



厦门大学学报(自然科学版)
Journal of Xiamen University(Natural Science)
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 三氢-苯并吡啶方酸染料晶体中电荷转移过程的理论研究
作者: 彭吉生, 汪宇晨, 裴政, 梁万珍, 赵仪
收稿日期: 2022-03-29
网络首发日期: 2022-06-06
引用格式: 彭吉生, 汪宇晨, 裴政, 梁万珍, 赵仪. 三氢-苯并吡啶方酸染料晶体中电荷转移过程的理论研究[J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版).
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20220602.1848.002.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

三氢-苯并吡啶喹啉方酸染料晶体中电荷转移过程的理论研究

彭吉生, 汪宇晨, 裴政, 梁万珍, 赵仪✉

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建省理论与计算化学重点实验室, 福建 厦门 361005)

*通信作者 yizhao@xmu.edu.cn

摘要 由于良好的光化学稳定性、在可见光区和近红外区的强吸光性等优点, 方酸类染料是目前最具潜力的有机小分子太阳能电池给体材料之一。然而, 其空穴迁移机理并不明确, 较低的迁移率限制了器件光电转换效率的提升。本文结合第一性原理计算、Marcus 电子转移理论、主方程模拟, 系统研究了三氢-苯并吡啶喹啉方酸染料 (USQ-BI) 的电子结构、分子堆叠方式以及电荷转移性质。结果表明, 由于空穴迁移路径上交替出现两种不同的分子堆积模式, 驱动力呈现正负交错的特征, 克服正驱动力的过程为空穴迁移的决速步。据此, 提出了降低驱动力绝对值以增大迁移率的理论策略。进一步研究发现在一些位点上引入氰基可以显著提高空穴转移耦合强度, 进而提高空穴迁移率。最后, 对 USQ-BI 中电子转移过程的研究发现, 由于较大的重组能导致电子转移速率较小, 该晶体不能作为好的电子传输材料。

关键词 有机太阳能电池; 迁移率; 方酸染料; 氰基取代; Marcus 电子转移理论

中图分类号 O 644 DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.202203036

Theoretical investigations on the charge transfer process in the 3H-benzo[e]indoline squaraine dye crystal

PENG Jisheng, WANG Yuchen, PEI Zheng, LIANG Wanzhen, ZHAO Yi✉

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Due to various merits such as the good photochemical stability and the strong absorbance in the visible and near-infrared regions, the squaraine dyes are one of the most prominent electron donor materials for small-molecule organic solar cells at present. However, the hole transport mechanism therein is yet to be uncovered, and the low hole mobility severely limits the enhancement of the power conversion efficiency of the devices. By combining first-principles calculations, Marcus electron transfer theory and master equation simulations, this paper systematically investigates the electronic properties, molecular stacking types and charge transfer properties of the 3H-benzo[e]indoline squaraine (USQ-BI) dyes. The results show that due to the alternating occurrence of two different molecular stacking types, the driving force exhibits a positive-negative alternating character, and the process of overcoming the positive driving force is the rate-limiting step in the hole transport. As such, a theoretical strategy of increasing mobilities by reducing the absolute value of the driving force is proposed. Further investigations indicate that the introduction of cyano groups at some sites of the USQ-BI molecule can significantly improve the hole-transfer electronic coupling strength, and then improve the hole mobility. Finally, the study on the electron transfer process in the USQ-BI crystal shows that USQ-BI may not be a good electron transport material because the large reorganization energy leads to a small electron transfer rate.

Key words organic solar cells; mobility; squaraine dye; cyano substitution; Marcus electron transfer theory

收稿日期: 2022-03-29

基金项目: 国家自然科学基金 (22033006, 21833006)

网络首发时间: 2022-06-06 14:48:39 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20220602.1848.002.html>

近年来,有机太阳能电池作为一种新型的光伏器件受到人们的广泛关注。与传统无机硅基光伏电池相比,有机太阳能电池具有制备简单、成本低廉、柔韧性好、环境友好等诸多优点^[1-4]。常见的有机光伏器件活性层为电子给体材料和电子受体材料混合组成的体异质结。一般而言,给体材料为吸光性好、富电子的导电聚合物或有机小分子,而受体材料为缺电子的有机半导体如富勒烯衍生物^[5-7]。与聚合物相比,小分子给体材料具有微观结构明确、分子量小、易于纯化、合成批次间差异小等独特优势,其中,由于方酸类染料分子的光化学稳定、热稳定、在可见光区和近红外区具有强而宽的吸收等优点,它成为目前最有潜力的有机小分子给体材料之一^[8-10]。

吡啶啉是一种能级易于调控且富电子的有机分子,在染料敏化太阳能电池中具有广泛应用^[11]。2014年,黄艳等^[12]首次将吡啶啉单元作为富电子端基引入不对称方酸中,设计并合成了一种新的给体材料 ASQ-5。基于该给体和 PC₇₁BM 受体的有机太阳能电池器件表现出高达 11.03 mA/cm² 的短路电流和 4.29% 的能量转换效率。随后,为了提高空穴传输性质,黄艳等^[13]进一步合成了三氢-苯并吡啶啉方酸 (USQ-BI) 染料。与 ASQ-5 相比,USQ-BI 的空穴迁移率提高了近 5 倍,其器件的短路电流和能量转换效率也分别提升至 15 mA/cm² 和 5.35%。包含类吡啶啉单元的方酸染料在有机光伏领域显现出巨大的发展潜力^[9]。

尽管如此,目前基于方酸的有机太阳能电池的效率仍有待进一步提升。其中,制约器件效率的主要因素是方酸类染料普遍较低的空穴迁移率(约 10⁻⁵ cm²/(V·s)),这导致了过低的填充因子^[9]。阐明方酸类染料空穴迁移机理、揭示其构效关系对实验设计更高效的给体材料具有重要意义。本文选取 USQ-BI 作为研究对象,利用第一性原理计算、Marcus 电子转移理论和主方程模拟,系统研究该材料的电子结构、晶体内分子堆叠方式以及电荷转移性质,阐明分子堆积模式与空穴迁移机制的关系,并探讨吸电子取代基对 USQ-BI 空穴转移性质的影响以及 USQ-BI 作为电子传输材料的可能性。

