

供体构筑单元改性调控共价有机框架的电光学特性*

靳帆^{1)†} 赵志超²⁾

1) (运城学院应用化学系, 运城 044000)

2) (运城学院科研产业部, 运城 044000)

(2025年9月15日收到; 2025年10月19日收到修改稿)

共价有机框架 (COFs) 因其独特的周期性多孔结构和结构易调控的优点, 在光催化等领域具有广阔的应用前景. 本研究利用基于第一性原理的多体格林函数理论方法计算了三种三嗪基 COFs 的电光学性质, 探究供体构筑单元、多层堆叠在调控体系电子结构、激发能与激子特性的作用. 研究发现, 供体构筑单元的改变会导致体系价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 能级发生不同程度的变化. 由三 (4-甲酰基苯基) 胺 (TPA) 更替为 1,3,5-三 (4-甲酰基苯基) 苯 (TFPB) 或 2,4,6-三 (4-甲酰基苯基)-1,3,5-三嗪 (TFPT) 时, 带隙、激发能和激子束缚能均变大, 而 TFPB 和 TFPT 的更替则对带隙、激发能和激子束缚能影响不大. 所有 COFs 的能级与激发能随层数的变化规律相同. 单层中不同构筑单元对 COFs 电子结构、激发能与激子特性的影响足以反映多层 COFs 及体相由构筑单元不同造成的影响, 这些研究结果对 COFs 设计和改性有着至关重要的意义.

关键词: 共价有机框架, 电子结构, 激子, 多体格林函数理论**DOI:** 10.7498/aps.75.20251264**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251264

1 引言

共价有机框架 (covalent organic frameworks, COFs) 是一类由 C, H, N 和 O 等低质元素通过强共价键作用形成的多孔晶体材料, 具有高结晶度、大比表面积和结构稳定等优点^[1]. 不仅如此, COFs 的共轭结构也使得大多数材料具有良好的可见光响应和电荷载流子迁移率. 基于此, COFs 在催化剂设计领域表现出了巨大潜力^[2-4]. 研究发现, 将富电子结构单元与缺电子结构单元整合到 COFs 中形成 D-A COFs 在促进激子分离方面具有一定优势^[5-7]. 受 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的启发, 将缺电子三嗪单元作为电子受体与电子供体单元相连接从而形成 COF 材料, 可能具有高的光催化效率. 目前实验上所合成的以缺电子三嗪基构筑单元为骨架形成的 COFs 基本都表现出一定的光催化性能^[8-12],

例如, Lei 等^[9] 通过以咪唑作为供电子基团、三嗪环为吸电子基团合成的 D-A 型 COF 在 CO_2 还原反应中表现出了高活性. Wang 等^[10] 以苯并二咪唑单体作为电子给体、三嗪单体作为电子受体, 构建了 D-A 型 COF 材料表现出的优异析氢速率.

使用不同构筑单元设计 COFs 骨架, 表现出的性能可能截然不同, 这是由于改变构筑单元不仅可以调控光捕获能力, 还可以有效调节氧化还原电位, 从而表现出截然不同的催化活性. 近期, Li 等^[13] 利用对称性相同的不同醛类单体 (tris(4-formylphenyl) amine, TPA, 1,3,5-tris(4-formylphenyl) benzene, TFPB, 2,4,6-tris(4-formylphenyl)-1,3,5-triazine, TFPT) 与 2,4,6-三甲基-1,3,5-三嗪 (2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazine, TMT) 通过 Knoevenagel 缩合反应合成了 AA 层堆积的 D-A 型 COFs, 并探究了其发光性能. 但实验上并未探讨 TPA, TFPB 和 TFPT 三种供体构筑单元

* 山西省基础研究计划 (批准号: 20210302124345) 和运城学院博士启动项目 (批准号: YQ-2019023) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jinfsx@163.com

的更替对于周期性 COFs 的能级结构与激子特性的影响. 而且, 三类醛类单体中均包含苯环, 之前研究工作表明^[14,15], 苯环可能是析氧反应的活性位点, 这就意味着由 TPA, TFPB 和 TFPT 与三嗪单元构筑的 COFs 极有可能适合做全解水的催化材料. 但究竟是否能够满足要求也需进一步探究. 能级结构、光吸收与激子特性均是影响光催化活性的重要因素, 探究不同构筑单元对 COFs 能级与激子的调控作用, 能为设计优良 COFs 催化剂提供一定线索. 因此, 在这项研究中, 我们采用基于第一性原理的多体格林函数理论 (many-body Green's function theory, MBGFT), 系统研究了由 TPA, TFPB, TFPT 与三嗪环构筑的 D-A 型 COFs 的电光学性质, 分析了 COFs 中供体构筑单元在调控体系电子结构、激发能和激子特性的作用, 考虑实验合成的 COFs 是多层聚合物, 多层堆叠对电光学性质的影响也被探讨.

2 计算细节

在这项工作中, COFs 模型参考文献^[13]构建, 并参照实验命名为 D-TMT (其中 D = TPA, TFPB, TFPT). 构型优化均采用基于赝势平面波法的 Vienna *ab initio* simulation package 软件包完成^[16,17], 选用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函描述交换相关相互作用. 平面波能量截断设置为 450 eV. 结构优化时, 所有原子均允许弛豫, 直到作用在每个原子上的力小于 0.02 eV/Å 弛豫停止. 计算中采用 PBE-D3 色散校正描述层与层之间存在的范德瓦耳斯作用^[18]. 单层与多层 COFs 的计算均加入了 30 Å 真空层, 其收敛性测试见补充材料图 S1(online). 析氧反应中自由能变化采用 Nørskov 等^[19], Rossmeisl 等^[20,21]和 Valdés 等^[22]提出的方法计算, 具体细节在补充材料 (online) 中.

