及预测已可以得到可靠的结果,³⁷ 然而研究体系往往对泛函的选择有较强的依赖性, 尤其是对具有明显电荷转移特征激发态,^{38,39} 纯泛函和低HF交换成分的全局杂化泛函的TD-DFT计算通常会过低估计激发能, 且容易过高估计电荷转移程度, 而范围分离泛函是解决此问题的理想方法.⁴⁰⁻⁴² 潘石等^{43,44}通过改变和修饰D5分子中的共轭桥设计系列长波长吸收染料, 用含时密度泛函理论B3LYP/6-31g*方法考虑溶剂效应预测其最大吸收波长, 发现TD-B3LYP/6-31g*结果与实验存在较大偏差. 为选取合适的密度泛函评估研究体系的激发能和吸收光谱特征, 我们以文献中报道的D5和D9染料作为参照体系, 选择典型的杂化密度泛函B3LYP、PBE0、MPW1K、M06-HF以及CAM-B3LYP、LC- ω PBE和 ω B97XD等范围分离泛函, 采用TD-DFT结合LR-PCM溶剂化模型计算二者在乙醇溶剂下的紫外-可见光谱. 用Gauss函数拟合各种泛函计算的电子吸收光谱与实验结果对比列于图3. 可以看出, B3LYP和PBE0泛函都显著低估了第一激发能(D5: 分别为0.76和0.65 eV; D9: 分别为0.78和0.67 eV), 随着HF交换成分的增加, 最低跃迁能逐渐增大, 即第一最大吸收波长蓝移, MPW1K泛函计算D5的最低跃迁能低估了0.30 eV, 这与Pastore等⁴¹计算结果一致, 他们采用MPW1K泛

图2 用B3LYP/6-31g*方法计算的体系D5, D9以及设计体系INI1-9的前线轨道能级图

Fig.2 Frontier orbital energy level diagram of D5, D9 and designed dyes INI1-9 by B3LYP/6-31g* method

CB: conduction band

图3 实验和不同密度泛函方法在6-31g*基组水平乙醇溶剂下计算拟合的D5 (a)和D9 (b)电子吸收光谱的比较

Fig.3 Comparison between experimental and theoretical absorption spectra of D5 (a) and D9 (b) obtained with various functional at 6-31g* basis set level of density functional theory in ethanol solvent

函数在气相下计算低估0.11 eV. 正如预期的, 100%HF交换成分的Minnesota M06-HF杂化泛函结果更加蓝移, 高估实验值0.21 eV. 与上述杂化泛函结果相比, 三种范围分离泛函结果都有明显改善, LC- ω PBE泛函计算值相对实验值高估0.15 eV(D5)和0.21 eV(D9), 而CAM-B3LYP泛函相对实验值低估0.18 eV(D5)和0.13 eV(D9), ω B97XD方法给出结果更接近实验值(D5: 0.09 eV; D9: 0.03 eV). 因此, 以下我们采用 ω B97XD/6-31g*方法结合PCM溶剂化模型计算INI九个染料在乙醇中的电子吸收光谱进行讨论.

图4给出了模拟得到吸收光谱及AM1.5G太阳光子通量谱(AM1.5G, ASTM_G173). 从图4可看出, 设计的敏化剂吸收光谱与D5及D9在435–495 nm可见区内有较强的吸收带, D9较D5略有红移且强度相当, 很好地重复了实验结果.¹⁸ 值得注意的是, INI2在495 nm处有与D9相当强度的吸收, 最大吸收峰较D5和D9的吸收光谱明显红移(较D5红移39 nm, 较D9红移26 nm), INI3和INI4也展现出略大于D5最大吸收波长, 预示着较好的光捕获效率. 表1列出所有研究敏化对应于第一激发态 S_1 的最大吸收波长($\lambda_{\max}$)、振子强度(f)、主要跃迁组态、电荷转移长度(D_{CT})、电子跃迁偶极矩 μ_{eg} 和激子结合能 E_b . 对于敏化剂INI2, 尽管其能隙大于D5和D9, 但由于较大的激子结合能使其跃迁能明显小于D5和D9, INI3也具有类似的特点. INI2较强的最大吸收主要是由于它具有最大的跃迁偶极矩.