1. 计算方法

本文利用(含时)密度泛函理论计算基态和激发态性质,通过测试选用 CAM-B3LYP 泛函,基组为 6-31G(d)。前线轨道和吸收光谱的计算采用 Gaussian16 软件包^[14]完成,电荷转移参数的计算在 Q-Chem 5.1 程序包^[15]中完成。在吸收光谱的计算中,溶剂效应通过隐性溶剂化模型考虑。前线轨道波函数和吸收光谱通过 Multiwfn 3.8 程序^[16]和 VMD 1.9.3 软件^[17]绘制。

采用一维分子链模型研究 USQ-BI 的电荷(空穴或电子)迁移性质。利用半经典 Marcus 公式计算电荷从分子 *i* 转移至分子 *j* 的速率常数:

$$k_{ij} = \frac{|V|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp\left[-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$

其中, ΔG 、 λ 、 V 分别为该过程对应的驱动力、重组能以及电荷转移耦合强度, T 是热力学温度, k_B 为玻尔兹曼常数, \hbar 为约化普朗克常数。本文计算速率时温度均设为 300 K。3 个电荷转移参数的计算主要通过绝对局域分子轨道的多态密度泛函理论 (ALMO-MSDFT)^[18-20] 完成,该方法可直接构造正、负电荷局域在某个分子上的电子态,且支持这些电子态下的构型优化。为了考虑晶体环境对局域正离子态或负离子态能量的影响,分别在包含 4, 6, 8, 10, 12 个 USQ-BI 分子的一维链模型下构造局域电荷态并将其优化至平衡构型。具体而言,当载流子为空穴或电子时,整个体系分别带一个正电荷或一个负电荷,将该电荷局域在链中间的一个分子上,采用限制性优化,对链中间的两个分子(带电荷分子及其相邻分子)开放优化,其余分子固定核构型,如图 1 所示,该分子链的构建详见 2.2.1 节关于空穴迁移路径的讨论。驱动力即为电荷转移后和转移前局域电荷态在平衡构型下的能量差,而重组能则通过四点法得到,并将这两个计算结果外推至无限长链。利用二聚体模型计算晶体构型下和局域电荷态平衡构型下的电荷转移耦合强度,其中,前一种二聚体构型直接从 USQ-BI 晶体结构中获得,而后一种是将多分子链优化构型下的中间两个分子取出得到。为了确认电子耦合计算精度,本文分别采用 ALMO-MSDFT 和轨道投影法^[21]两种方法计算,发现 ALMO-MSDFT 方法计算结果是可信的,在后面计算方法中,都采用 ALMO-MSDFT 方法来计算电子耦合强度。

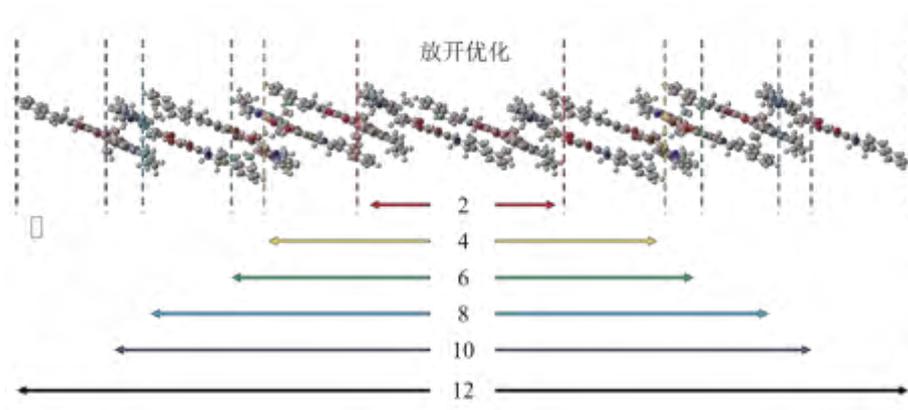


图 1 USQ-BI 一维分子链模型的构型优化流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the configuration optimization process for the USQ-BI one-dimensional molecular chain model

获得电荷转移速率后，进一步数值求解如下主方程^[22]以模拟载流子的扩散：

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = \sum_j (k_{ji}P_j(t) - k_{ij}P_i(t))$$

其中， $P_i(t)$ 为 t 时刻第 i 个分子上的电荷布居数，初始态设定为电荷局域在分子链中心，为了消除边界效应，模拟时链长度设为 100 个分子，采用四阶龙格-库塔方法求解。通过下式得到载流子的扩散系数：

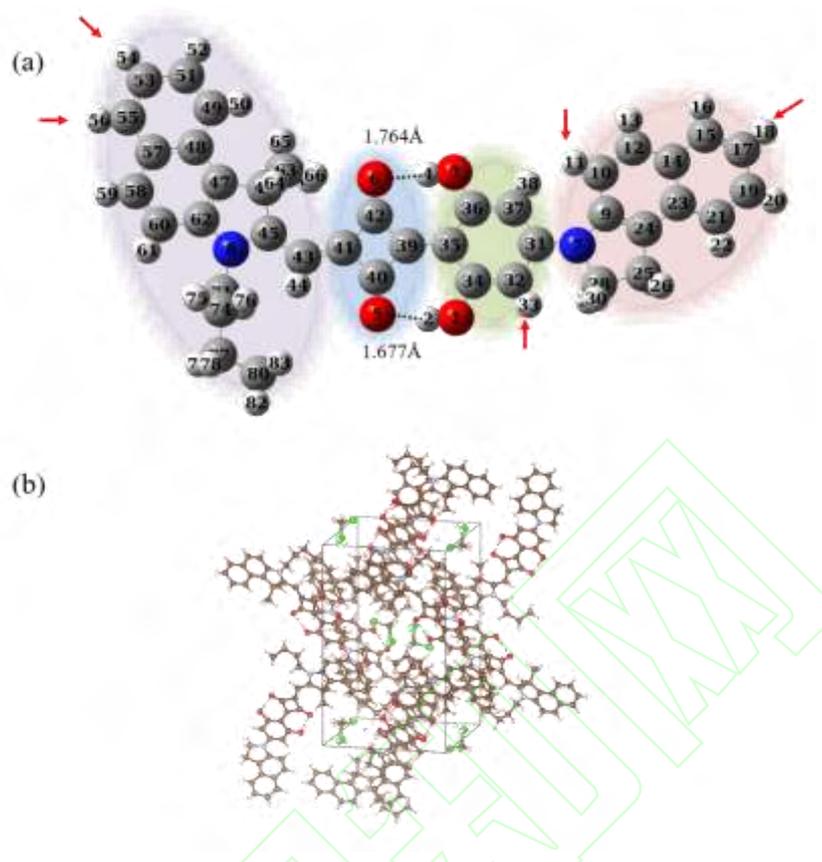
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\overline{r^2(t)} - (\overline{r(t)})^2}{2t}$$