MBGFT 计算过程包括 GW 方法和 Bethe-Salpeter 方程两部分, 均基于高斯轨道基组完成^[23-25]. BSE 在计算过程中考虑电子-空穴耦合作用, 可模拟最接近真实体系的激子行为^[26]. MBGFT 方法已被成功应用在有机体系电光学性质研究^[27,28]. 其中, C 原子和 N 原子的衰变常数 (以原子单位表示) 设为 0.30, 0.81 和 2.19, H 原子为 0.15, 0.4 和 1.5. GW 计算以局域密度近似的能量和波函数作为起始点构建 GW 计算中所需要的物理量, 进而通过调节

剪刀常数完成自洽 GW 计算. 电子屏蔽的计算采用无规相近似^[23]以及 vander Linden 和 Horsch^[29]所提出的等离激元极点模型完成. 为了减少 GW 方法的巨大计算成本, 在计算电子屏蔽和自能时对未占据态的能带求和部分分别设置了截断, 即在计算时不考虑能量高于 CBM (conduction band minimum, 简记为 CBM) 以上约 135 eV 的未占据态, 这些截断能的设置足以使价带、导带及带隙态的准粒子能量收敛到 0.1 eV 以内 (见图 S2 (online)). 体相 COFs 通过在第一布里渊区分别设置 $2 \times 2 \times 6$ 和 $2 \times 2 \times 10$ 的 k 点构造介电矩阵和自能. BSE 计算中选用一个收敛的 $3 \times 3 \times 9$ 的 Monkhorst-Pack k 点, 该设置可以使得光学吸收很好地收敛 (见图 S3 (online)). 附加材料图 S4 和图 S5(online) 给出单层 COFs 扩胞后的 GW+BSE 计算结果, 对比可知目前所采用的计算模型所得到的带隙、能级位置、激发能等性质均已收敛.

3 结果与讨论

3.1 电子结构

图 1 和图 S6 (online) 是优化得到的 TPA-TMT, TFPB-TMT 和 TFPT-TMT 的 COFs 结构, 包括单层、多层和体相三种体系. 可以看出, 只有 TFPT-TMT COF 保持共平面结构, TPA-TMT 与 TFPB-TMT 在优化后发生扭转, 这与之前研究的同类三角单体构筑的 COFs 计算结果一致^[15,30,31]. 由图 2 可知, 所有 COFs 从单层到体相经历了直接带隙到间接带隙的转变. 单层 COFs 均为直接带隙材料, 而体相为间接带隙材料. 体相带隙相较单层明显减小. GW 计算的体相 COFs 带隙分别为 2.32, 3.05 和 3.23 eV. 由此可见, 三类 COFs 均为半导体材料. 为了评估 COFs 骨架中供体构筑单元对材料性能的影响, 我们对比了 TPA-TMT, TFPB-TMT 和 TFPT-TMT 三种 COFs 的电子结构. 由图 3 和图 4 可知, 单层 TPA-TMT COF 带隙为 4.54 eV, 而当供体构筑单元由 TPA 变为 TFPB 和 TFPT 时, COFs 的 VBM (valence band maximum, VBM) 和 CBM 位置均会发生不同程度下降. 由 TPA 变为 TFPB 时, VBM 下降了 0.83 eV, CBM 位置变动不大, 仍位于真空能级以下约 1.3 eV. 由 TPA 变为 TFPT 时, VBM 与 CBM 分别下降了 1.16 eV 和 0.30 eV. 可见, 由 TPA 变为 TFPB 和 TFPT 时, 带隙均增

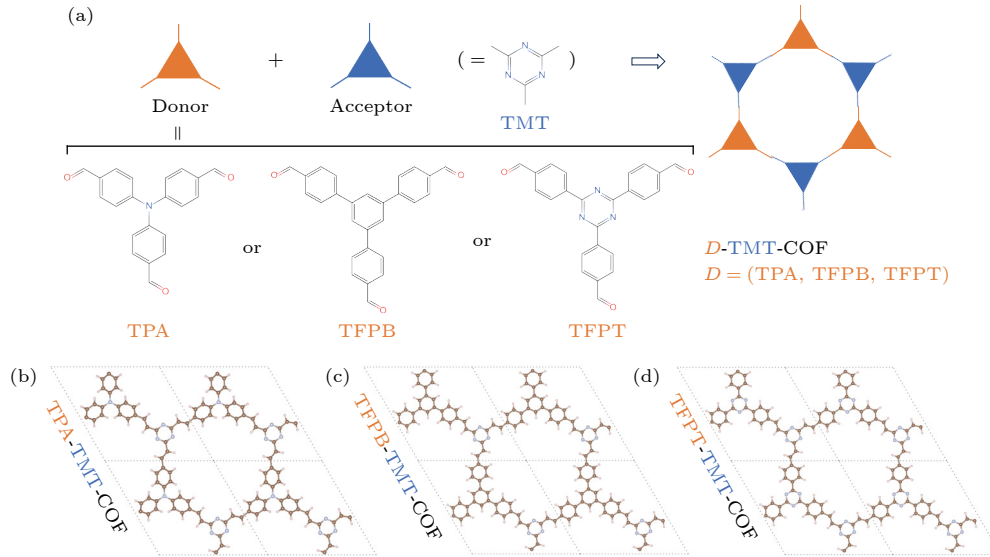


图1 (a) 由 TPA, TFPB 和 TFPT 三种三角醛类单体与 TMT 单体形成的 D-A 型共价有机框架示意图; (b)–(d) TPA-TMT-COF, TFPB-TMT-COF 和 TFPT-TMT-COF 的结构. 图中分别用棕色球、蓝色球和白色球表示 C 原子、N 原子和 H 原子
 Fig. 1. (a) Construction of D-A COFs composed by the 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazine (TMT) monomer and different trigonal aldehyde monomers. The trigonal aldehyde monomers are tris(4-formylphenyl) amine (TPA), 1,3,5-tris(4-formylphenyl) benzene (TFPB) and 2,4,6-tris(4-formylphenyl)-1,3,5-triazine (TFPT), respectively; (b)–(d) Optimized structures of the TPA-TMT-COF, TFPB-TMT-COF and TFPT-TMT-COF. The brown, blue and white spheres represent the C, N and H atoms, respectively.