从表1可知, 所有染料的最强吸收峰可以归属为基态 $S_0 \rightarrow S_1$ 的跃迁, 均具有相似的多组态跃迁特征, 即从HOMO到LUMO的主要跃迁与HOMO-1到LUMO的次要贡献, 结合附图1中前线轨道分布, 我

们可以初步判断最低跃迁态为电荷转移激发态. 为进一步确定 S_1 激发态的电荷转移特征, 我们通过计算正负电荷质心距 $C_+(r)/C_-(r)$ 及电荷转移长度 C_{CT} ⁴⁵进行表征, 并对比了通用杂化泛函B3LYP和范围分离泛函 ω B97XD两种结果, 如图S2所示. 显然, 两种计算方法一致表明, 电荷密度减小的蓝色区域(C_-)主要集中在给体一侧, 而电荷密度增加的区域(C_+)主要集中在 π 共轭桥上, 证实这些D- π -A型染料的 S_1 激发态都具有明显的分子内电荷转移特征. 从表1得知这些敏化剂的电荷转移长度 D_{CT} 的顺序为INI1 $\approx$ INI5 < INI8 < INI6 < INI3 < INI9 $\approx$ INI2 < INI7 < INI4 $\approx$ D5 < D9, 而激子结合能 E_b 呈现出与此近似相反的大小趋势, 就D5和D9而言, 较大 D_{CT} 以及较小的 E_b 可能是D9的单色光光电转换效率(IPCE)较大的原因之一, Kim等³⁶发现, 染料最大的IPCE与 E_b 之间的确存在一个反比的线性关系. 这可以理解为激子结合能较小, 对激子的库仑束缚力较

图4 在TD-PCM- ω B97XD/6-31g*水平下计算模拟研究染料INI1–9在乙醇溶剂中的电子吸收光谱

Fig.4 Electronic absorption spectra of D5, D9 and INI1–9 calculated in ethanol solvent with TD-PCM- ω B97XD/6-31g* level of theory

表1 在乙醇溶剂中用TD-PCM- ω B97XD/6-31g^{*}方法计算的**D5**, **D9**, **INI1-9D**最大吸收波长($\lambda_{\max}$)、振子强度(f)、跃迁贡献、电荷转移长度(D_{CT})、跃迁偶极矩(μ_{eg})和激子结合能(E_{b})

Table 1 Calculated maximum absorption wavelength ($\lambda_{\max}$), oscillator strength (f), and transition nature, length of CT (D_{CT}), transition dipole moment (μ_{eg}), and exciton binding energy (E_{b}) of **D5**, **D9** and **INI1-9** at TD-PCM- ω B97XD/6-31g^{*} level of theory in ethanol solvent

Dye	State	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	f	Transition contributions ^b	D_{CT}/nm	$\mu_{\text{eg}}/(\text{a.u.})$	E_{b}/eV
D5	$S_0 \rightarrow S_1$	455(441) ^a	1.5731	H $\rightarrow$ L(71%), H-1 $\rightarrow$ L(21%)	0.42	23.6	2.79
D9	$S_0 \rightarrow S_1$	468(462) ^a	1.6089	H $\rightarrow$ L(67%), H-1 $\rightarrow$ L(25%)	0.44	24.8	2.67
INI1	$S_0 \rightarrow S_1$	450	1.1532	H $\rightarrow$ L(53%), H-1 $\rightarrow$ L(34%)	0.30	17.1	3.01
INI2	$S_0 \rightarrow S_1$	494	1.5208	H $\rightarrow$ L(85%)	0.39	24.7	2.94
INI3	$S_0 \rightarrow S_1$	466	1.1695	H $\rightarrow$ L(75%), H $\rightarrow$ L+1(12%)	0.35	17.9	2.93
INI4	$S_0 \rightarrow S_1$	459	1.3752	H $\rightarrow$ L(75%), H-1 $\rightarrow$ L(15%)	0.42	20.7	2.78
INI5	$S_0 \rightarrow S_1$	447	0.7167	H $\rightarrow$ L(49%), H-1 $\rightarrow$ L(33%),	0.30	10.5	2.91
INI6	$S_0 \rightarrow S_1$	440	0.9640	H $\rightarrow$ L(58%), H-1 $\rightarrow$ L(19%),	0.34	14.0	2.81
INI7	$S_0 \rightarrow S_1$	452	1.5215	H $\rightarrow$ L(67%), H-1 $\rightarrow$ L(18%)	0.40	22.6	2.82
INI8	$S_0 \rightarrow S_1$	436	1.5288	H $\rightarrow$ L(39%), H-1 $\rightarrow$ L(42%)	0.32	21.9	2.83
INI9	$S_0 \rightarrow S_1$	445	1.1894	H $\rightarrow$ L(70%), H-1 $\rightarrow$ L(20%)	0.39	17.4	2.83

^a H represents the highest occupied molecular orbital (HOMO), L represents the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), ^b Experimental values were obtained from Ref. 18.

弱, 电荷分离较为容易, 表现为较长的 D_{CT} , 从而有利于光电流的产生. 候选的敏化剂**INI4**和**INI7**具有和**D5**相当的 E_{b} 与 D_{CT} , 而**INI2**的 D_{CT} 与 E_{b} 相比于**D9**则分别下降0.05 nm和增加了0.27 eV, 因此, 可以对候选敏化剂进行进一步化学修饰降低 E_{b} , 从而改善其IPCE.

另外, 对比B3LYP和 ω B97XD方法计算的 D_{CT} 和重叠指数 A (见Supporting Information表S1)可看出, B3LYP方法比 ω B97XD方法计算的 D_{CT} 值高0.2 nm左右, 因此明显高估了电荷转移程度, 表明这类体系激发电荷转移态的计算中采用范围分离泛函的必要性.