其中， $\overline{r(t)} = \sum_i d_i P_i(t)$ ， $\overline{r^2(t)} = \sum_i d_i^2 P_i(t)$ ， d_i 为分子 i 与分子链中心之间的距离。最后，通过爱因斯坦关系 $\mu = eD/k_B T$ 得到载流子迁移率，其中 e 为单个电子电荷的绝对值。

2 结果与讨论

2.1 USQ-BI 分子的电子结构

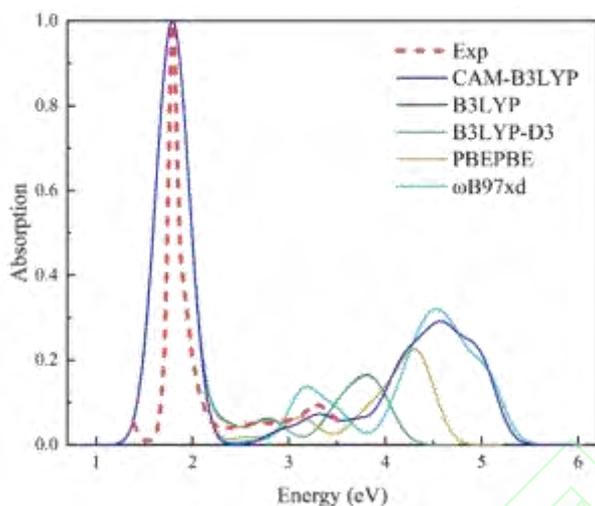
USQ-BI 的分子结构和晶体结构^[23]如图 2 (a) 和(b) 所示。由图可知，USQ-BI 晶体属于单斜晶系，空间群为 $P21/c$ ，晶格常数为 $a=1.165$ nm， $b=1.362$ nm， $c=2.163$ nm， $\alpha=90^\circ$ ， $\beta=95.794^\circ$ ， $\gamma=90^\circ$ ，每个单胞内包含 4 个分子。本文所有计算的初始构型都是从晶体结构中获得的。在优化之前，USQ-BI 分子中的 5 号氧原子和 2 号氢原子，以及 6 号氧原子和 4 号氢原子（原子编号规则见图 2 (a)）间的距离分别为 1.677 和 1.764 Å，可能存在较强的氢键相互作用。



淡红色、绿色、蓝色、淡紫色色块分别为三氢苯并吡啶、间苯二酚、方酸核、类苯并吡啶单元.

图 2 USQ-BI 的未优化分子结构(a)和 USQ-BI 的晶体结构(b)
Fig. 2 Not optimized Molecular (a) and crystal structures (b) of USQ-BI

首先采用不同泛函 (B3LYP、CAM-B3LYP、 ω B97XD、B3LYP-D3、PBEPBE) 计算三氯甲烷溶液中的单分子 (优化构型下) 吸收光谱, 结果如图 3 所示。一般而言, 泛函的 Hartree-Fock 成份越大, 计算出的激发能数值往往越大, 纯泛函没有 Hartree-Fock 部分, 激发能偏低, 而 Hartree-Fock 成份较高的泛函则会高估激发能数值。因此, 这里将计算得到的吸收光谱统一平移至其最大吸收峰与实验光谱 (红色虚线) 的最大吸收峰相重合, 以此比较各吸收峰的相对位置。从实验光谱可知, USQ-BI 在可见光区和近紫外区内有 3 个较强的吸收峰, 能量分别为 1.80, 2.64 和 3.29 eV, 对应的波长为 689, 470 和 377 nm。可以看到, B3LYP 和 B3LYP-D3 这两个泛函计算的结果重合, CAM-B3LYP/6-31G(d) 的计算结果与实验光谱最为接近, 因此后续所有计算均采用 CAM-B3LYP/6-31G(d)。



红色虚线为实验光谱^[13]。

图 3 不同泛函计算的三氯甲烷溶液下的单分子吸收光谱

Fig. 3 Single-molecule absorption spectra in the chloroform solution calculated by different functionals

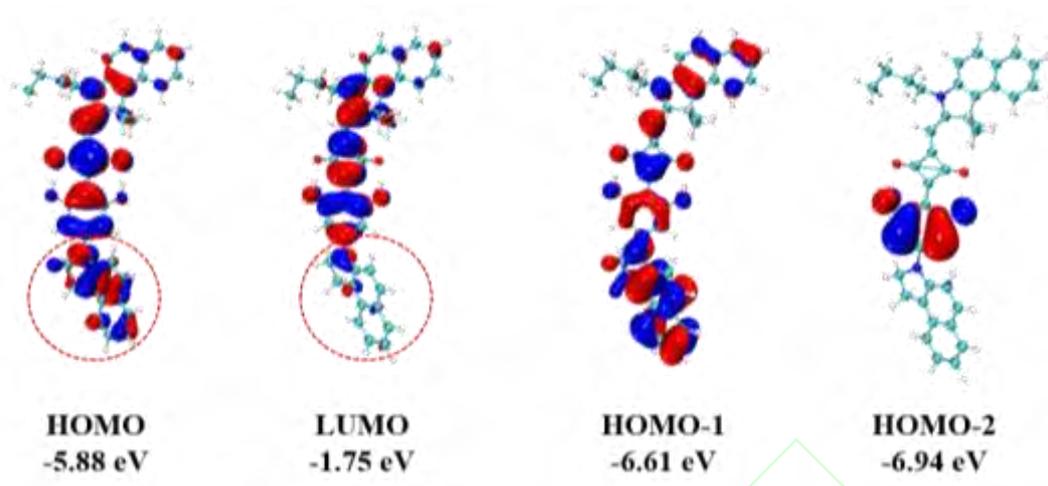
表1实验光谱吸收峰所对应的激发态及其性质

Tab.1 Properties of the excited states corresponding to the three absorption peaks in the experimental spectrum