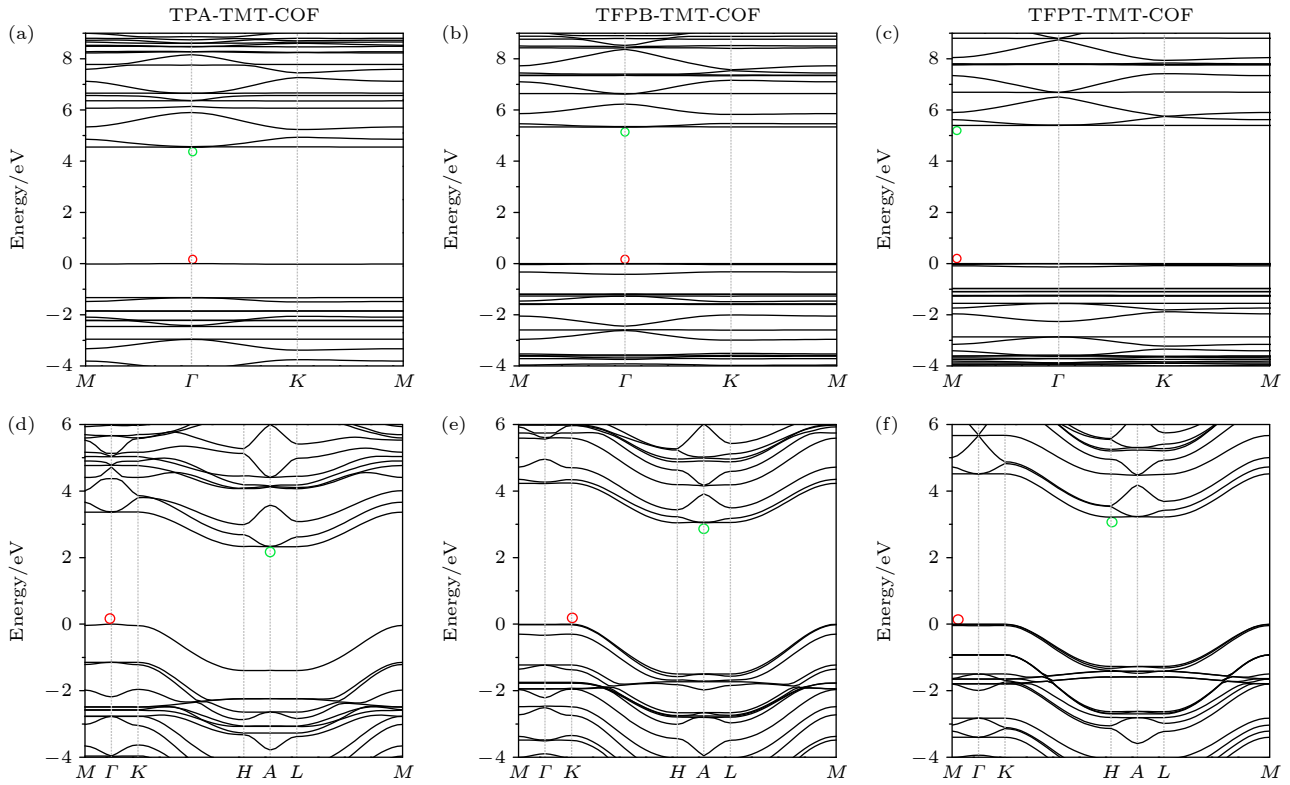


图2 TPA-TMT-COF, TFPB-TMT-COF 和 TFPT-TMT-COF 的 GW 能带结构图 (a)–(c) 单层 COFs; (d)–(f) 体相 COFs. 能带结构中的 VBM 和 CBM 分别用红圈和绿圈标记, 其中 VBM 设为 0
 Fig. 2. GW band structures of TPA-TMT-COF, TFPB-TMT-COF, and TFPT-TMT-COF: (a)–(c) Monolayer COFs; (d)–(f) bulk COFs. VBM and CBM of the band structures in each panel are marked by red circle and green circle, respectively. The VBM is set to zero.

