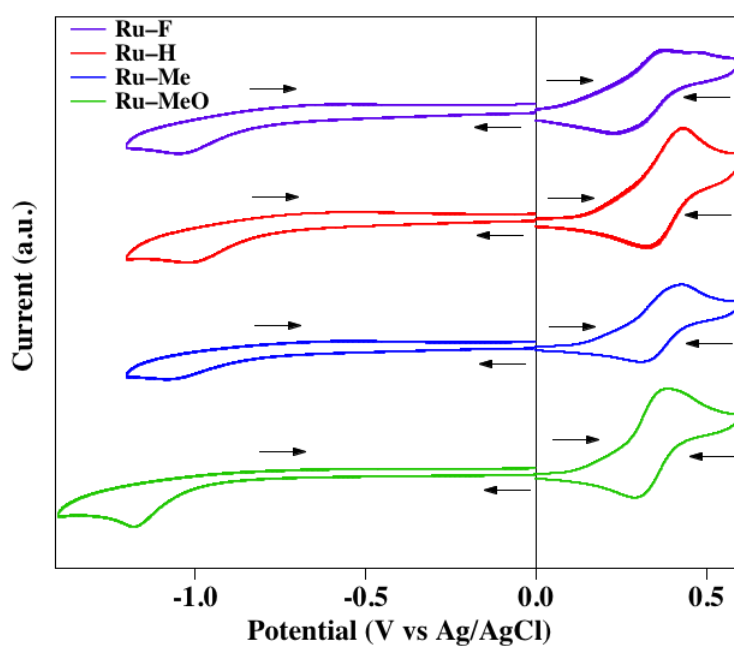


## Supporting Information

### Substitution effects of Ru-terpyridyl complexes on photovoltaic and carrier transport properties in dye-sensitized solar cells

Youhei Numata, Ashrafal Islam, Keitaro Sodeyama, Zhen-Hua Chen, Yoshitaka Tateyama and Liyuan Han\*



**Fig. S1** CV spectra of the four Ru-dctpy dyes in MeCN solutions.

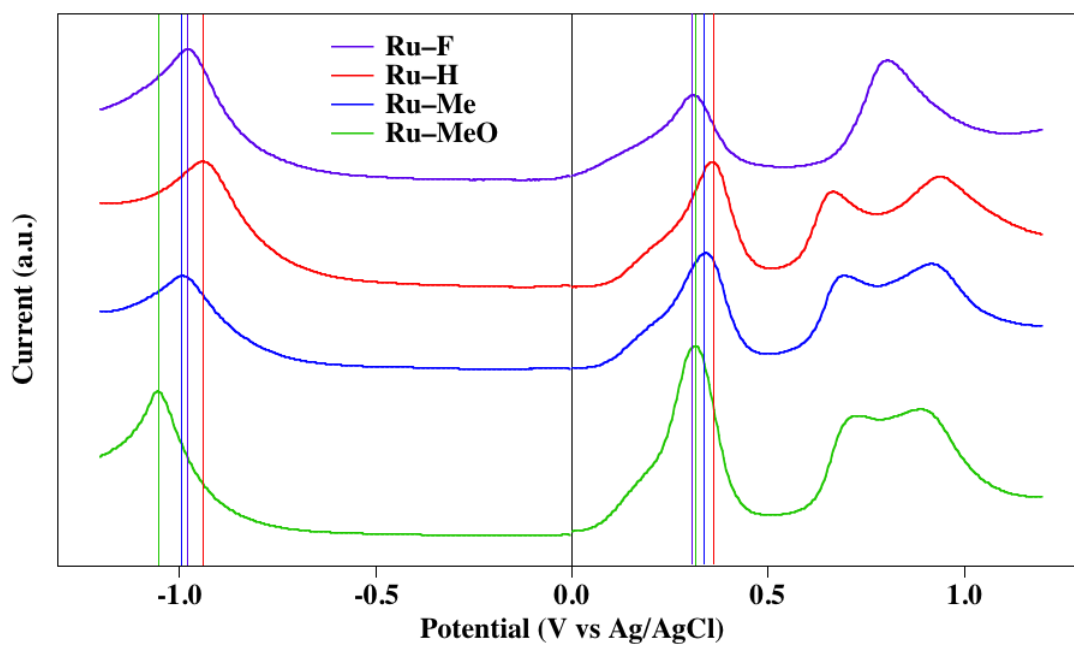


Fig. S2 DPV spectra of the four Ru-dctpy dyes in MeCN solutions.