吸收峰	激发态能量/eV	轨道跃迁占比	振子强度
1	S ₁	2.205	H→L 90.2%
			H-1→L 6.1%
			H-2→L 95%
2	S ₂	3.412	H-2→L+3 1.7%
			H-2→L+6 1.3%
			H-1→L 83.5%
3	S ₃	3.709	H→L 4.9%
			H-3→L 3.0%
			H-7→L 1.3%
			H-4→L 1.2%

注: H代表最高占据分子轨道(HOMO), L代表最低未占分子轨道(LUMO)。

在 CAM-B3LYP/6-31G(d)下, 实验光谱范围内 3 个吸收峰对应的激发态及其性质如表 1 所示。可以看到, 能量最低的吸收峰主要由 S₁ 态贡献, 其振子强度为 2.083; 另外两个高能吸收峰分别由 S₂ 和 S₃ 态贡献, 这些态的振子强度都较低。由于 HOMO 至 LUMO 的跃迁在 S₁ 态中占主导, 调控 HOMO 和 LUMO 能级有可能显著影响 USQ-BI 的吸光性。图 4 展示了 USQ-BI 分子在优化构型下的前线分子轨道。可以看到, HOMO 离域性较好, 在整个分子上均有分布, 而 LUMO 在三氢苯并吡啶单元上分布较少。



红色和蓝色分别代表波函数相位为正和负，计算方法为 CAM-B3LYP/6-31G(d).

图 4 USQ-BI 分子在优化构型下的前线分子轨道

Fig. 4 The frontier molecular orbitals of the USQ-BI monomer at the optimized geometry

2.2 空穴转移性质

2.2.1 空穴转移参数和迁移路径

在计算空穴转移耦合强度、驱动力等参数之前，首先要确定空穴迁移路径。从图 2 (b) 可以看出，USQ-BI 晶体结构复杂，难以直接判断迁移的主要路径。由 Marcus 公式可知，电荷转移速率与耦合强度的平方成正比，而耦合强度通常随分子间距离增大而迅速减小。因此，可以根据晶体构型下不同双分子堆积模式所对应的耦合强度初步确定空穴迁移路径。图 5 展示了晶体构型下的 8 种双分子堆积类型以及由 ALMO-MSDFT 计算的耦合强度。可以看到， C_1 和 C_3 型二聚体的耦合强度分别为 63.6 和 32.7 meV，远远大于其他类型的二聚体。通过轨道投影法计算的 C_1 和 C_3 的耦合强度分别为 61.0 和 28.0 meV，与 ALMO-MSDFT 的结果很相近。

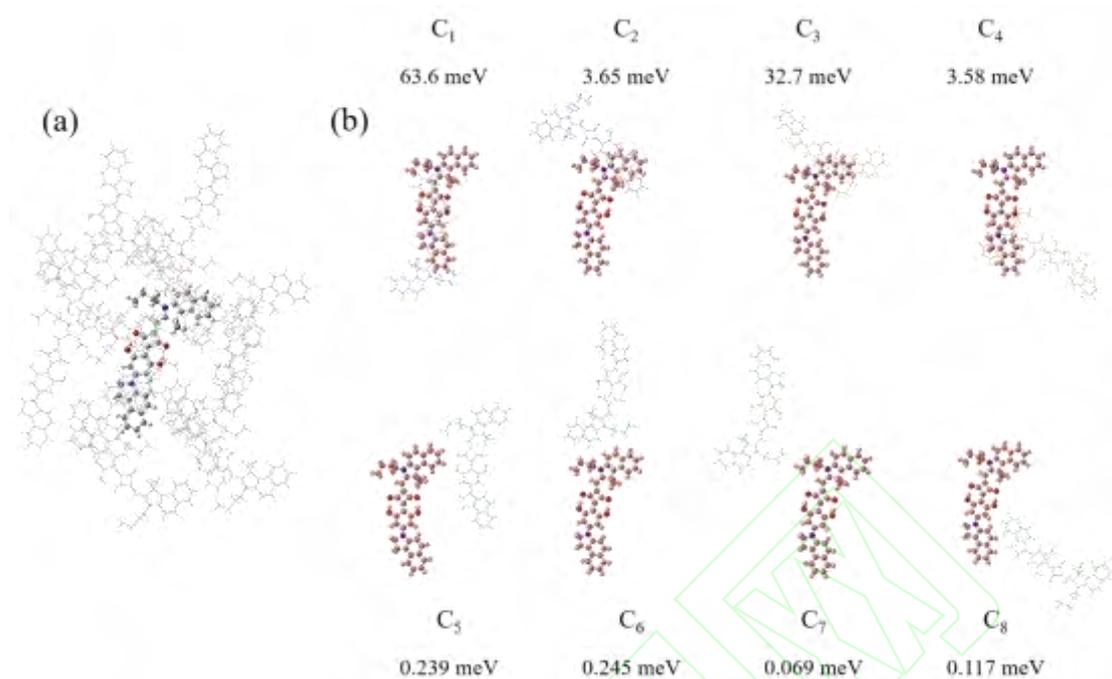


图 5 晶体环境中的 USQ-BI 分子(a)和双分子堆积模式及对应的空穴转移耦合强度(b)