3.3 光捕获效率与短路电流密度

短路电流密度(J_{sc})是决定染料敏化太阳能电池性能的关键参数, 可通过对标准的AM1.5G太阳光子通量 $\phi_{\text{ph,AM1.5G}}(\lambda)$ 与单色光光电转换效率(IPCE)之间的乘积函数积分得到:⁴⁶

$$J_{\text{sc}} = e \int \lambda \text{IPCE}(\lambda) \phi_{\text{ph,AM1.5G}}(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

而IPCE可以表示为:

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \Phi_{\text{inj}} \eta_{\text{reg}} \eta_{\text{coll}} \quad (2)$$

其中, Φ_{inj} 是电子注入效率, η_{reg} 是敏化剂的再生效率, η_{coll} 则是电荷收集效率. 光捕获效率LHE(λ)可由下式计算得到:⁴⁷

$$\text{LHE}(\lambda) = 1 - 10^{-\varepsilon(\lambda)cd} \quad (3)$$

其中, $\varepsilon(\lambda)$ 是敏化剂的摩尔吸光系数, c 是敏化剂在半导体表面的吸附浓度; d 则是半导体薄膜的厚度. 为方便与实验对比, 半导体薄膜的厚度取12 μm , 敏化剂在半导体表面的吸附浓度为0.3 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 图5给出了计算得到的LHE(λ), 可以看出**INI2**、**INI3**、**INI4**和**INI7**表现出较大的LHE, 并且LHE大于0.95的吸收波长范围也足够宽, 尤其是**INI2**, 明显超出了**D9**.

假定电子注入、敏化剂再生和电荷收集的效率均为1, 则可以通过公式(1)计算得到最大理论短路电流 $J_{\text{sc}}^{\text{max}}$, 用来定量反映敏化剂总光捕获能力.^{48, 49} 计算得到的所研究敏化剂最大理论 $J_{\text{sc}}^{\text{max}}$ 列于表2, **D5**

图5 计算的敏化剂**D5**、**D9**和**INI1-9**的光捕获效率LHE(λ)
Fig.5 Calculated light harvest efficiency LHE(λ) of **D5**, **D9** and **INI1-9** dyes

和D9计算值分别为9.78和10.98 mA·cm⁻², 与实验值12.00和14.00 mA·cm⁻²吻合较好. 令人兴奋的是, 因其明显的吸收红移在所研究敏化剂中具有最强的光捕获能力, 敏化剂INI2最大理论短路电流达到13.26 mA·cm⁻², 比D9高 2.28 mA·cm⁻², INI3和INI4最大理论短路电流也超过了10 mA·cm⁻², 高于D5染料. 而敏化剂INI8因其吸收波长相对最短具有最低的理论短路电流. 因此, 中氮茚INI为给体的染料可以作为一种新的有潜力的高光电转换效率的染料敏化剂.

3.4 电子注入驱动力和染料再生能力

由公式(2)可知, 增大电子注入效率 Φ_{inj} 和敏化剂的再生效率 η_{reg} 也是增强短路电流的关键因素, Φ_{inj} 可用电子注入驱动力(ΔG_{inj})初步评估, 染料再生效率 η_{reg} 则依赖于反向电子转移与敏化剂再生之间的竞争, 足够高的染料再生驱动力 ΔG_{reg} 和较低的电荷复合驱动力 ΔG_{rec} 是敏化剂有效再生的必要条件. ΔG_{inj} 、 ΔG_{reg} 和 ΔG_{rec} 可分别用以下公式^{50, 51}解得:

$$\Delta G_{inj} = E_{LUMO} - E_{CB} \quad (4)$$

$$\Delta G_{rec} = E_{CB} - E_{HOMO} \quad (5)$$

$$\Delta G_{reg} = E_{redox}^{I_3^-/I^-} - E_{HOMO} \quad (6)$$

式中, E_{CB} 为半导体的导带能量(本文采用实验值-4.00 eV³⁴), $E_{redox}^{I_3^-/I^-}$ 为I₃⁻/I⁻的氧化还原电位-4.85 eV³⁵.

计算结果列于表2中, 计算表明D9比D5的 ΔG_{inj} 大0.1 eV, INI2的 ΔG_{inj} 与D9相当, 其他INI敏化剂的 ΔG_{inj} 在1.10–1.27 eV之间, 与参考染料D5相比最大降低0.23 eV. 对于染料再生驱动力, 计算出的

D5的 ΔG_{reg} 比D9的高0.24 eV, 表明敏化剂的再生效率并不是D5具有较低光电转换的决定性因素, 而设计的INI敏化剂的 ΔG_{reg} 都大于或接近D5. 电荷复合驱动力计算表明, D9最小, INI2比D5小0.02 eV, 其次是INI4, 其他敏化剂相对高出0.12–0.20 eV. 因此, INI2具有较高的电子注入驱动力、电荷再生驱动力和较低的电荷复合驱动力, 而具有作为染料敏化剂的潜质.