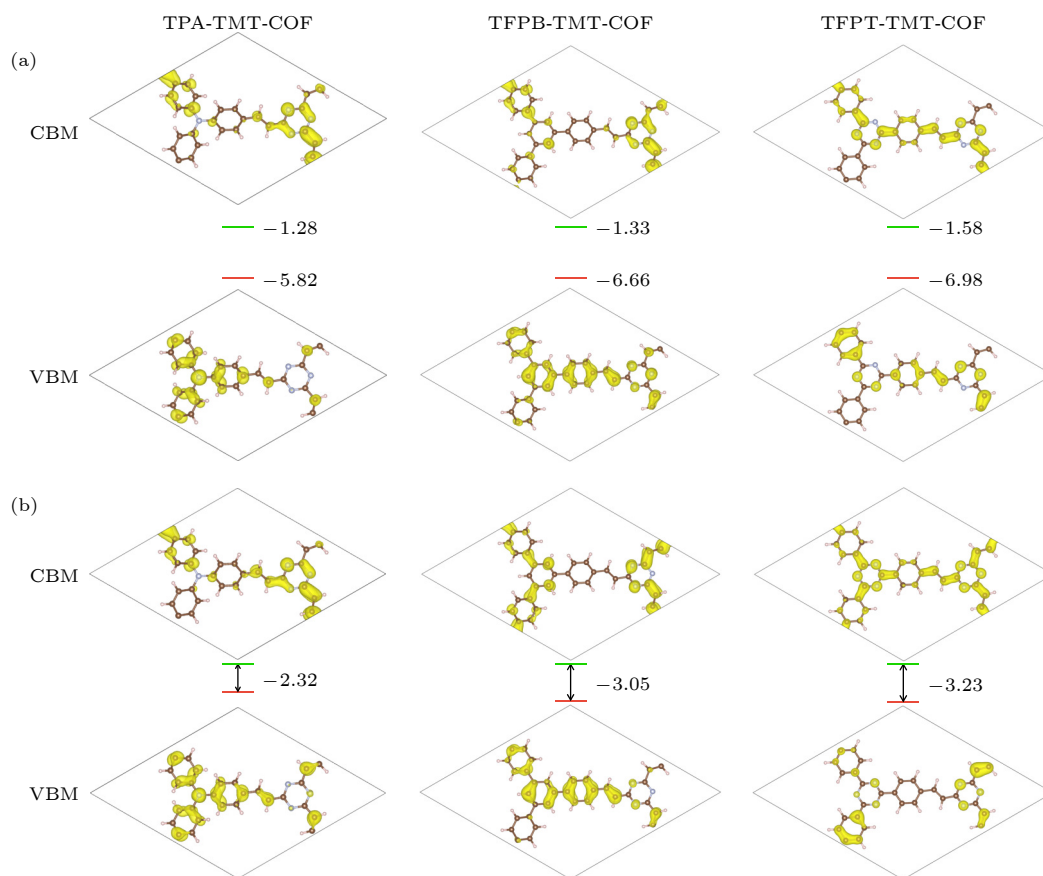


图 3 GW 计算的 TPA-TMT-COF, TFPB-TMT-COF 和 TFPT-TMT-COF 的 VBM 和 CBM 电荷密度 (a) 单层 COFs; (b) 体相 COFs. 图 (a) 中标记了单层 COFs 中的 VBM 和 CBM 能级

Fig. 3. Charge distributions of the VBM and CBM calculated by GW for the TPA-TMT-COF, TFPB-TMT-COF and TFPT-TMT-COFs: (a) Monolayer COFs; (b) bulk COFs. The VBM and CBM energy level of monolayer COFs are labeled in Figure (a).

大约 0.8 eV. 因此, 具有 C_3 旋转对称的供体构筑单元中心 N 更替为苯环或三嗪环可增大带隙. 而 TFPB 与 TFPT 单元互相更替时, 带隙大小无明显变化. 不过, 二者更替时的能级位置会发生一定变化. 当 TFPB 更替为 TFPT 时, VBM 和 CBM 能级位置均会下降, 分别降低了 0.32 eV 和 0.25 eV. 可见, 供体单元 TFPB 中心苯环上 CH 被取代为 N 时会导致 VBM 和 CBM 能级下移. 分析电子密度发现 (见图 3(a)), TPA-TMT 和 TFPB-TMT 的 CBM 电子分布基本一致, 分布在三嗪环和一个苯环上, 而 TFPT-TMT 的 CBM 电子则变得更加离域. 因此, 与 TPA-TMT 和 TFPB-TMT 相比, TFPT-TMT 的 CBM 轻微下移可能是由于电子离域化引起的. 从三种 COFs 的 VBM 电子密度上看, VBM 电子主要离域分布在供体单元上, 但随着 TPA \rightarrow TFPB \rightarrow TFPT 的更替, VBM 电子离域在供体单元的范围逐渐变小. VBM 能级下移可能是由于供体单元更替所造成. 供体单元 TFPB 与 TFPT 的

区别在于中心结构不同, TFPB 中心为苯环, 而 TFPT 中心为三嗪环. 与 TFPB 单元相比, TFPT 中心三嗪环的 N 原子有部分电荷分布. 之前文献报道 N 原子的原子轨道能级较深^[32], 因此, 与 TFPB-TMT 相比, 我们推测 TFPT-TMT 的 VBM 能级下移最可能是供体单元 TFPB 中心苯环上 CH 被取代为 N 导致. 而且, 我们发现 TFPB 中心苯环上 CH 被 N 取代个数不同, 相对于 TFPB-TMT 的 VBM 下降位移不同 (见图 S7(online)).

如图 4 所示, 我们也研究了多层堆叠对 COFs 材料能级位置和带隙的影响. 考虑 GW 的计算量, 我们只研究了两层、三层、四层 COFs 的性质. 研究发现, 随着层数的增加, 所有 COFs 的 GW 带隙均逐渐减小, 层数越多, 下降越缓慢. 例如 TPA-TMT COF 由单层的 4.54 eV 降低到四层的 3.59 eV, 单层到两层堆叠带隙下降 0.55 eV, 三层堆叠到四层堆叠带隙只下降了 0.12 eV. 因此, 当体系增加到无限层时, 带隙达到最小值. 这个结果与许多二维材