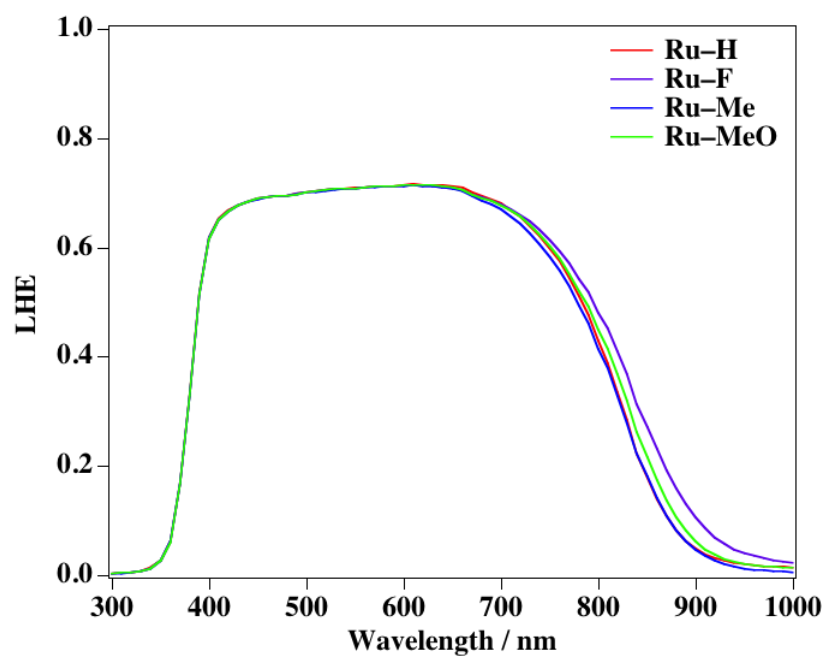


Fig. S3 LHE spectra of the four Ru-dctpy dyes on TiO<sub>2</sub> substrate (26 μm thickness).

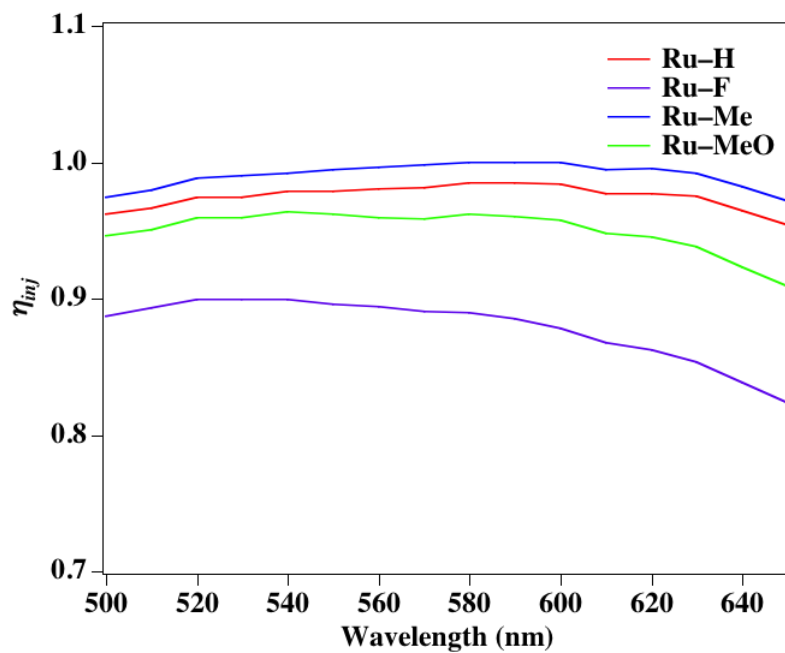


Fig. S4 Electron injection efficiencies ( $\eta_{inj}$ ) of Ru-dctpy dyes.