3.5 染料在TiO₂表面的吸附

染料与TiO₂半导体界面的结构与激发电子态决定着电子从激发态染料向半导体导带的注入效率, 我们以D5及综合性能表现良好的INI2为代表进一步研究染料与TiO₂相互作用, 采用(TiO₂)₉簇模拟锐钛矿的(101)面, 敏化剂的羧酸吸附基团以最稳定的双齿螯合配位方式与(TiO₂)₉键连.^{28–30} B3LYP/6-31g^{*}优化的稳定结构显示, D5-TiO₂中羧酸氧与Ti形成的Ti-O键距离为0.2078和0.2047 nm, 而INI-TiO₂中两键距离为0.2074和0.2044 nm, 与TiO₂体材料中Ti-O距离(0.1973 nm)相近, 说明两种敏化剂与TiO₂形成化学键并具有较强的化学吸附作用. 这可以进一步从图6中纯的TiO₂的态密度和染料-TiO₂体系总态密度以及该体系中染料的投影态密度分布得到证实. D5和INI2分布特征相似, 与纯TiO₂的态密度相比, 由于染料的吸附, 在高于TiO₂的价带顶附近有一些新的 π 轨道的能级出现, 主要为染料的占据轨道, 而LUMO主要由染料轨道贡献(图S3和图S4), 因此复合体系的能隙减小, 这种前线轨道分布的改

表2 D5, D9和INI1–9染料的电子注入驱动力(ΔG_{inj}), 染料再生驱动力(ΔG_{reg}), 电荷复合驱动力(ΔG_{rec}), HOMO能级(E_{HOMO})LUMO能级(E_{LUMO})和最大理论短路电流(J_{sc}^{max})

Table 2 Calculated electron injection driving force (ΔG_{inj}), dye regeneration driving force (ΔG_{reg}), charge recombination driving force (ΔG_{rec}), energy level of HOMO (E_{HOMO}) and LUMO (E_{LUMO}), and maximum theoretical short-circuit photocurrent density (J_{sc}^{max}) for D5, D9 and dyes INI1–9

Dye	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	$\Delta G_{inj}/\text{eV}$	$\Delta G_{reg}/\text{eV}$	$\Delta G_{rec}/\text{eV}$	$J_{sc}^{max}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
D5	-5.09	-2.67	1.33	0.25	1.09	9.78
D9	-4.85	-2.57	1.43	0.01	0.85	10.98
INI1	-5.39	-2.81	1.19	0.55	1.39	9.20
INI2	-5.07	-2.59	1.41	0.23	1.07	13.26
INI3	-5.34	-2.89	1.11	0.50	1.34	10.84
INI4	-5.19	-2.80	1.20	0.35	1.19	10.52
INI5	-5.32	-2.90	1.10	0.48	1.32	8.49
INI6	-5.27	-2.86	1.14	0.43	1.27	8.38
INI7	-5.21	-2.73	1.27	0.37	1.21	9.84
INI8	-5.32	-2.84	1.16	0.48	1.32	8.00
INI9	-5.27	-2.76	1.24	0.43	1.27	9.04

图6 TiO_2 态密度(DOS)(顶部)与D5和INI2与 TiO_2 复合物总态密度(TDOS)以及投影态密度(PDOS)

Fig.6 Density of states (DOS) of bare TiO_2 (on the top) and the total DOS (TDOS) and partial density of states (PDOS) of D5- TiO_2 and INI2- TiO_2 system

变将影响电子由染料到 TiO_2 的注入方式。

为避免高估电荷转移, 采用TD- ω B97XD/6-31g*方法结合PCM溶剂化模型计算了D5和INI2吸附 TiO_2 后的电子吸收光谱, 计算拟合的电子吸收光谱如图7所示, 表S2列出紫外可见区内振子强度较大的激发态的跃迁能、振子强度、主要轨道贡献及跃迁密度差图。D5- TiO_2 最大吸收峰在482 nm, 与实验上¹⁸D5- TiO_2 在400–590 nm (2.1–3.1 eV)范围内展现出超过70%光电转换效率一致。与D5- TiO_2 相比, INI2- TiO_2 的最大吸收峰红移50 nm, 从表S2的结果看出, 二者均由 $S_0 \rightarrow S_1$ 态跃迁所致, 主要是HOMO和HOMO-1轨道到LUMO轨道跃迁贡献, 而这些轨道的电子密度主要定域在有机染料上(图S3和图S4), 并没有明显的 TiO_2 轨道贡献。因此, 可以推断D5及INI2染料以间接电子注入机理途径进行电子转移, 即使在较高的激发态都发现有从染料到 TiO_2 的电荷转移跃迁, 如D5- TiO_2 复合物的 $S_0 \rightarrow S_7$ 跃迁及INI2- TiO_2 复合物的 $S_0 \rightarrow S_6$ 跃迁, 但是他们的吸收强度很弱。值得注意的是, INI2- TiO_2 复合物的一些中等吸收强度的高能激发态, 如 S_{24} 、 S_{94} 和 S_{95} 中有明显的染料到 TiO_2 电荷转移, 尽管在紫外吸收区, 但对提高IPCE也有一定贡献。