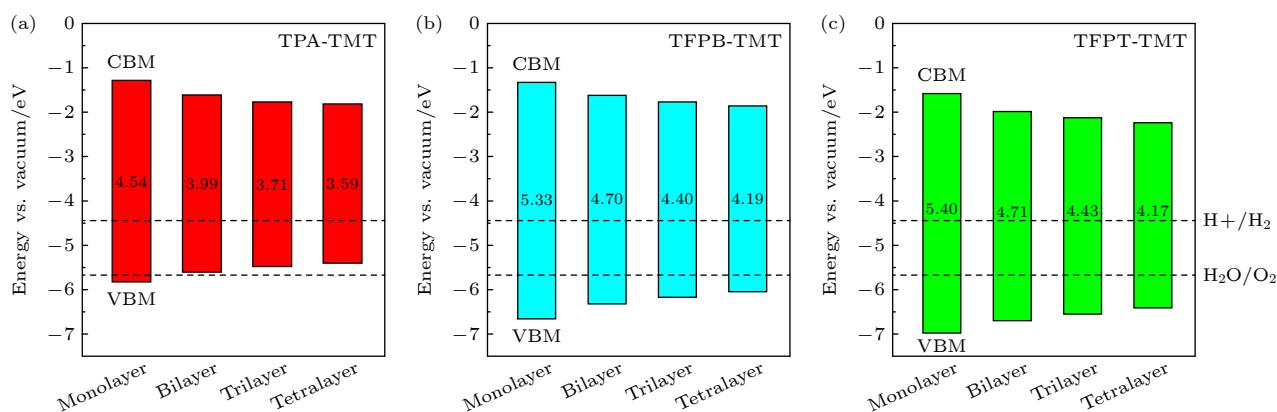


图4 GW计算的单层、多层COFs的带隙以及VBM与CBM相对于真空能级的能级位置. 虚线为pH = 0时水的氧化还原电势
Fig. 4. The band gaps and energy levels of VBM and CBM calculated by GW for the monolayer and multilayer TPA-TMT-COF (a), TFPB-TMT-COF (b) and TFPT-TMT-COF (c). The vacuum level is set to 0. The dashed lines are redox potentials of water at pH = 0.

料堆叠造成的带隙降低现象一致^[33]. 同时, 随着层数增加, 材料的VBM位置呈上升趋势, CBM能级呈下降趋势. VBM和CBM位置的变化程度基本一致. 分析多层COFs的电子密度(图S8(online)), 发现VBM和CBM的电子离域分布在COFs的空间位置与单层一致. 随着层数增多, 电子将只离域在COFs内层. 对比三种多层COFs(见图4), 供体单元由TPA变为TFPB和TFPT时, COFs的VBM位置仍会逐渐降低, CBM位置的变化与单层一致. 例如, 当两层COFs中供体构筑单元由TPA更替为TFPB时, VBM下降了0.72 eV, CBM能级位置基本不变, 位于真空能级以下1.60 eV. 当TPA更替为TFPT时, VBM与CBM分别下降了1.09 eV和0.37 eV, 带隙均增大约0.7 eV. TFPB与TFPT单元互相更替时, 能级位置改变, 带隙大小仍无明显变化. 当TFPB更替为TFPT时, VBM和CBM能级位置均会下降, 分别降低了0.37 eV和0.36 eV. 三层与四层COFs中供体单元的更替对电子结构的具体影响也呈现在表S1(online)中, 这些结果均与单层COF中供体单元更替对电子结构的影响一致. 可见, COFs骨架中供体构筑单元对材料电子结构的影响在不同COFs层中一致, 说明单层中不同构筑单元对COFs电子结构的影响足以反映多层COFs中由构筑单元不同造成的影响. 对于体相COF而言, 供体单元的更替对带隙大小的影响也与单层与多层一致. 单层、多层、体相的电子结构随着供体构筑单元改变的变化规律一致.

基于COFs的半导体特性, 进一步分析了这三

类COFs是否满足作为光解水的催化材料. 从单层COFs的能级位置来看, 三种COFs的VBM和CBM均能满足光解水的能级要求, 但由于单层COFs堆积成多层体系时存在能级位置大幅变动的现象, 同时考虑实验合成的COFs是一个多层的聚合物, 在对标水的氧化还原势时, 采用多层COF能级的带边位置进行对比. 由图4可知, 所有COFs的CBM均高于 E_{H^+/H_2} 的位置, 表明 H^+ 的还原过程在能量上允许. 对于析氧反应而言, TPA-TMT和TFPB-TMT的VBM分别高于和接近 E_{H_2O/O_2} , 不满足光催化析氧反应的能级要求, 只有TFPT-TMT COF的能级可以横跨水的氧化还原电位, 可用于全解水. 同时, 为了评判TFPT-TMT在析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)中的活性, 进一步分析了它在OER中的吉布斯自由能变化. 对于OER而言, 首先考虑了TFPT不同位点上OH吸附的自由能变化, OH吸附参考析氧反应的第一步释放质子过程. 如表S2(online)所列, 考虑有三个吸附位置, 三嗪环上的N以及苯环上相邻的两个C原子, 并分别标记为s1, s2和s3. 对比 ΔG 值可知, OH更倾向吸附在苯环的碳原子上(s3), 三嗪环上的N原子活性很差. OER在苯环上发生第一步水氧化, 形成羟基吸附. 这与之前的研究结果一致^[32]. 而苯环上发生析氧反应可通过单活性位点机制和双活性位点机制进行. 为了进一步明确TFPT-TMT COF材料的析氧反应机制, 我们对比了两种机制下析氧自由能变化, 如图S9(online)所示, 单位点机制对应的第三步是*OOH吸附态, 脱去质子形成 O_2 分子. 而双位点过程对应的第三

步为*O*OH 吸附态, *OH 吸附在*O 的邻位 C 原子上, 脱去质子形成*O*O, 最后形成 O₂ 分子. 由 ΔG 值可知, 在没有光辐射的情况下 ($U = 0$ V), 单位点过程中*OOH 形成是决速步, 为 2.10 eV. 而双位点过程中第三步势垒较低, 即*O*OH 形成的为 0.94 eV. 而且在没有光辐射的情况下 ($U = 0$ V), OER 双位点过程中*OH 形成的第一步是决速步, 为 1.78 eV, 也比单位点过程决速步能垒低. 因此, TFPT-TMT COF 通过苯环的双位点进行析氧反应比较合适. 再者, 考虑光生空穴的作用时, 整个双位点过程的自由能都呈现出下降的趋势, 这意味着 TFPT-TMT 在 OER 中的热力学可行性.