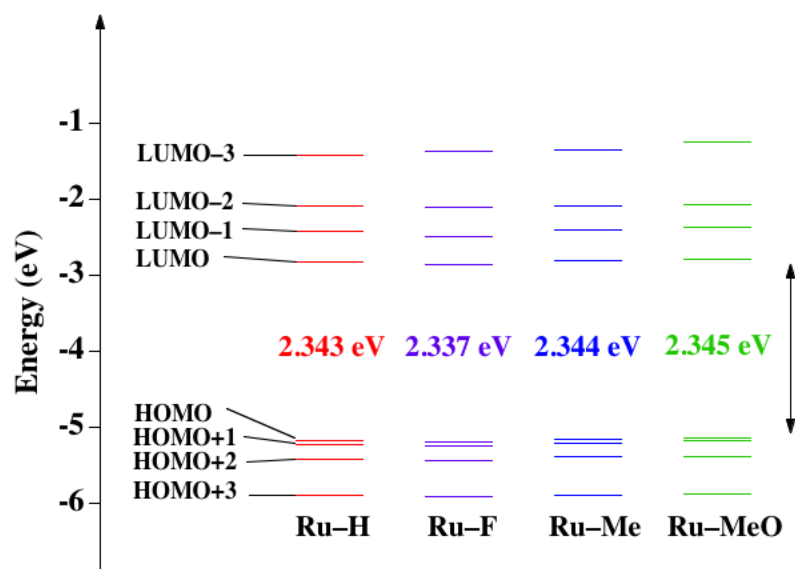
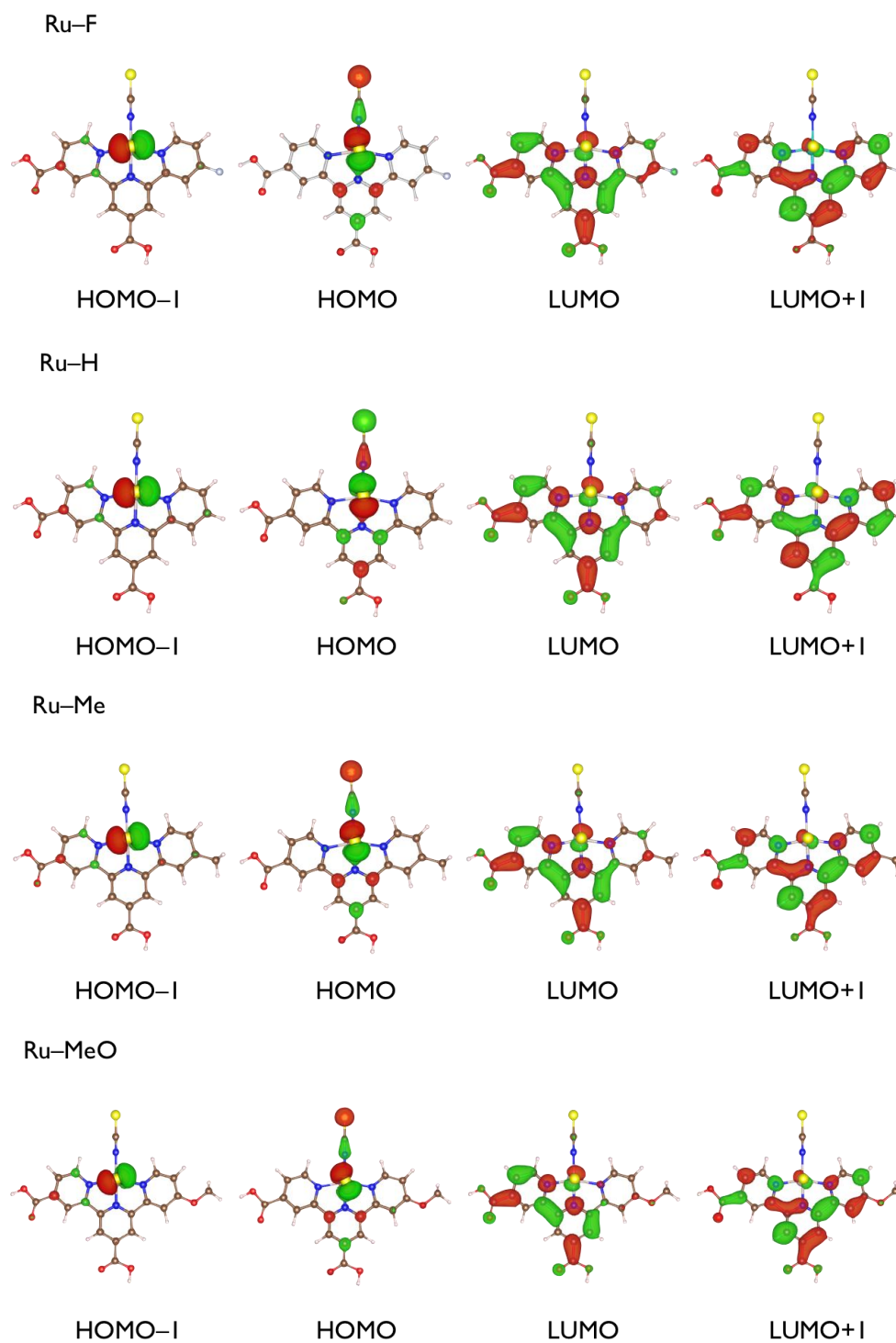
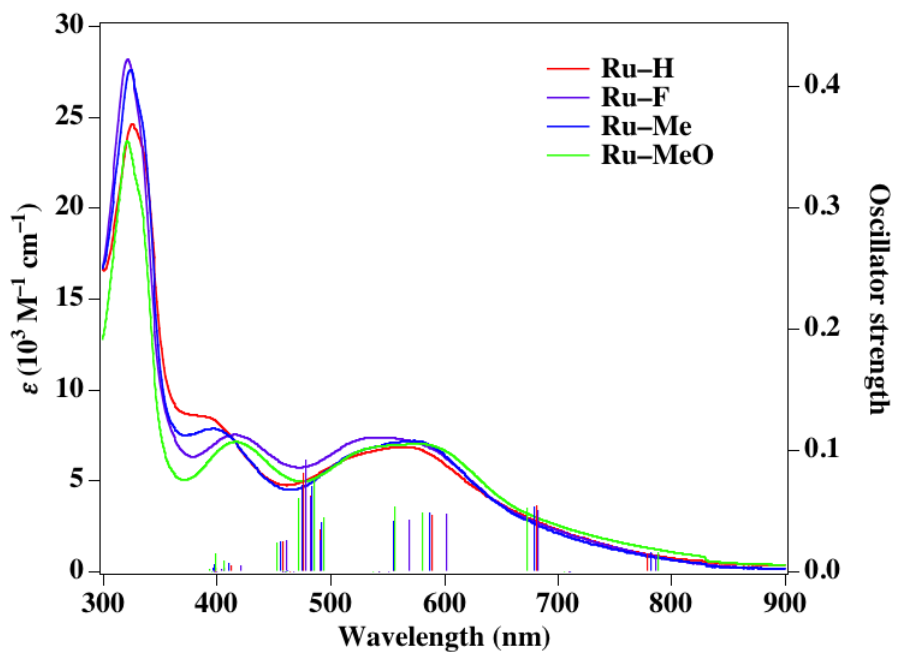