为验证结果可靠性, 我们采用同样方法计算两种染料与 $(\text{TiO}_2)_{48}$ 复合物的最低跃迁能。如表S3所示, 与 $(\text{TiO}_2)_9$ 复合物结果相比, 计算的D5和INI2与 $(\text{TiO}_2)_{48}$ 复合物最大吸收波长分别红移了26和20 nm, 其最大吸收均为 $S_0 \rightarrow S_1$ 态跃迁, 这与 $(\text{TiO}_2)_9$ 复合物结果一致; 电荷密度差分结果表明二者跃迁主要为染

图7 在 ω B97XD/6-31g*水平计算得到乙醇溶液中D5- TiO_2 (a)和INI2- TiO_2 (b)的电子吸收光谱和基态与特征激发态之间的电荷密度差分图

Fig.7 Calculated electronic adsorption spectra and charge density difference between the ground state and the excited characteristic state for D5- TiO_2 (a) and INI2- TiO_2 (b) complexes at ω B97XD/6-31g* level of theory in ethanol solvent

Pink and blue refer to an increase and a decrease of electron density, respectively; isovalue: 0.00002 a.u.

图8 B3LYP/6-31g*方法计算INI芳环在乙醇溶液中的Fukui亲核指数

Fig.8 Condensed Fukui nucleophilic function for the INI with B3LYP/6-31g* method in ethanol solvent

料分子内的电荷转移跃迁, 进一步证实了上述间接电子注入机理途径的结果。

3.6 Fukui亲核反应指数

概念密度泛函理论⁵²可以通过反应活性指数大小来预测化学反应的活性以及反应位点选择性。为

了预测INI系列染料中氮茇芳环桥联产物的合成难易,我们在B3LYP/6-31g^{*}水平上计算了INI化合物的亲核Fukui反应指数^{53,54}来判断INI的亲核位点反应活性大小.图8计算结果表明,亲核反应指数较大的中氮茇芳环的位置是2位、4位和9位,最难发生亲核反应的是环的8位、5位和1位,令人高兴的是,INI2和INI4在上述光捕获效率及短路等敏化剂的性质中有较好的表现.

4 结 论

以D5和D9染料分子作为原型化合物,考虑给体芳环的不同桥联位置,设计了9个中氮茇INI为给体的D- π -A型新型敏化剂.通过DFT和TD-DFT计算表征了9个中氮茇INI为给体的D- π -A型新型敏化剂的结构及染料敏化性能.芳环不同桥联位置对分子的前线轨道能级影响较大,进而影响染料的电子吸收光谱,随芳环桥联位置不同,体系的最大吸收位于440–500 nm可见区,表现出明显的电荷分离特征,2、3和4位桥联INI2、INI3和INI4体系吸收波长比D5更大,因而具有较高的光捕获效率,值得注意的是,INI2的最大理论短路电流比D9高2.3 mA·cm⁻²;除INI2外,其他INI体系的电子注入驱动力相对D5和D9较低而复合驱动力和再生驱动力¹²相对略高.D5、INI2与TiO₂团簇复合物的结构和态密度结果表明,研究体系与TiO₂有较强的吸附作用.TD- ω B97XD/6-31g^{*}计算分析复合物可见光区最大吸收峰为染料分子内 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁特征,表明染料INI2以间接注入途径实现向半导体注入电子.Fukui反应指数计算指出INI2的亲核加成最易实现.D9的总光电转换效率为6.9%,¹⁸综合计算结果,可以预测敏化剂INI2将具有比D5和D9更好的光电转换效率,当然,为防止染料在半导体表面聚集而影响注入效率,在具体实验合成中需要考虑在芳环加上大的取代基,而改变或增加共轭桥也可以进一步增强光谱吸收及抑制暗电流和反向电子转移.^{29,30,55}