3.2 光学吸收与激子特性

图 5 所示, TPA-TMT, TFPB-TMT 和 TFPT-TMT 三种单层 COFs 的最低激发态 (S_1) 分别为 3.0, 3.53 和 3.57 eV, 均为亮态, 主要源于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁. 供体构筑单元由 TPA 变为 TFPB 和 TFPT 时, 光学带隙发生蓝移, TFPB 和 TFPT 的更替则对激发能影响不大, 此变化与供体构筑单元对 COFs 电学带隙的影响一致. 从体相的 BSE 计算结果来看, S_1 相对于单层均有所降低, 三种 COFs 的 S_1 分别为 2.41, 2.82 和 2.87 eV, 均处在可见光

范围内, 这与实验上测得的光学带隙基本一致^[13], 最大相差约 0.3 eV, 这在一定程度说明了 MBGFT 结果的准确性. TFPB-TMT 和 TFPT-TMT 的 S_1 态均源于三嗪环中 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁, 电子与空穴均局域分布在三嗪环上, 吸收强度极低. 此时, 激子束缚能高达 2.3 eV 以上 (见图 6), 也不利于电子空穴分离. 而对于 TPA-TMT 而言, 单层与体相的最低激发态 (S_1) 均是亮态, 均在此处出现一个强吸收峰, 源于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁, 是由供体 TPA 基团到三嗪环与 TPA 上苯环的跃迁产生, 体相的激子束缚能为 1.26 eV, 低能量激发态激子束缚能均低于其他两种 COFs (见图 6), 相对而言更有利于激子分离. 体相光学吸收随着供体构筑单元 TPA \rightarrow TFPB \rightarrow TFPT 的变化规律与单层一致.

为了明确多层堆叠对材料激发态性质的影响, 我们以三层 COFs 为例完成了 BSE 计算. 如图 6 所示, 随着层数增加, 光学吸收发生明显红移, 相应的激子束缚能也明显降低, 均趋近于体相状态. 三层 TPA-TMT 的 S_1 位于 2.51 eV, TFPB-TMT 和 TFPT-TMT 的 S_1 分别位于 3.07 eV 和 3.05 eV, 供体构筑单元 TPA 更替为 TFPB 和 TFPT 时, 激发能增大, TFPB-TMT 和 TFPT-TMT 的 S_1 无明显变化. 这与供体构筑单元对单层 COFs 激发能

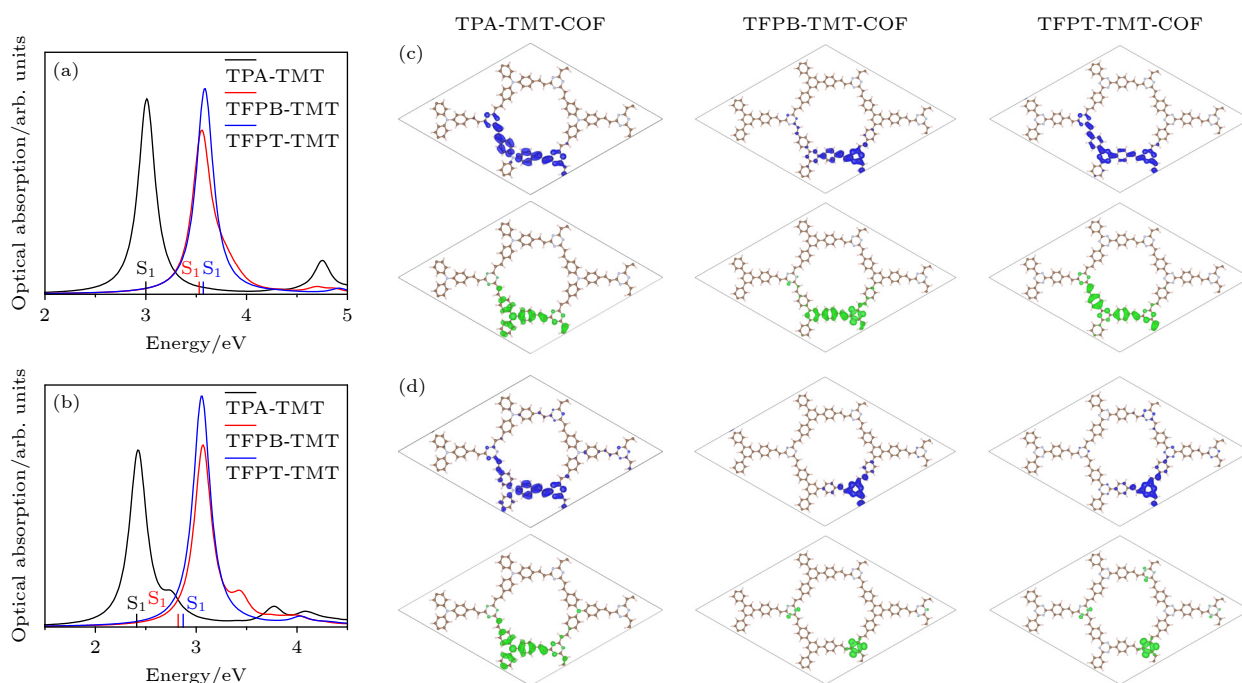


图 5 TPA-TMT-COF, TFPB-TMT-COF 和 TFPT-TMT-COF 的光吸收谱和 S_1 的激子分布 (a), (c) 单层 COFs; (b), (d) 体相 COFs. 电子和空穴分别用蓝色和绿色等值面表示

Fig. 5. Optical absorption spectra for the TPA-TMT-COF, TFPB-TMT-COF and TFPT-TMT-COF and the exciton distributions for S_1 : (a), (c) Monolayer COFs; (b), (d) bulk COFs. Electron and hole are represented in blue and green isosurfaces, respectively.