Fig. S5 Calculated frontier MO level diagram of Ru-dctpy dyes.



**Fig. S6** Calculated HOMOs and LUMOs distributions of Ru-dctpy dyes. Isodensity surface values are 0.3.



**Fig. S7** Experimental UV spectra and calculated oscillator strengths (15 transitions from lower energy) for the Ru-dctpy dyes.

**Table S1.** Selected results of the TD-DFT excited-state transitions for **Ru–H**.

State	Excitation energy [nm]	$f$	Main MO transitions with their probabilities	
1	779.12	0.0151	HOMO-1 -> LUMO	(81.8 %)
			HOMO -> LUMO	(14.9 %)
2	681.69	0.0541	HOMO-1 -> LUMO	(11.8 %)
			HOMO-1 -> LUMO+1	(11.5 %)
			HOMO -> LUMO	(72.3 %)
			HOMO -> LUMO+1	(2.3 %)
3	590.29	0.0464	HOMO-1 -> LUMO+1	(18.7 %)
			HOMO -> LUMO+1	(78.2 %)
4	556.29	0.0374	HOMO-1 -> LUMO	(2.3 %)
			HOMO-1 -> LUMO+1	(64.2 %)
			HOMO -> LUMO	(9.2 %)
			HOMO -> LUMO+1	(15.6 %)
			HOMO -> LUMO+2	(5.7 %)
5	491.37	0.035	HOMO-3 -> LUMO	(7.9 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(5.5 %)
			HOMO -> LUMO+2	(81.3 %)
6	482.61	0.062	HOMO-3 -> LUMO	(13.9 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(81.0 %)
7	477.13	0.0816	HOMO-3 -> LUMO	(77.2 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(9.1 %)
			HOMO -> LUMO+2	(9.7 %)
8	458.71	0.0245	HOMO-5 -> LUMO	(96.5 %)
9	395.58	0.0357	HOMO-7 -> LUMO	(20.5 %)
			HOMO -> LUMO+3	(72.4 %)
			HOMO -> LUMO+4	(3.0 %)
10	387.38	0.0171	HOMO-8 -> LUMO	(9.2 %)
			HOMO-7 -> LUMO	(3.1 %)
			HOMO-1 -> LUMO+3	(84.0 %)
11	368.56	0.0126	HOMO-3 -> LUMO+2	(72.0 %)