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737. doi: 10.1038/353737a0
- (2) Yella, A.; Lee, H. W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diao, E. W. G.; Yeh, C. Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Science* **2011**, 334 (6056), 629. doi: 10.1126/science.1209688
- (3) Mishra, A.; Fischer, M. K. R.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, 48 (14), 2474. doi: 10.1002/anie.v48:14
- (4) He, J. J.; Chen, S. X.; Wang, T. T.; Zeng, H. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32 (3), 472. [何俊杰, 陈舒欣, 王婷婷, 曾和平. 有机化学, **2012**, 32 (3), 472.]
- (5) Qu, S. Y.; Hua, J. L.; Tian, H. *Sci. Sin. Chim.* **2012**, 42, 567. [瞿三寅, 花建丽, 田 禾. 中国科学: 化学, **2012**, 42, 567.]
- (6) Pei, J.; Liang, M.; Chen, J.; Tao, Z. L.; Xu, W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, 24, 1950. [裴 娟, 梁 茂, 陈 军, 陶占良, 许 炜. 物理化学学报, **2008**, 24, 1950.] doi: 10.1016/S1872-1508(08)60077-7
- (7) Wang, Z. S.; Cui, Y.; Hara, K.; Dan-oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A. *Adv. Mater.* **2007**, 19 (8), 1138. doi: 10.1002/adma.200601020
- (8) Sayama, K.; Hara, K.; Mori, N.; Satsuki, M.; Suga, S.; Tsukagoshi, S.; Abe, Y.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Chem. Commun.* **2000**, 13, 1173. doi: 10.1039/b001517m
- (9) Wu, W. J.; Yang, J. B.; Hua, J. L.; Tang, J.; Zhang, L.; Long, Y. T.; Tian, H. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20 (9), 1772. doi: 10.1039/b918282a
- (10) Martinez-Diaz, M. V.; de la Torre, G.; Torres, T. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (38), 7090. doi: 10.1039/c0cc02213f
- (11) Amacher, A.; Yi, C.; Yang, J.; Bircher, M. P.; Fu, Y.; Cascella, M.; Grätzel, M.; Decurtins, S.; Liu, S. X. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (49), 6540. doi: 10.1039/C4CC02696A
- (12) Geng, Y.; Pop, F.; Yi, C.; Avarvari, N.; Grätzel, M.; Decurtins, S.; Liu, S. X. *New J. Chem.* **2014**, 38 (7), 3269. doi: 10.1039/c4nj00428k
- (13) Chen, X. M.; Jia, C. Y.; Wan, Z. Q.; Yao, X. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, 30, 273. [陈喜明, 贾春阳, 万中全, 姚小军. 物理化学学报, **2014**, 30, 273.] doi: 10.3866/PKU.WHXB 201311262
- (14) Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Charvet, R.; Comte, P.; Nazeeruddin, M. K.; Péchy, P.; Takata, M.; Miura, H. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (9), 1202. doi: 10.1002/adma.200502540
- (15) Wu, Y.; Marszalek, M.; Zakeeruddin, S. M.; Zhang, Q.; Tian, H.; Grätzel, M.; Zhu, W. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5 (8), 8261. doi: 10.1039/c2ee22108j
- (16) Mitsumori, T.; Bendikov, M.; Dautel, O.; Wudl, F.; Shioya, T.; Sato, H.; Sato, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (51), 16793. doi: 10.1021/ja049214x
- (17) Hagberg, D. P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2006**, 2245. doi: 10.1039/b603002e
- (18) Hagberg, D. P.; Yum, J. H.; Lee, H.; De Angelis, F.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Humphry-Baker, R.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 130. doi: 10.1021/ja800066y
- (19) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648. doi: 10.1063/