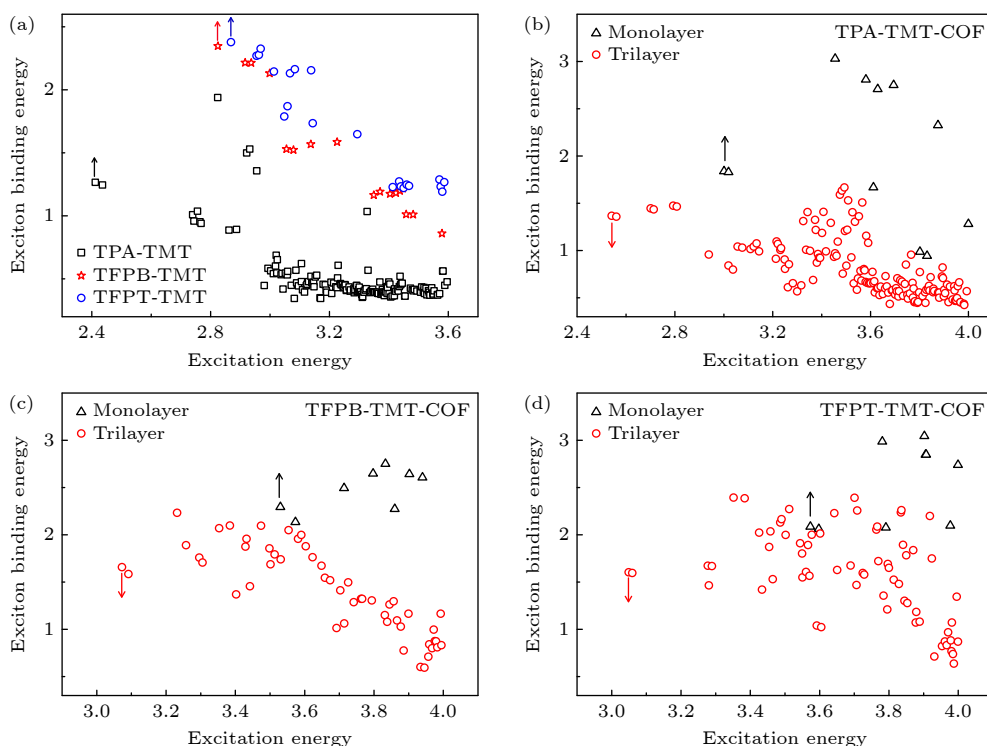


图6 COFs在可见-紫外区域内激发态的激子束缚能. 图中用箭头标记出 S_1 的激子束缚能 (a)体相COFs; (b)–(d)单层和三层COFs

Fig. 6. Exciton binding energies of the bulk (a), monolayer and trilayer COFs (b)–(d) for excitations in the visible and ultraviolet (UV) absorption region. Exciton binding energies for S_1 are marked by the arrow.

的影响一致. 由图5和图S10 (online)可知, 三层与单层COFs的 S_1 激子在COFs单元的空间位置基本一致, 主要源于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁, 只是多层激子变得较为离域, 分布在多层COFs中. 这说明单层COFs骨架中供体构筑单元对材料激发能和激子特性的影响足以反映多层COFs中由构筑单元不同造成的影响.

激子束缚能(E_b)是评价激子效应的重要参数, 较低的激子束缚能对于实现高效的光催化具有重要意义. 无论是单层、多层还是体相, 从激子特性来看, TPA-TMT低能量激发态的激子束缚能始终是三种COFs中最小的, 且 S_1 态的空穴和电子基本可以看作是分布在供体基团和三嗪环上, 利于激子分离. 这也解释了实验上TPA-TMT较高的发光强度^[13]. 而TFPB-TMT与TFPT-TMT激子束缚能相对较大, 可能是由于二者的 S_1 态能量较高, 易受三嗪环自身跃迁的影响, 拉近了电子与空穴的空间分布, 激子变得相对局域. 虽然TFPT-TMT从能级排列上利于光解水析氢析氧, 但 S_1 强束缚激子也可能限制了其在光催化反应中的应用. 光催化实验必要时加入牺牲试剂促进激子有效分离.

4 结论

本文基于MBGFT方法计算了由TPA, TFPB, TFPT与三嗪环构筑的D-A型COFs的电光学性质, 分析了COFs中供体构筑单元、多层堆叠在调控体系电子结构、激发能和激子特性的作用, 具体结论如下.

1) 供体构筑单元可调控体系能级位置、带隙与光吸收. 在设计D-A型COFs用于特定的光催化反应时, 若考虑增大体系带隙, 可选择更替供体构筑单元中心N为苯环或三嗪环. 考虑到TFPB更替为TFPT时的带隙和光学吸收没有发生明显变化, 在不改变光学条件的同时, 将供体基团三嗪环中的N逐步更替为CH不失为一种促进价带能级上移的好方案. 从能级上看, 只有TFPT-TMT COF具有合适的带边位置适合做全解水的材料, 但较高的激子束缚能可能会限制其光催化性能. 基于激子束缚能和激子空间分布情况, TPA-TMT激子分离的效率更高.

2) 单层、多层、体相COFs的带隙大小、能级

位置、激发能与激子特性随着供体构筑单元改变的变化规律一致. 单层中不同构筑单元对 COFs 电子结构与激发态性质的影响足以反映多层 COFs 及体相由构筑单元不同造成的影响.

所有 COFs 的能级与激发能随层数的变化规律相同. 随着层数的增加, 所有 COFs 的 VBM 呈上升趋势, CBM 呈下降趋势, GW 带隙均逐渐减小, 层数越多, 下降越缓慢. S_1 和相应的激子束缚能会随着层数增加明显降低, 均趋近于体相状态.