			HOMO-1 -> LUMO+4	(2.4 %)
			HOMO -> LUMO+4	(22.3 %)
12	336.57	0.0469	HOMO-9 -> LUMO	(11.6 %)
			HOMO-9 -> LUMO+1	(2.4 %)
			HOMO-8 -> LUMO	(8.3 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(15.3 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(56.8 %)
13	332.35	0.1507	HOMO-9 -> LUMO	(58.5 %)
			HOMO-8 -> LUMO	(4.3 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(5.4 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(11.8 %)
			HOMO-7 -> LUMO+2	(4.4 %)
			HOMO-2 -> LUMO+10	(3.9 %)
			HOMO-2 -> LUMO+12	(2.2 %)
14	328.09	0.0235	HOMO-9 -> LUMO	(4.1 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(3.6 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(2.1 %)
			HOMO-6 -> LUMO+10	(7.6 %)
			HOMO-6 -> LUMO+12	(3.9 %)
			HOMO-2 -> LUMO+5	(8.7 %)
			HOMO-2 -> LUMO+6	(10.0 %)
			HOMO-2 -> LUMO+10	(37.4 %)
			HOMO-2 -> LUMO+12	(14.4 %)
15	321.77	0.1418	HOMO-9 -> LUMO	(15.1 %)
			HOMO-8 -> LUMO	(2.5 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(69.1 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(2.9 %)
			HOMO-7 -> LUMO+2	(3.2 %)
16	308.31	0.2072	HOMO-9 -> LUMO	(4.7 %)
			HOMO-9 -> LUMO+1	(2.3 %)
			HOMO-8 -> LUMO+2	(2.4 %)
			HOMO-7 -> LUMO+2	(84.6 %)

**Table S2.** Selected results of the TD-DFT excited-state transitions for **Ru-F**.

State	Excitation energy [nm]	$f$	Main MO transitions with their probabilities	
1	787.03	0.0142	HOMO-1 -> LUMO	(76.3 %)
			HOMO -> LUMO	(20.4 %)
2	682.96	0.0508	HOMO-1 -> LUMO	(16.0 %)
			HOMO-1 -> LUMO+1	(12.9 %)
			HOMO -> LUMO	(64.9 %)
			HOMO -> LUMO+1	(4.0 %)
3	602.53	0.0471	HOMO-1 -> LUMO+1	(20.8 %)
			HOMO -> LUMO+1	(76.6 %)
4	569.76	0.0428	HOMO-1 -> LUMO	(3.7 %)
			HOMO-1 -> LUMO+1	(62.0 %)
			HOMO -> LUMO	(10.9 %)
			HOMO -> LUMO+1	(16.3 %)
			HOMO -> LUMO+2	(4.6 %)
5	491.76	0.026	HOMO-3 -> LUMO	(12.7 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(5.8 %)
			HOMO -> LUMO+2	(77.5 %)
6	483.37	0.0616	HOMO-3 -> LUMO	(25.9 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(71.2 %)
7	479.00	0.0922	HOMO-3 -> LUMO	(60.4 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(19.0 %)
			HOMO -> LUMO+2	(15.5 %)
8	461.66	0.0262	HOMO-5 -> LUMO	(97.8 %)
9	389.18	0.0209	HOMO -> LUMO+3	(60.8 %)
			HOMO -> LUMO+4	(33.7 %)
10	381.95	0.0212	HOMO-8 -> LUMO	(14.1 %)
			HOMO-1 -> LUMO+3	(62.0 %)
			HOMO-1 -> LUMO+4	(9.3 %)
			HOMO -> LUMO+4	(10.4 %)
11	339.83	0.0596	HOMO-8 -> LUMO	(18.4 %)