- 1.464913
- (20) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1996**, *77* (18), 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- (21) Lynch, B. J.; Fast, P. L.; Harris, M.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (21), 4811. doi: 10.1021/jp000497z
- (22) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (15), 5121.
- (23) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393* (1–3), 51. doi: 10.1016/j.cplett.2004.06.011
- (24) Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (18), 8425. doi: 10.1063/1.1688752
- (25) Chai, J. D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (44), 6615. doi: 10.1039/b810189b
- (26) Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (11), 1995. doi: 10.1021/jp9716997
- (27) Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33* (5), 580. doi: 10.1002/jcc.v33.5
- (28) Sanchez-de-Armas, R.; San Miguel, M. A.; Oviedo, J.; Sanz, J. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (1), 225. doi: 10.1039/C1CP22058F
- (29) Zhang, J.; Li, H. B.; Sun, S. L.; Geng, Y.; Wu, Y.; Su, Z. M. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (2), 568. doi: 10.1039/C1JM13028E
- (30) Zhang, J.; Kan, Y. H.; Li, H. B.; Geng, Y.; Wu, Y.; Su, Z. M. *Dyes Pigments* **2012**, *95* (2), 313. doi: 10.1016/j.dyepig.2012.05.020
- (31) Pastore, M.; Angelis, F. D. *ACS Nano* **2009**, *4* (1), 556. doi: 10.1021/nn901518
- (32) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. *J. Phys.: -Condens. Matter* **2002**, *14* (11), 2745. doi: 10.1088/0953-8984/14/11/302
- (33) Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. *Phys. Rev. B* **1996**, *53* (16), R10441.
- (34) Gratzel, M. *Nature* **2001**, *414* (6861), 338.
- (35) Cahen, D.; Hodes, G.; Grätzel, M.; Guillemoles, J. F.; Riess, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (9), 2053. doi: 10.1021/jp993187t
- (36) Kim, B. G.; Zhen, C. G.; Jeong, E. J.; Kieffer, J.; Kim, J. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (8), 1606. doi: 10.1002/adfm.v22.8
- (37) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Scuseria, G. E.; Ciofini, I.; Adamo, C. *J. Chem. Theory. Comput.* **2008**, *4* (1), 123.
- (38) Dreuw, A.; Head-Gordon, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (12), 4007. doi: 10.1021/ja039556n
- (39) Fabian, J. *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106* (3), 199. doi: 10.1007/s002140100250
- (40) Laurent, A. D.; Jacquemin, D. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113* (17), 2019. doi: 10.1002/qua.24438
- (41) Pastore, M.; Mosconi, E.; De Angelis, F.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (15), 7205. doi: 10.1021/jp100713r
- (42) Laurent, A. D.; Adamo, C.; Jacquemin, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (28), 14334. doi: 10.1039/c3cp55336a
- (43) Zhan, W. S.; Pan, S.; Li Y. Z.; Chen, M. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26* (5), 1408. [詹卫伸, 潘 石, 李源作, 陈茂笃. 物理化学学报, **2010**, *26* (5), 1408.] doi: 10.1039/c3cp55336a
- (44) Zhan, W. S.; Li, R.; Pan, S.; Guo, Y. N.; Zhang, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 255. [詹卫伸, 李 睿, 潘 石, 郭英楠, 张 毅. 物理化学学报, **2013**, *29*, 255.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201211221
- (45) Le Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I. *J. Chem. Theory. Comput.* **2011**, *7* (8), 2498. doi: 10.1021/ct200308m
- (46) Grätzel, M. *Accounts Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1788. doi: 10.1021/ar900141y
- (47) Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Augustynski, J.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (4), 1216. doi: 10.1021/ja00212a033
- (48) Jiao, Y.; Ma, W.; Meng, S. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *586*, 97.
- (49) Zhang, J. Z.; Zhang, J.; Li, H. B.; Wu, Y.; Xu, H. L.; Zhang, M.; Geng, Y.; Su, Z. M. *J. Power Sources* **2014**, *267*, 300.
- (50) Ma, W.; Jiao, Y.; Meng, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (30), 16447. doi: 10.1021/jp410982e
- (51) Daeneke, T.; Mozer, A. J.; Uemura, Y.; Makuta, S.; Fekete, M.; Tachibana, Y.; Koumura, N.; Bach, U.; Spiccia, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (41), 16925. doi: 10.1021/ja3054578
- (52) Liu, S. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 590. [刘述斌. 物理化学学报, **2009**, *25*, 590.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20090332
- (53) Parr, R. G.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106* (14), 4049. doi: 10.1021/ja00326a036
- (54) Makedonas, C.; Mitsopoulou, C. A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006* (3), 590.
- (55) Clifford, J. N.; Palomares, E.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Nelson, J.; Li, X.; Long, N. J.; Durrant, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (16), 5225. doi: 10.1021/ja039924n

含中氮茚有机太阳能电池染料敏化剂的分子设计

侯丽梅^{1,2} 温 智^{2,3} 李银祥² 胡华友² 阚玉和^{2,3,*}

苏忠民^{1,3,*}

(¹延边大学理学院化学系, 吉林 延吉 133002; ²江苏省低维材料化学重点建设实验室, 淮阴师范学院化学化工学院, 江苏 淮安 223300; ³东北师范大学化学学院, 功能材料化学研究所, 长春 130024)

Molecular Design of Indolizine Derivative as Sensitizers for Organic Dye-Sensitized Solar Cells

HOU Li-Mei^{1,2} WEN Zhi^{2,3} LI Yin-Xiang² HU Hua-You²

KAN Yu-He^{2,3,*} SU Zhong-Min^{1,3,*}

(¹Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Yanbian University, Yanji 133002, Jilin Province, P. R. China; ²Jiangsu Province Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huai'an 223300, Jiangsu Province, P. R. China; ³Institute of Functional Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, P. R. China)

*Corresponding authors. SU Zhong-Min, Email: zmsu@nenu.edu.cn; Tel: +86-433-85684009.

KAN Yu-He, Email: kyh@hytc.edu.cn.

Table S1 Computed the length of CT (D_{CT} in Å), transition dipole moment μ_{eg} (a. u.), and spatial overlap index (Λ) of D5, D9 and INI1- INI 9 in ethanol solvent

	B3LYP			ω B97XD		
	D_{CT}	Λ	μ_{eg}	D_{CT}	Λ	μ_{eg}
D5	6.2	0.782	21.6	4.2	0.889	23.6
D9	6.5	0.762	22.0	4.4	0.878	24.8
INI-1	5.2	0.750	19.3	3.0	0.919	17.1
INI-2	4.6	0.837	25.5	3.9	0.878	24.7
INI-3	5.7	0.784	18.0	3.5	0.914	17.9
INI-4	5.8	0.770	17.8	4.2	0.876	20.7
INI-5	5.3	0.758	17.1	3.0	0.921	10.5
INI-6	5.7	0.727	10.8	3.4	0.897	14.0
INI-7	6.2	0.777	18.2	4.0	0.891	22.6
INI-8	6.8	0.743	21.1	3.2	0.922	21.9
INI-9	5.5	0.748	9.4	3.9	0.861	17.4

