论文

萘二酰亚胺类电子受体材料分子设计与开路电压的理论调控

邵绒, 王文亮*, 杨鑫博, 尹世伟

陕西省大分子科学重点实验室; 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119

*通讯作者, E-mail: wllwang@snnu.edu.cn

收稿日期: 2015-10-28; 接受日期: 2015-11-17; 网络版发表日期: 2016-06-12

国家自然科学基金(编号: 21173139, 21173138, 21473108)和陕西省重点科技创新团队基金(编号: 2013KCT-17)资助项目

摘要 采用密度泛函理论预测了 6 个萘二酰亚胺(NDI)衍生物电子受体分子 An ($n=1\sim6$) 的几何构型、前线轨道特征及吸收光谱, 并分别与选定的 3 个给体分子 Dm ($m=1\sim3$) 组合, 构建给-受体(D-A)界面, 从单分子尺度评估了不同 D-A 界面载流子的复合程度。结果表明, 引入 N、O、S 等杂原子可以改变分子间氢键位点及强度, 调节 D-A 界面分子间的距离与位移, 以降低界面载流子复合, 通过减小光电压损失获得高的开路电压 V_{oc} ; 此外, 通过计算给体 HOMO^D 与受体 LUMO^A 之间的电子耦合 V_{if} 发现, 平面性均较好的 D-A 分子组合 V_{if} 较大, 界面载流子易于复合, 会引起较大的光电压损失, 不利于获得高的 V_{oc} 。将平面性好的受体与非平面型给体材料搭配作为有机太阳能电池光活性层有可能获得高的 V_{oc} 。综合考虑 ΔE_L 、 V_{if} 、D-A 分子的平面性和光吸收效率等因素, 认为 D3-A5 组合有望成为电子迁移率高、可见光和近红外区吸收宽、界面激子能有效分离且不易复合的理想给-受体分子组合对。

关键词 萘二酰亚胺, 给-受体界面, 电子耦合, 开路电压, 能量转换效率

1 引言

有机太阳能电池(OPV)由于成本低、制备工艺简单、无资源存量限制等优点受到人们的广泛关注^[1,2]。目前有机太阳能电池能量转化效率已超过了 10%^[3], 但与无机太阳能电池相比, 它的转换效率仍较低, 因此提高有机太阳能电池的能量转换效率仍是目前乃至未来的研究重点。影响太阳能电池能量转换效率的主要参数包括短路电流(J_{sc})、开路电压(V_{oc})和填充

因子(FF)等。其转化效率的评估公式为^[4]:

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1)$$

FF 是电池工艺质量的常用表征参数, 本文不予以讨论。 J_{sc} 主要受光活性层的吸收光谱与太阳光谱重叠程度、激子在给-受体(D-A)界面的分离效率和载流子迁移率等因素的影响^[5,6]。 V_{oc} 与电子给-受体材料的选择密切相关。从电子结构上看, 开路电压等于给体

引用格式: 邵绒, 王文亮, 杨鑫博, 尹世伟. 萘二酰亚胺类电子受体材料分子设计与开路电压的理论调控. 中国科学: 化学, 2016, 46: 699-706
Shao R, Wang WL, Yang XB, Yin SW. Molecular design of the NDI derivatives electron acceptors and theoretical adjustment of the open-circuit voltage. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 699-706, doi: 10.1360/N032015-00215

的最高占据分子轨道(HOMO^D)能级($E_{\text{HOMO}}^{\text{D}}$)与受体的最低空轨道(LUMO^A)能级($E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$)之差($V_{\text{oc}} = \frac{1}{e} |E_{\text{HOMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}|$)^[7]。由于电池实际工作时光电压的损失, 开路电压通常低于上述两种轨道能级之差。有研究表明, D-A 界面载流子复合是造成光电压损失的主要原因之一^[8,9]。因此, 通过减少光电压损失提高 V_{oc} , 可能成为提高有机太阳能电池能量转换效率的一条新途径。