			HOMO-8 -> LUMO+1	(13.6 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(56.2 %)
12	332.26	0.0508	HOMO-9 -> LUMO	(35.5 %)
			HOMO-8 -> LUMO	(4.0 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(39.2 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(4.4 %)
			HOMO-7 -> LUMO+2	(2.0 %)
			HOMO-2 -> LUMO+10	(4.2 %)
13	322.20	0.2337	HOMO-9 -> LUMO	(49.7 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(31.7 %)
			HOMO-7 -> LUMO+2	(7.8 %)
14	308.11	0.2324	HOMO-9 -> LUMO	(7.3 %)
			HOMO-9 -> LUMO+1	(2.1 %)
			HOMO-8 -> LUMO+2	(3.0 %)
			HOMO-7 -> LUMO+2	(82.0 %)

**Table S3.** Selected results of the TD-DFT excited-state transitions for **Ru–Me**.

State	Excitation energy [nm]	$f$	Main MO transitions with their probabilities	
1	782.78	0.0162	HOMO-1 -> LUMO	(73.6 %)
			HOMO -> LUMO	(23.2 %)
2	679.61	0.0534	HOMO-1 -> LUMO	(18.7 %)
			HOMO-1 -> LUMO+1	(10.9 %)
			HOMO -> LUMO	(64.5 %)
			HOMO -> LUMO+1	(3.9 %)
3	587.62	0.049	HOMO-1 -> LUMO+1	(28.5 %)
			HOMO -> LUMO+1	(68.4 %)
4	555.58	0.0412	HOMO-1 -> LUMO	(3.4 %)
			HOMO-1 -> LUMO+1	(54.9 %)
			HOMO -> LUMO	(8.7 %)
			HOMO -> LUMO+1	(23.2 %)
			HOMO -> LUMO+2	(7.0 %)
5	492.45	0.0407	HOMO-3 -> LUMO	(5.2 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(8.4 %)
			HOMO -> LUMO+2	(80.4 %)
6	484.19	0.0705	HOMO-3 -> LUMO	(5.0 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(85.1 %)
			HOMO -> LUMO+2	(4.4 %)
7	475.41	0.0717	HOMO-3 -> LUMO	(88.9 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(2.1 %)
			HOMO -> LUMO+2	(6.1 %)
8	456.44	0.0245	HOMO-5 -> LUMO	(97.7 %)
9	386.14	0.039	HOMO -> LUMO+3	(92.7 %)
			HOMO -> LUMO+4	(2.7 %)
10	381.44	0.0148	HOMO-8 -> LUMO	(8.7 %)
			HOMO-1 -> LUMO+3	(87.6 %)
11	337.02	0.0529	HOMO-9 -> LUMO	(10.9 %)

			HOMO-9 -> LUMO+1	(2.5 %)
			HOMO-8 -> LUMO	(9.6 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(12.9 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(57.1 %)
12	332.57	0.1636	HOMO-9 -> LUMO	(61.9 %)
			HOMO-8 -> LUMO	(4.0 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(3.6 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(9.2 %)
			HOMO-7 -> LUMO+2	(4.9 %)
			HOMO-2 -> LUMO+10	(4.5 %)
			HOMO-2 -> LUMO+12	(2.6 %)
13	328.45	0.0331	HOMO-9 -> LUMO	(5.7 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(2.3 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(2.2 %)
			HOMO-6 -> LUMO+10	(7.6 %)
			HOMO-6 -> LUMO+12	(3.8 %)
			HOMO-2 -> LUMO+5	(7.6 %)
			HOMO-2 -> LUMO+6	(9.8 %)
			HOMO-2 -> LUMO+10	(38.6 %)
			HOMO-2 -> LUMO+12	(14.5 %)
14	320.95	0.1286	HOMO-9 -> LUMO	(10.1 %)
			HOMO-8 -> LUMO	(2.9 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(74.2 %)
			HOMO-7 -> LUMO+1	(2.6 %)
			HOMO-7 -> LUMO+2	(2.8 %)
15	309.8	0.2138	HOMO-9 -> LUMO	(5.0 %)
			HOMO-9 -> LUMO+1	(2.2 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(2.1 %)
			HOMO-7 -> LUMO+2	(84.5 %)