Table S2 Calculated the lowest excitation energy (E , in eV), absorption wavelength (λ in nm), oscillator strength (f) and transition nature of D5-(TiO₂)₉ and INI2-(TiO₂)₉ at PCM- ω B97XD /6-31g* level of theory in ethanol solvent

State	E	λ	f	Transition contributions	CDD ^a
D5-(TiO₂)₉					
$S_0 \rightarrow S_1$	2.57	482	2.2562	H-1 $\rightarrow$ L (21%), H $\rightarrow$ L (70%)
$S_0 \rightarrow S_2$	3.75	330	0.0771	H-4 $\rightarrow$ L (10%), H-1 $\rightarrow$ L (50%), H $\rightarrow$ L+18 (14%)
$S_0 \rightarrow S_3$	4.35	285	0.0560	H-7 $\rightarrow$ L (86%)
$S_0 \rightarrow S_4$	4.38	283	0.0771	H $\rightarrow$ L (10%), H $\rightarrow$ L+18 (25%), H $\rightarrow$ L+29 (15%)
$S_0 \rightarrow S_6$	4.46	278	0.0528	H $\rightarrow$ L+29 (41%)
$S_0 \rightarrow S_7$	4.60	270	0.0453	H $\rightarrow$ L+1 (21%), H $\rightarrow$ L+3 (14%), H $\rightarrow$ L+5 (15%)

$S_0 \rightarrow S_9$	4.67	265	0.2647	H-1 $\rightarrow$ L+31 (10%), H $\rightarrow$ L+29 (13%), H $\rightarrow$ L+31 (59%)
$S_0 \rightarrow S_{12}$	4.83	257	0.0695	H-8 $\rightarrow$ L (10%), H-4 $\rightarrow$ L (26%), H-1 $\rightarrow$ L+18 (11%)
$S_0 \rightarrow S_{40}$	5.23	237	0.0815	H-6 $\rightarrow$ L (16%), H-3 $\rightarrow$ L (17%), H $\rightarrow$ L+41 (26%)
INI2-(TiO₂)₉					
$S_0 \rightarrow S_1$	2.32	534	1.9193	H $\rightarrow$ L (85%)
$S_0 \rightarrow S_3$	3.92	316	0.183	H-3 $\rightarrow$ L (11%), H-2 $\rightarrow$ L (19%), H-1 $\rightarrow$ L (39%)
$S_0 \rightarrow S_6$	4.37	284	0.0122	H $\rightarrow$ L+1 (24%), H $\rightarrow$ L+3 (16%), H $\rightarrow$ L+5 (22%)
$S_0 \rightarrow S_8$	4.54	273	0.0967	H $\rightarrow$ L+23 (22%), H $\rightarrow$ L+28 (10%)
$S_0 \rightarrow S_{21}$	4.93	252	0.2776	H-3 $\rightarrow$ L (33%), H-2 $\rightarrow$ L+13 (10%), H $\rightarrow$ L+28 (12%)
$S_0 \rightarrow S_{24}$	4.97	250	0.2353	H $\rightarrow$ L+2 (14%), H $\rightarrow$ L+4 (15%)
$S_0 \rightarrow S_{94}$	5.68	218	0.1322	H $\rightarrow$ L+12 (24%), H $\rightarrow$ L+14 (16%)
$S_0 \rightarrow S_{95}$	5.69	218	0.4586	H-2 $\rightarrow$ L+28 (12%), H-1 $\rightarrow$ L+28 (13%)

^a charge difference density(contour value 0.001258 a.u.)

Table S3 Calculated the lowest excitation energy (E , in eV), absorption wavelength (λ in nm), oscillator strength (f) and transition nature of D5-(TiO₂)₄₈ and INI2-(TiO₂)₄₈ at PCM- ω B97XD

/6-31g* level of theory in ethanol solvent					
State	E	λ	f	Transition contributions	CDD ^a
D5-(TiO₂)₄₈					
S ₀ →S ₁	2.44	508	2.4316	H-1→L (19%), H→L (68%)
INI2-(TiO₂)₄₈					
S ₀ →S ₁	2.23	554	2.0658	H→L (80%)

^a charge difference density(contour value 0.001258 a.u.)

Fig.S1 Frontier molecular orbitals (isovalue 0.03 a.u.) of D5 and INI1-9 at ω B97XD /6-31g*

level

Fig. S2 Computed centroids of charge C . (blue) and C_+ (green) of D5, D9 and INI1- INI9
(isocontour value 0.00055 a.u.)

Fig.S3 Relative MOs of the excited state for D5-(TiO₂)₉

Fig.S4 Relative MOs of the excited state for INI2-(TiO₂)₉