
化学所在分子激发态对称性破坏电荷分离动力学机理研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/6601.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

化学所在分子激发态对称性破坏电荷分离动力学机理研究中取得进展。在由电子供体(D)和受体(A)构成的有机太阳能电池(OPV)中，光诱导界面激子电荷分离(CS)产生的自由载流子的效率在能量转换中起着重要作用。然而界面激子分离通常由于电子和空穴之间较强的库仑作用而受到抑制，因此减少激子中电子和空穴之间的库伦势对于优化OPV的效率至关重要。强耦合的DA体系往往因为形成强的电荷转移态(CT: Charge Transfer)激子，电荷分离很难发生。为了产生高效的电荷分离，选择弱耦合的对称性DA体系是行之有效的方法之一。在这一类体系中，通过共轭桥弱耦合相连的二个相同生色团之间形成的对称二聚体分子在一定条件下可以发生超快的电荷分离现象。当其中一个生色团分子被激发后，与另一个处在基态下的生色团分子相互作用，导致分子对称性破坏电荷分离(SBCS)发生电子或空穴分离形成阳离子与阴离子自由基，进而发生相关的后续化学反应。具有SBCS性质的分子由于激子内电子-空穴之间的库伦势垒比经典体系的激子低，可以有效地产生自由的载流子，同时对称性破坏导致电子-空穴再复合的几率大大降低，有利于光电效率的提高。

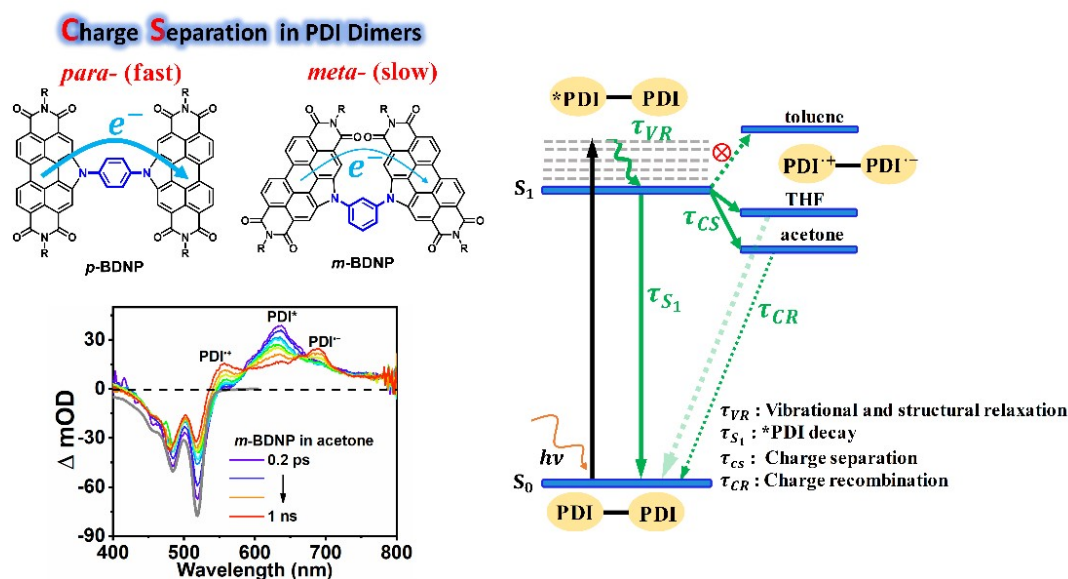
鉴于此，在国家自然科学基金委和中国科学院先导B的支持下，中科院化学研究所光化学重点实验室夏安东课题组研究人员，选择以不同取代位置的花二酰亚胺二聚体为研究对象的模型系统(对位：p-BDNP;间位：m-BDNP)。作为OPV中的电子受体，p-BDNP和m-BDNP具有相同的光学和电学性质，但相同条件下的能量转换效率具有明显的差异，这个差异可能是由于两个PDI单体之间苯基桥的不同连接方式导致不同SBCS的速率引起的。研究人员通过飞秒时间分辨瞬态吸收光谱研究了在不同溶剂环境下p-BDNP和m-BDNP电荷分离速率，从微观动力学的角度阐明了这个问题。

不同极性溶剂中p-BDNP和m-BDNP的超快激发态动力学测量结果表明，在弱极性溶剂甲苯环境中，二聚体分子的激发态对称性得以保持，其瞬态光谱与单体的光谱一致;而在极性溶剂四氢呋喃和丙酮中，观察到550和700nm处分别生成了典型的PDI阴、阳离子的特征峰，表明光激发后在p-BDNP和m-BDNP中发生了溶剂化诱导的激发态对称性破坏电荷分离现象。进一步分析，发现p-BDNP电荷分离的速率要比m-BDNP快30倍左右。

电荷分离速率与电子给体与受体的电子耦合强度、电荷分离自由能以及反应物与周围溶剂环境的重组能的大小等参数有关。为了解析二种二聚体之间的电荷分离速率的差别，研究人员进一步利用Marcus理论对电荷分离的过程进行了分析和计算。电荷分离过程的自由能计算结果表明，在弱极性的甲苯中，电荷分离自由能大于0，对应着该过程为吸热反应导致电荷分离不能发生。在较强极性的四氢呋喃和丙酮中，电荷分离自由能小于0，表明电荷分离在极性溶剂中均是放热过程

，可以自发地发生激子的解离。此外，研究人员还发现，尽管m-BDNP的自由能变化大于p-BDNP (见表1)，但在飞秒瞬态吸收光谱中的结果中，其电荷分离速度明显比p-BDNP慢很多。进一步的基于GMH近似计算的关于二个二聚体分子的电子耦合强度的结果，发现对位取代的p-BDNP电子耦合强度的平方是间位取代的m-BDNP的26倍，证实了中间桥连基团通过调节DA之间的电子耦合强度调控异构的PDI二聚体对称性破坏电荷分离的速率。

以上研究工作表明，利用共轭分子的激发态分子结构的变化和环境效应控制电荷分离速率可以极大地拓宽其在OPV等功能光电器件上的应用。相关研究工作与清华大学化学系王朝晖课题组合作完成，发表在近期的《美国化学会志》杂志上(J. Am. Chem. Soc. , 2019 , 141 , 12789-12796)，第一作者是博士生郭媛媛。



图：茚二酰亚胺二聚体分子(左上)、飞秒时间分辨瞬态吸收光谱上探测到的典型的阴、阳离子自由基信号(左下)、溶剂化相关的激发态对称性破坏电荷分离模型(右)

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发