参考文献

- [1] Huang N, Wang P, Jiang D 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16068
- [2] Zhou Z, Xiao Y, Tian J, Nan N, Song R, Li J 2023 *J. Mater. Chem. A* **11** 3245
- [3] Partho A T, Tahir M, Tahir B 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 34323
- [4] Nguyen H L, Alzamy A 2021 *ACS Catal.* **11** 9809
- [5] Haug W K, Moscarello E M, Wolfson E R, McGrier P L 2020 *Chem. Soc. Rev.* **49** 839
- [6] Jin C, Pang Y, Wang R, Wu S, He H, Gao L, Liu J, Chen L, Li Y, Yan X, Wang B 2024 *Appl. Catal., A* **685** 119906
- [7] Zhang G, Zhao M, Su L, Yu H, Wang C, Sun D, Ding Y 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 20310
- [8] Yang Y, Niu H, Xu L, Zhang H, Cai Y 2020 *Appl. Catal., B* **269** 118799
- [9] Lei K, Wang D, Ye L, Kou M, Deng Y, Ma Z, Wang L, Kong Y 2020 *ChemSusChem* **13** 1725
- [10] Wang G B, Zhu F C, Lin Q Q, Kan J L, Xie K H, Li S, Geng Y, Dong Y B 2021 *Chem. Commun.* **57** 4464
- [11] Yang C, Zhang Z, Li J, Hou Y, Zhang Q, Li Z, Yue H, Liu X 2024 *Green Chem.* **26** 2605
- [12] Li Z, Deng T, Ma S, Zhang Z, Wu G, Wang J, Li Q, Xia H, Yang S W, Liu X 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 8364
- [13] Li Y J, Cui W R, Jiang Q Q, Wu Q, Liang R P, Luo Q X, Qiu J D 2021 *Nat. Commun.* **12** 4735
- [14] Lan Z A, Fang Y, Zhang Y, Wang X 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 470
- [15] Wan Y, Wang L, Xu H, Wu X, Yang J 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 4508
- [16] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [17] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [18] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [19] Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, Lindqvist L, Kitchin J R, Bligaard T, Jónsson H 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 17886
- [20] Rossmeisl J, Logadottir A, Nørskov J K 2005 *Chem. Phys.* **319** 178
- [21] Rossmeisl J, Qu Z W, Zhu H, Kroes G J, Nørskov J K 2007 *J. Electroanal. Chem.* **607** 83
- [22] Valdés Á, Qu Z W, Kroes G J, Rossmeisl J, Nørskov J K 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 9872
- [23] Rohlfing M, Krüger P, Pollmann J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 17791
- [24] Rohlfing M, Krüger P, Pollmann J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1905
- [25] Rohlfing M, Louie S G 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4927
- [26] Leng X, Jin F, Wei M, Ma Y 2016 *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **6** 532
- [27] Zhang M, Liu Y, Jiang Y N, Ma Y 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 5267
- [28] Sun S, Ma H Z, Zhang X, Ma Y C 2020 *Chin. J. Chem. Phys.* **33** 569
- [29] von der Linden W, Horsch P 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8351
- [30] Fan Y, Zhang Z, Ma X, Zhao M 2024 *J. Mater. Chem. A* **12** 25948
- [31] Tong L J, Gong Z Y, Wang Y D, Luo J X, Huang S M, Gao R, Chen G S, Ouyang G F 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 21025
- [32] Yang Y W, Ren H D, Zhang H Y, Zhao Y N, Tan H Q, Lang Z L 2025 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 5038
- [33] Wang L, Wan Y, Ding Y, Niu Y, Xiong Y, Wu X, Xu H 2017 *Nanoscale* **9** 4090

Role of donor subunit modification in regulating electronic and optical properties of covalent organic frameworks*

JIN Fan^{1)†} ZHAO Zhichao²⁾1) (*Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China*)2) (*Department of Science Technology and Industry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China*)

(Received 15 September 2025; revised manuscript received 19 October 2025)

Abstract

Covalent organic frameworks (COFs) have been a potential candidate for applications in photocatalysis due to their periodical porous structures and tunable structures. The COF skeletons consisting of different building blocks may result in different performances. Investigating the effects of different building blocks on energy levels and excitons for COFs can provide some insight into designing excellent COF catalysts. In this work, based on the first-principles many-body Green's function theory, the electronic structures and optical properties of the three donor-acceptor COFs are calculated by employing the monomer 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazine (TMT) as the key acceptor subunit and the trigonal aldehyde monomers including the tris (4-formylphenyl) amine (TPA), 1,3,5-tris (4-formylphenyl) benzene (TFPB) and 2,4,6-tris (4-formylphenyl)-1,3,5-triazine (TFPT) as the donor subunit. The regulations of the donor unit and interlayer interactions on the electronic structures and excitonic properties are analyzed. The results show that the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) energies of the system vary with donor subunit. From TPA to the TFPB or TFPT, the bandgap of the system increases, the light absorption is blue shifted, and the exciton binding energy gradually increases. Replacing the TFPB with the TFPT has little effect on the band gap and excitation energy. Among the three COFs, the positions of both CBM and VBM of the TFPT-TMT COF match well with the chemical reaction potentials of H^+/H_2 and O_2/H_2O , making the TFPT-TMT COF capable of photocatalytic overall water splitting. But the photocatalytic performance for the TFPT-TMT COF might be inhibited by the higher exciton binding energy. The electron and hole for the TPA-TMT COF is easier to separate according to the exciton distributions and the exciton binding energy. The effects of different building units on the electronic structure, excitation energy, and excitonic properties of COFs in monolayer COFs are consistent with those in multilayer and bulk COFs. The variations of the energy levels and excitation energies of all the three COFs with the number of layers are consistent. With the increase of number of layers, the VBM and CBM shift up and down with respect to the vacuum level, respectively. The band gap gradually decreases. The energy tends to decrease more slowly as the layer number increases. The exciton energies for multilayer COFs are close to those of the bulk states. These results are significant for designing and modifying COFs.

Keywords: covalent organic frameworks, electronic structure, exciton, many-body Green's function theory

DOI: [10.7498/aps.75.20251264](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251264)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251264](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251264)

* Project supported by the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (Grant No. 20210302124345) and the Doctoral Research Funds of Yuncheng University, China (Grant No. YQ-2019023).

† Corresponding author. E-mail: jinfsx@163.com