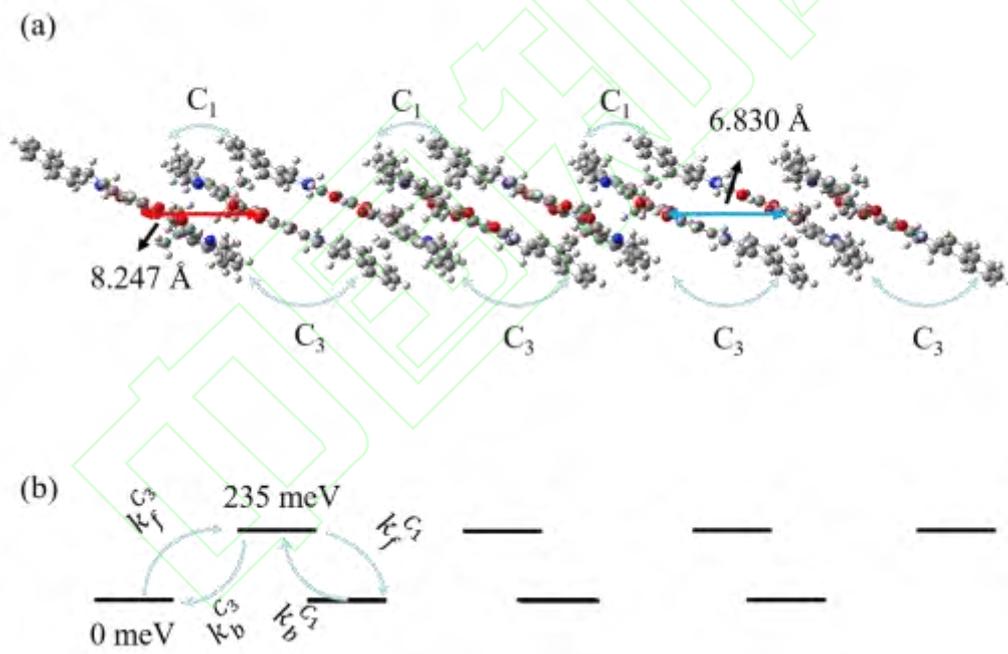
Fig. 5 The USQ-BI molecule embedded in the crystal environment (a), dimer stacking types and the corresponding hole-transfer electronic coupling strengths (b)

进一步利用 ALMO-MSDFT 计算了不同二聚体在局域正离子态优化构型下的耦合强度，发现 C₁ 和 C₃ 的结果分别减小为 6.1 和 26.9 meV（轨道投影法的计算结果分别为 4.0 和 22.0 meV），而其他类型的二聚体则减小至 0.7 meV 以下。注意到优化前后 C₁ 堆积模式下的耦合强度显著降低，而 C₃ 的耦合强度变化较小。为了解释这一现象，计算了 C₁ 和 C₃ 优化前后正离子分子或中性分子中不同结构单元间的二面角，部分数据如表 2 所示。可以看到，对于 C₁ 堆积模式，优化后两个分子在方酸核至三氢苯并吡啶单元之间的结构均发生了一定的改变，其中三氢苯并吡啶-间二苯酚二面角的变化超过 15°，这使得分子的平面性受到一定程度的破坏，影响了 C₁ 二聚体中分子间 π - π 堆积的有效性，从而导致耦合强度显著降低。另一方面，在 C₃ 型堆积模式中，尽管分子结构发生了相似的变化，但由于优化前后两个分子在这几个结构单元间均没有有效重叠，这一部分结构的变化对耦合强度影响较小。

表2 二聚体中正离子分子或中性分子部分结构单元间的二面角
Tab.2 Dihedral angles between some structural units of the cationic or neutral molecules in the dimer

堆积模式	结构单元*	二面角/ (°)			
		正离子分子		中性分子	
		优化前	优化后	优化前	优化后
C ₁	三氢苯并咪唑啉-间二苯酚	2.81	14.8	-2.96	-19.1
	间二苯酚-方酸核	-0.568	-2.50	0.612	1.89
	方酸核-类苯并咪唑啉	0.690	-4.15	-0.850	1.90
C ₃	三氢苯并咪唑啉-间二苯酚	2.98	12.1	2.81	12.3
	间二苯酚-方酸核	-0.493	-2.53	-0.568	-2.64
	方酸核-类苯并咪唑啉	0.818	-2.68	0.690	-3.30

注: *结构单元的说明见图 2 (a)。



较低能的态的能量被设为参考零点。

图 6 USQ-BI 晶体中的空穴迁移路径(a)及其空穴迁移路径上局域正离子态的能级排列图(b)

Fig. 6 The hole transport path in the USQ-BI crystal (a), Energy level alignment of the local cationic states along the hole transport path (b)

从以上结果可知, 在晶体构型和优化构型下, USQ-BI 的空穴迁移路径均由 C₁ 和 C₃ 型堆积方式组成。图 6 (a) 展示了这一迁移路径, 可以看到, 该路径为 C₁ 和 C₃ 型二聚体交替组成的一维链, 其中 C₁ 和 C₃ 的空穴转移距离分别为 6.830 和 8.247 Å。基于上述空穴迁移路径构造一维分子链模型, 并利用 ALMO-MSDFT 计算了空穴转移的驱动力和重组能。图 6 (b) 展示了正电荷中心处于不同分子上的局域正离子态的能级排列, 可以看到, 这些态的能级并不平整, 而是呈现周期性的高低起伏, 高能态和低能态间的能量差为 235 meV。尽管晶体由单一组分构成, 但由于单胞内存在不同构型的 USQ-BI

分子，且这些分子所处的环境有一定差别，导致了能级的非均匀排列，而能级排列的周期性来自于晶体结构的平移对称性。因此，在空穴转移过程中，驱动力并不为零，而是随着空穴的迁移表现为+235和-235 meV 交替出现的特征。最后，C₁型和C₃型二聚体中空穴转移的重组能分别为341和370 meV，前者较小可能是由于C₁型堆积方式的反对称平行结构更为稳定，空穴转移前后结构变化更小。