**Table S4.** Selected results of the TD-DFT excited-state transitions for **Ru–MeO**.

State	Excitation energy [nm]	$f$	Main MO transitions with their probabilities	
1	788.97	0.0161	HOMO-1 -> LUMO	(45.2 %)
			HOMO -> LUMO	(52.0 %)
2	673.38	0.0527	HOMO-1 -> LUMO	(42.2 %)
			HOMO-1 -> LUMO+1	(6.5 %)
			HOMO -> LUMO	(39.1 %)
			HOMO -> LUMO+1	(10.0 %)
3	581.27	0.0481	HOMO-1 -> LUMO+1	(63.5 %)
			HOMO -> LUMO+1	(33.5 %)
4	557.36	0.0534	HOMO-1 -> LUMO	(7.5 %)
			HOMO-1 -> LUMO+1	(25.6 %)
			HOMO -> LUMO	(5.8 %)
			HOMO -> LUMO+1	(50.3 %)
			HOMO -> LUMO+2	(8.9 %)
5	494.96	0.045	HOMO-3 -> LUMO	(3.1 %)
			HOMO-1 -> LUMO+2	(11.6 %)
			HOMO -> LUMO+1	(3.6 %)
			HOMO -> LUMO+2	(77.7 %)
6	486.21	0.0755	HOMO-1 -> LUMO+2	(84.5 %)
			HOMO -> LUMO+2	(8.5 %)
7	472.23	0.0606	HOMO-3 -> LUMO	(94.8 %)
			HOMO -> LUMO+2	(2.9 %)
8	453.23	0.0237	HOMO-5 -> LUMO	(96.9 %)
			HOMO-4 -> LUMO	(2.8 %)
9	399.69	0.0149	HOMO-6 -> LUMO	(94.2 %)
10	375.93	0.0101	HOMO-1 -> LUMO+3	(9.1 %)
			HOMO -> LUMO+3	(86.6 %)
11	372.75	0.0111	HOMO-8 -> LUMO	(8.1 %)
			HOMO-3 -> LUMO+2	(3.4 %)
			HOMO-1 -> LUMO+3	(80.0 %)

			HOMO -> LUMO+3	(5.6 %)
12	367.88	0.0103	HOMO-3 -> LUMO+2	(93.0 %)
			HOMO-1 -> LUMO+3	(2.7 %)
			HOMO -> LUMO+3	(2.7 %)
13	366.18	0.0221	HOMO-8 -> LUMO	(6.5 %)
			HOMO-1 -> LUMO+3	(2.3 %)
			HOMO -> LUMO+4	(86.2 %)
14	351.56	0.0119	HOMO-8 -> LUMO	(30.5 %)
			HOMO-6 -> LUMO+1	(32.2 %)
			HOMO-1 -> LUMO+4	(23.1 %)
			HOMO -> LUMO+4	(8.5 %)
15	339.18	0.0562	HOMO-8 -> LUMO	(19.2 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(8.3 %)
			HOMO-6 -> LUMO+1	(56.7 %)
			HOMO-6 -> LUMO+2	(2.1 %)
			HOMO-1 -> LUMO+4	(5.1 %)
16	332.03	0.1164	HOMO-9 -> LUMO	(59.0 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(6.0 %)
			HOMO-7 -> LUMO+10	(2.1 %)
			HOMO-6 -> LUMO+2	(4.7 %)
			HOMO-2 -> LUMO+6	(2.5 %)
			HOMO-2 -> LUMO+10	(11.1 %)
			HOMO-2 -> LUMO+12	(5.0 %)
17	328.49	0.0584	HOMO-9 -> LUMO	(15.7 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(4.8 %)
			HOMO-7 -> LUMO+10	(6.4 %)
			HOMO-7 -> LUMO+12	(3.1 %)
			HOMO-6 -> LUMO+2	(3.2 %)
			HOMO-2 -> LUMO+5	(6.2 %)
			HOMO-2 -> LUMO+6	(7.6 %)
			HOMO-2 -> LUMO+10	(33.2 %)
			HOMO-2 -> LUMO+12	(12.0 %)

---

18	318.76	0.1189	HOMO-9 -> LUMO	(8.4 %)
			HOMO-8 -> LUMO	(3.3 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(73.0 %)
			HOMO-6 -> LUMO+1	(2.1 %)
			HOMO-6 -> LUMO+2	(5.4 %)
			HOMO-1 -> LUMO+4	(2.7 %)
<hr/>				
19	312.02	0.2547	HOMO-9 -> LUMO	(9.0 %)
			HOMO-8 -> LUMO+1	(3.4 %)
			HOMO-6 -> LUMO+2	(80.2 %)

---