另一种提高太阳能电池能量转换效率的方法是开发光电性能优异的新型电子给-受体材料。相比于给体材料, 受体材料的开发相对滞后。目前多数研究主要集中在富勒烯类受体材料上, 然而其吸收波长范围窄、能级可调性差等缺点制约了 OPV 器件性能的进一步提升^[10,11]。近年来, 人们把视角转向了新型非富勒烯受体材料的开发上^[12], 萘二酰亚胺(NDI)由于突出的载流子迁移率和可调的光电性能受到了越来越多的关注^[13,14]。

基于上述分析, 本文以实验上已经合成的 NDI-2T 分子为基础^[13], 设计了 6 种新型的 NDI 衍生物电子受体材料分子 An ($n=1\sim6$), 利用量子力学计算方法获得分子的几何构型、前线轨道特征、吸收光谱等信息, 并分别以低聚噻吩衍生物、异靛蓝衍生物和三苯胺衍生物为给体模型分子 Dm ($m=1\sim3$), 构建 D-A 界面模型, 计算了 HOMO^D 与 LUMO^A 间的电子耦合 V_{if} , 评估了 D-A 界面载流子的复合趋势, 给出了有可能获得较高开路电压的 D-A 分子组合, 以期开发高性能的有机太阳能电池提供理论指导。

2 方法与原理

Schlenker 等从给-受体材料自身性质出发对有机太阳能电池光电压的损失进行了研究, 证明开路电压与载流子复合速率成反比例关系^[15]:

$$V_{\text{oc}} \approx \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{\text{sc}}}{qk[D^+A^-]} \right) \quad (2)$$

式中理想因子 n 主要与暗电流-电压曲线有关, 对于有机半导体材料通常 $n \approx 2$, $[D^+A^-]$ 是激子在 D-A 界面的浓度, q 为元电荷, k 为载流子复合速率常数。根据 Marcus-Hush 理论^[16], 载流子复合速率常数可表示

为^[17,18]:

$$k = \frac{4\pi^2}{h} V_{\text{if}}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_{\text{B}}T}} \exp \left\{ -\frac{(\lambda + \Delta G_0)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T} \right\} \quad (3)$$

式中 k_{B} 与 h 分别为 Boltzmann 和 Planck 常数, T 为热力学温度, V_{if} 为 HOMO^D 与 LUMO^A 之间的电子耦合^[19], λ 为重组能, ΔG_0 是载流子复合过程的自由能变化值, 对于自交换反应 $\Delta G_0=0$, 对于本文研究的 D-A 体系, ΔG_0 可能不为零, 但也不会很大, 可近似不予考虑。对于 D-A 界面分子对体系, 重组能 λ 计算比较困难, 且这两个因素也不是本文分析的重点。因此本文只考虑决定载流子复合速率的重要参数 V_{if} 的影响。结合式(2)与(3)可知, 可通过减小 V_{if} 来降低 D-A 界面的载流子复合速率, 达到提高有机太阳能电池开路电压的目的。

以给体 D 与受体 A 分子之间的面对面堆积方式为 D-A 界面的初始构型, 通过坐标扫描方法获得稳定界面复合物(D-A)的最终构型, 分别采用广义 Mulliken-Hush 法^[20]和孤立轨道法^[21]计算该构型下的电子耦合 V_{if} 。其中孤立轨道法的计算原理与细节参见文献^[21], 不同之处仅是计算 Fock 矩阵时所取轨道的不同, 本文选取 HOMO^D 与 LUMO^A 进行计算。Mulliken-Hush 法计算公式如下^[20]:

$$V_{\text{if}} = \frac{\mu_{\text{if}} \Delta E_{\text{if}}}{\sqrt{(\mu_{\text{i}} - \mu_{\text{f}})^2 + 4\mu_{\text{if}}^2}} \quad (4)$$