2.2.2 空穴转移速率常数和迁移率

将计算得到的参数带入 Marcus 公式中即可求得空穴转移速率常数。然而，如前所述，从晶体构型过渡到局域正离子态优化构型，C₁和C₃堆积模式下的空穴转移耦合强度逐渐下降，这种耦合强度对核坐标的依赖关系被称为非 Condon 效应^[24]。由于假设了耦合强度是常数，半经典 Marcus 公式无法直接描述非 Condon 效应^[24]。为了克服这个问题，这里分别将晶体构型和优化构型下的耦合强度作为参数代入 Marcus 公式中，驱动力和重组能采用同一套数值，并将所得到的速率常数分别作为真实速率的上限（最大值）和下限（最小值）。结果如表3所示，其中， $k_f^{C_1}$ 、 $k_b^{C_1}$ 分别为C₁堆积模式下的正、逆空穴转移速率， $k_f^{C_3}$ 、 $k_b^{C_3}$ 分别为C₃堆积模式下的正、逆空穴转移速率，见图6(b)的说明。可以看到，4种速率大小差异非常显著， $k_b^{C_1}$ 和 $k_f^{C_3}$ 分别比 $k_f^{C_1}$ 和 $k_b^{C_3}$ 小了约4个数量级。由图6(b)可知，前者和后者分别对应于正和负驱动力，根据 Marcus 公式，空穴转移的有效势垒为 $(\Delta G + \lambda)^2 / 4\lambda$ ，与负驱动力相比，驱动力为正时空穴需要克服的势垒要高得多，由此导致了很小的速率常数。通过主方程计算得到的空穴迁移率最小值和最大值分别为 7.24×10^{-5} 和 1.49×10^{-3} cm²/(V s)，见表3，这与实验测定值 9.57×10^{-5} cm²/(V s)较为吻合，说明本文的计算方法是可靠的。

表3 空穴转移速率和迁移率的计算值
Tab.3 The calculated values of hole transfer rates and mobilities

计算值	$k_f^{C_1}/s^{-1}$	$k_b^{C_1}/s^{-1}$	$k_f^{C_3}/s^{-1}$	$k_b^{C_3}/s^{-1}$	迁移率/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)
最小值 ^a	7.78×10^{11}	8.78×10^7	1.39×10^9	1.24×10^{13}	7.24×10^{-5}
最大值 ^b	8.45×10^{13}	9.53×10^9	2.06×10^9	1.82×10^{13}	1.49×10^{-3}

注：a 耦合强度采用局域正离子态优化构型下的值；b 耦合强度采用晶体构型下的值。

值得注意的是，由于在空穴迁移过程中驱动力呈现出周期性正负交错的特征，尽管驱动力为负值时空穴转移速率非常大，可达 $10^{12} \sim 10^{13}$ s⁻¹数量级，但克服正驱动力的转移过程速率较低，大大限制了整体的转移效率，为空穴迁移过程的决速步。为了进一步研究驱动力的影响，计算了不同驱动力绝对值下的空穴迁移率，结果展示于图7中。可以看到，随着驱动力绝对值不断下降，迁移率呈指数式增长，当驱动力降为零时，迁移率最小值甚至超过了 0.01 cm²/(V s)。因此，当晶体内的分子存在多种构型时，驱动力将成为调控载流子迁移的关键因素之一，通过分子设计等实验手段降低驱动力的绝对值可能是改进该类空穴传输材料的一个有效策略。

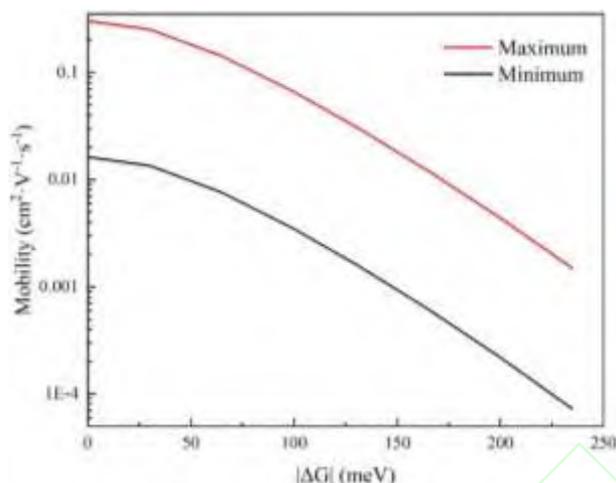


图 7 空穴迁移率的最大值（红线）和最小值（黑线）随驱动力绝对值的变化

Fig. 7 Variations of the maximal (red line) and minimal (black line) hole mobilities versus the absolute value of the driving force

2.2.3 取代基团对空穴转移耦合强度和吸光性的影响

有研究表明, 在一些有机分子的共轭结构中引入吸电子取代基可以有效调控前线分子轨道能级、调整分子堆积方式、增大电荷转移耦合强度等^[25]。基于此, 本小节初步探究吸电子取代基对 USQ-BI 的空穴转移耦合强度和吸光性的影响。将晶体结构下的 USQ-BI 分子作为原始模型, 选取 -F、-CN、-CF₃ 这 3 种取代基, 并考虑如下取代位点 (原子编号和结构单元的说明见图 2 (a), 每次只考虑一个位点被取代): 三氢苯并咪唑单元上的 11, 13, 16 和 18 号氢原子; 间苯二酚单元上的 33 和 38 号氢原子; 类苯并咪唑单元上的 50, 54, 56, 59 和 61 号氢原子。

基于 ALMO-MSDFT 的计算表明, 在局域正离子态优化构型下, C₃ 堆积模式的空穴转移耦合强度在取代前后并没有发生明显改变; 然而, 当 11, 18, 33, 54, 56 号氢原子 (图 2 (a) 中红色箭头所示) 被上述 3 种取代基取代时, C₁ 堆积模式的耦合强度均有所提升, 其中, 当 18 或 54 号位点被氰基取代时, 耦合强度从 6.1 meV 显著提升至 10 meV 左右。通过结构分析发现, 在氰基取代后, 分子几何结构平面性提高, 前线轨道波函数更加离域, 电子云重叠面积增大, 由此导致了耦合强度的提升。图 8 展示了不同位点被氰基取代后的 USQ-BI 分子吸收光谱。可以看到, 除 11 号位点外, 其余位点的取代并未明显改变整体光谱的吸收范围和吸光强度。以上结果表明, 通过合适的氰基取代策略, 有可能在保持 USQ-BI 优异吸光性的基础上进一步提高空穴迁移率。需要指出的是, 这里仅初步探讨了取代基对空穴迁移的潜在影响, 对该部分内容更深入的探究需要结合分子动力学模拟等从理论上预测取代基对晶体结构的影响。

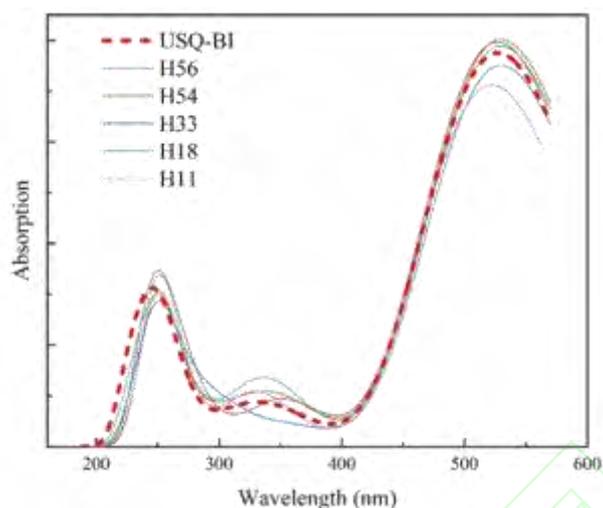


图 8 气相下不同位点处氰基取代的 USQ-BI 分子吸收光谱

Fig. 8 The gas-phase absorption spectra of the USQ-BI molecule substituted by the cyano group at different sites

2.3 电子转移性质

尽管 USQ-BI 作为空穴传输材料在有机光伏领域表现出较大的发展潜力，但目前尚未有其电子转移性质的研究报导。因此，本小节进一步探讨 USQ-BI 作为电子传输材料的可能性。图 9 为晶体中的 8 种双分子堆积模式下由 ALMO-MSDFT 计算的电子转移耦合强度。可以看到，与空穴类似， C_1 和 C_3 堆积模式下的耦合强度分别为 55.3 和 15.6 meV（轨道投影法的计算结果分别为 52.1 和 16.3 meV），远远大于其他堆积方式。在局域负离子态优化构型下， C_1 和 C_3 的耦合强度分别下降为 3.7 和 1.4 meV（轨道投影法的计算结果分别为 2.0 和 0.7 meV），而其他类型堆积的耦合强度均小于 0.1 meV。因此，电子迁移的主要路径同样由 C_1 和 C_3 组成。采用与前文相同的计算流程得到的驱动力绝对值为 262 meV，该数值与空穴相近，而 C_1 和 C_3 堆积模式下的重组能分别为 605 和 562 meV，远大于空穴的情况。

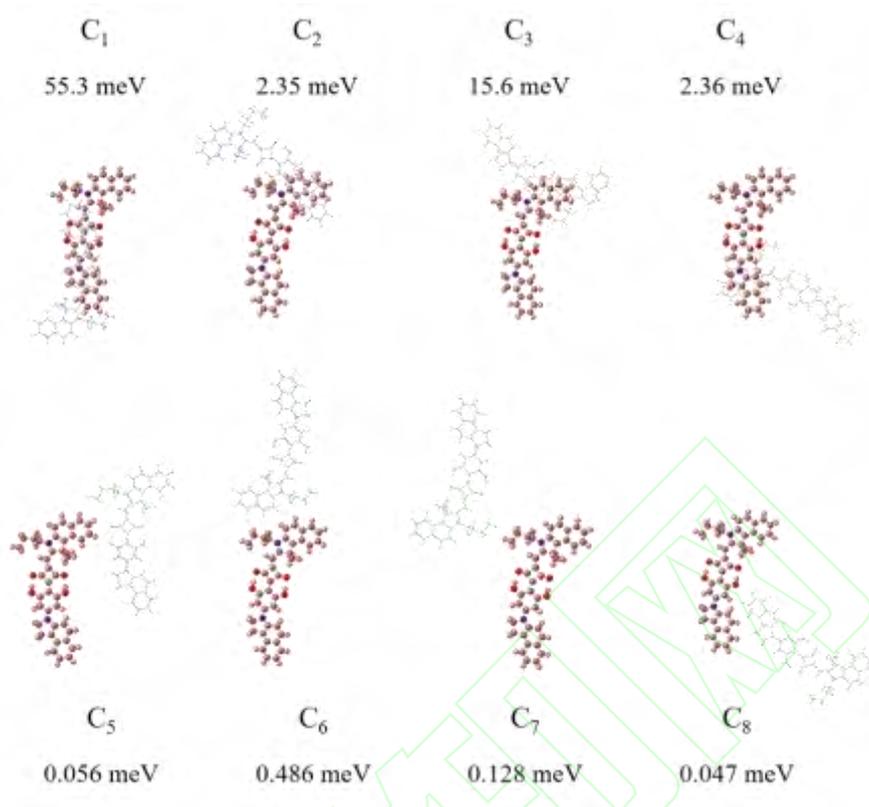


图9 双分子堆积模式及对应的电子转移耦合强度
Fig. 9 Dimer stacking types and the corresponding electron-transfer electronic coupling strengths

表4 电子转移速率和迁移率的计算值
Tab.4 The calculated values of electron transfer rates and mobilities

计算值	$k_f^{C_1}/s^{-1}$	$k_b^{C_1}/s^{-1}$	$k_f^{C_3}/s^{-1}$	$k_b^{C_3}/s^{-1}$	迁移率/ $(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$
最小值 ^a	4.60×10^{10}	1.82×10^6	3.83×10^5	9.66×10^9	2.78×10^{-7}
最大值 ^b	1.00×10^{13}	3.98×10^8	4.57×10^7	1.15×10^{12}	3.61×10^{-5}

注: a 耦合强度采用局域负离子态优化构型下的值; b 耦合强度采用晶体构型下的值。

利用 Marcus 公式和主方程计算得到的电子转移速率常数和迁移率如表 4 所示, 其中迁移率的理论下限和上限分别为 2.78×10^{-7} 和 $3.61 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 。与空穴相同, 电子迁移的决速步为克服正驱动力的过程。尽管驱动力和耦合强度与空穴相近, 然而由于过高的重组能, 电子转移速率远小于空穴转移速率, 导致电子迁移率的预测值较低。这些结果进一步揭示了 USQ-BI 不适合作为电子传输材料的原因在于过高的重组能导致的过低电子转移速率。

3 结 论

本文利用第一性原理计算、Marcus 电子转移理论和主方程模拟, 系统研究了空穴传输材料 USQ-BI 的电子结构、晶体内分子堆积模式以及电荷转移性质, 并探讨了吸电子基团的引入对 USQ-BI 电荷转移性质和吸光性的影响, 以及 USQ-BI 作为电子传输材料的可能性。结果表明, 尽管 USQ-BI 晶体由单一组分构成, 但由于晶胞内存在多种分子构型, 空穴迁移路径由两种不同的分子堆叠方式组成, 导致迁移过程的驱动力并不为零, 而是表现为周期性正负交替的特征。驱动力为空的空穴转移过程能垒较高, 大大降低了整体迁移率, 是空穴迁移的决速步。由此提出了降低驱动力绝对值以提高空穴迁移率的理论策略。在分子设计方面, 探讨了不同位点处引入 -F、-CF₃、-CN 这 3 种吸电子取代基后 USQ-BI 的空穴转移耦合强度和吸光性的变化, 发现 18 和 54 号氢原子的氰基取代可以在保持 USQ-BI

优异吸光性的前提下显著提高耦合强度。最后,从理论上预测了 USQ-BI 的电子迁移率,由于重组能过高,其数值远小于空穴迁移率。因此,USQ-BI 不适合作为电子传输材料。本文的工作可为实验设计新型方酸类有机太阳能电池提供一定思路。

参考文献:

- [1] GUO X, ZHOU N, LOU S J, et al. Polymer solar cells with enhanced fill factors[J]. *Nature Photonics*, 2013, 7(10): 825–833.
- [2] STOLTZFUS D M, DONAGHEY J E, ARMIN A, et al. Charge generation pathways in organic solar cells: assessing the contribution from the electron acceptor[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(21): 12920–12955.
- [3] URBAIN F, SMIRNOV V, BECKER J-P, et al. Multijunction Si photocathodes with tunable photovoltages from 2.0 V to 2.8 V for light induced water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(1): 145–154.
- [4] CHE X, LI Y, QU Y, FORREST S R. High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum- and solution-processed subcells with 15% efficiency[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(5): 422–427.
- [5] DAI S, CHANDRABOSE S, XIN J, et al. High-performance organic solar cells based on polymer donor/small molecule donor/nonfullerene acceptor ternary blends[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(5): 2268–2274.
- [6] SCHARBER M C, SARICIFTCI N S. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(12): 1929–1940.
- [7] YU G, GAO J, HUMMELEN J C, et al. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. *Science*, 1995, 270(5243): 1789–1791.
- [8] CHEN J, CHEN Y, FENG L-W, et al. Hole (donor) and electron (acceptor) transporting organic semiconductors for bulk-heterojunction solar cells[J]. *EnergyChem*, 2020, 2(5): 100042.
- [9] CHEN Y, ZHU W, WU J, et al. Recent advances in squaraine dyes for bulk-heterojunction organic solar cells[J]. *Organic Photonics and Photovoltaics*, 2019, 6(1): 1–16.
- [10] CHEN Y, YANG L, WU J, et al. Performance, morphology, and charge recombination correlations in ternary squaraine solar cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(19): 6810–6820.
- [11] WU Y, ZHU W. Organic sensitizers from D- π -A to D-A- π -A: effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(5): 2039–2058.
- [12] YANG D, YANG Q, YANG L, et al. A low bandgap asymmetrical squaraine for high-performance solution-processed small molecule organic solar cells[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(66): 9346–9348.
- [13] CHEN Y, WU J, YANG L, et al. Synthesis of 3 H -benzo[e]indoline and its application to small-molecule organic solar cells[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2018, 24(35): 8747–8750.
- [14] Gaussian 16, Revision C.01, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B., et al; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [15] EPIFANOVSKY E, GILBERT A T B, FENG X, et al. Software for the frontiers of quantum chemistry: an overview of developments in the Q-Chem 5 package[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2021, 155(8): 084801.
- [16] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [17] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33–38.
- [18] KHALIULLIN R Z, Head-Gordon M, Bell A T. An efficient self-consistent field method for large systems of weakly interacting components[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(20): 204105.
- [19] CEMBRAN A, SONG L, MO Y, et al. Block-localized density functional theory (BLDFT), diabatic coupling, and their use in valence bond theory for representing reactive potential energy surfaces[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009, 5(10): 2702–2716.
- [20] MAO Y, MONTROYA-CASTILLO A, Markland T E. Accurate and efficient DFT-based diabaticization for hole and electron transfer using absolutely localized molecular orbitals[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(16): 164114.
- [21] KONDOV I, ČÍŽEK M, BENESCH C, et al. Quantum dynamics of photoinduced electron-transfer reactions in dye-semiconductor systems: first-principles description and application to coumarin 343–TiO₂ [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(32): 11970–11981.
- [22] STEHR V, PFISTER J, FINK R F, et al. First-principles calculations of anisotropic charge-carrier mobilities in organic semiconductor crystals[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(15): 155208.
- [23] CCDC 1587171 contains the supplementary crystallographic data for this paper .These data can be obtained free of charge from the cambridge crystallographic data centre.
- [24] ZHAO Y, LIANG W. Non-Condon nature of fluctuating bridges on nonadiabatic electron transfer: Analytical interpretation[J]. *The Journal of chemical physics*, 2009, 130(3): 034111.
- [25] GAOBO LIN, TING LUO, LVBING YUAN, et al. High performance n-type and ambipolar small organic semiconductors for organic field-effect transistors[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(11): 1316–1330.