式中 μ_{i} 和 μ_{f} 分别为基态和激发态的偶极距, μ_{if} 为跃迁偶极距, ΔE_{if} 为跃迁激发能。

采用密度泛函理论(DFT) B3LYP/6-311G(d,p)方法对单分子几何构型进行优化, 采用 TD-DFT 方法在相同水平上模拟受体分子 An 的吸收光谱, 同时获得式(4)计算电子耦合所需要的相关数据; 采用 DFT-D3 方法及式(5)计算 D-A 复合物的结合能 ΔE_{b} ^[22-24], 并参照文献^[23,24]推荐的结合能扫描方法确定 D-A 界面几何信息。具体方法是首先使分子几何中心重叠对分子间距离 y 进行扫描, 然后固定 y 再对 D-A 界面堆积位移(x, z)进行扫描, 最终确定 D-A 界面位移(x, y, z)。

$$\Delta E_{\text{b}} = E^{\text{DA}}(x, z) - E^{\text{D}} - E^{\text{A}} \quad (5)$$

式中 $E^{\text{DA}}(x, z)$ 是复合物在堆积位移为(x, z)时的能量, E^{D} 是给体分子的能量, E^{A} 是受体分子的能量。所有计算均采用 Gaussian 09 程序包完成。

3 结果与讨论

3.1 NDI型受体分子 A_n 设计思想

以实验报道^[25]的具有较高电子迁移率的萘二酰亚胺(NDI)为骨架分子,以双键为 π 桥替代NDI-2T中的噻吩(T)来改善分子的平面性,以6种缺电子芳香杂环共轭化合物R作为受体单元,设计了R-C=C-NDI-C=C-R型电子受体分子 A_n ($n=1\sim6$, 结构示于图1)。设计思想是基于:(1)通过扩大 π -共轭体系克服骨架分子NDI在可见光区吸收范围窄的不足;(2)通过受体单元R接受电子能力及芳香环位阻的不同来调节LUMO^A能级和分子平面性;(3)保持分子对称结构,以降低受体分子的基态偶极矩。

3.2 受体分子 A_n 几何构型与吸收光谱分析

平面分子构型倾向于 π - π 紧密堆积,有利于获得良好的电子传输能力。因此,本文选择图2所示的扭转角 θ_1 (C1-C2-C3-C4)和 θ_2 (C3-C4-C5-C6)来评估 A_n 分子的平面性。图2数据表明,分子A1、A2及A4的 θ_1 均小于 25° , θ_2 几乎为零,表现出良好的平面性;A3、A5及A6分子 θ_1 均大于 25° , θ_2 分别为 -5° 、 -28° 和 8° ,表明A5分子的R单元与双键向相反方向扭转,使双键拱起而R与NDI近乎共平面,A6分子的R单元和双键向同一方向扭转,即R远离NDI平面,也即A6分子的平面性最差,综合比较各分子扭转角可得出平面性次序大致为A4>A5>A1 $\approx$ A2>A3>A6。这个次序与图3所示LUMO的离域程度基本一致。同时,A2~A5分子的LUMO能级在 $-3.73\sim-3.90$ eV之间,能与多数给体材料能级匹配保证良好的电子注入,而A1和A6的LUMO能级分别为 -3.43 和 -3.31 eV,过高的LUMO能级将限制这两个分子的广泛应用。

图1 NDI型受体分子 A_n 的分子结构

另外,有研究表明,受体与给体材料在可见光和近红外区的吸收应尽可能互补,以拓宽光活性层的光谱吸收范围、提高太阳能电池的光吸收效率^[26]。在给体材料不确定的情况下,采用受体材料在可见光和近红外区的光谱吸收范围和光捕获效率(LHE)对其吸光性能进行评价,其中LHE可表示为^[27]:

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-f} \quad (6)$$

式中 f 为振子强度。图4示出TD-B3LYP/6-311G(d,p)方法模拟 A_n 分子的吸收光谱,表S1(补充材料)列出了振子强度、激发能和光捕获效率等信息。结果显示,A1~A5分子的最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 在522~576 nm之间,LHE均大于0.840,其中A4分子在可见光区具有宽而强的吸收,而A6分子的 $\lambda_{\max}$ 蓝移至496 nm,LHE为0.730,这可能是A6分子较大的扭转角使其离域效应减弱所致。综合考虑分子的平面性、前线轨道特征、光谱吸收范围和LHE 4个参数,发现A2、A4和A5分子平面性好、LUMO能级高低合理、离域性大、吸光性能优异,尤其是A4分子作为有机太阳能电池电子受体材料经器件化有望获得高的 J_{sc} 。

3.3 D-A 界面模型构建

已有研究表明,低聚噻吩衍生物D1^[28]、异靛蓝衍生物D2^[29]和三苯胺衍生物D3^[30]等小分子电子给体与富勒烯衍生物受体构成的OPV器件均可获得高的能量转换效率。本文选择上述3个平面性不同的给体分子Dm与受体分子 A_n 组成D-A界面模型,其中Dm分子结构见图5(a),Dm分子的几何构型、前线轨道及吸收性质分别见图S1(补充材料)与表S1,采用前述方法扫描D-A界面位移结果如图5(b)所示,D2-A1复合物结合能 ΔE_b 随给-受体分子相对坐标的变化如图S2所示,Dm-A5组合的具体构型及可能存

图2 NDI型受体分子 A_n 的部分扭转角参数

图3 B3LYP/6-311G(d,p)水平上获得 An 分子的前线轨道能级及轮廓图(Isovalue=0.01) (网络版彩图)

图4 TD-B3LYP/6-311G(d,p)水平上模拟 An 分子的吸收光谱(网络版彩图)

在的氢键如图6所示。由图5及图6可知,当给体分子D1与 An 组合时,分子间距离 y 较小,堆积位移(x, z)较大,通过对分子结构分析发现, D1- An 组合最终所处的位置有利于形成较强的 $C-H\cdots N$ 、 $C-H\cdots O$ 及 $C-H\cdots S$ 分子间氢键,分子间结合能 ΔE_b 较大。其中 D1-A5 组合 y 最小为 $3.7 \text{ \AA}$, ΔE_b 达到 -6.68 eV ; D2与 An 组合时, y 均大于 $4.5 \text{ \AA}$, ΔE_b 较小,这主要由于 D2与 An 间形成分子间氢键较弱; D3- An 组合稳定构型的分子间距离和堆积位移相差不大,基本保持在几何中心位置,因为 D3 分子左端位苯环上的氢原子恰

图5 Dm 分子结构(a)及 DFT-D3-B3LYP/6-311G(d,p)方法扫描 Dm - An 界面结果(b)

图 6 *Dm*-A5 界面优化构型及部分氢键示意图(单位: Å) (网络版彩图)

好与受体骨架分子 NDI 上的氧原子形成强的 C-H...O 分子间氢键. 由上述分析可推测, 在设计分子时可以适当加入 N、O、S 等杂原子通过调节分子间氢键来改变分子的堆积方式, 达到改变分子光电性能的目的.

3.4 D-A 界面激子分离与载流子复合程度分析

激子的有效分离是形成载流子的先决条件, D-A 界面载流子的复合是造成光电压损失的主要原因之一. 因此, 提高太阳能电池的能量转换效率需要综合考虑这两个因素, 即尽量提高分离效率、降低复合程度. 衡量激子分离效率的主要参数为 D-A 分子的 LUMO 能级差 ΔE_L (图 7, $\Delta E_L = E_{\text{LUMO}}^{\text{D}} - E_{\text{LUMO}}^{\text{A}}$). 一般要求 ΔE_L 大于 0.3 eV, 以保证激子有效分离^[31]. 从分子尺度考虑, D-A 界面载流子的复合速率可以用 HOMO^D 与 LUMO^A 之间的电子耦合 V_{if} 来度量^[19]. V_{if} 越小, 复合速率越低, 越有利于提高太阳能电池的能量转换效率.

6 个受体分子 *An* ($n=1\sim6$) 与 3 个给体分子 *Dm* ($m=1\sim3$) 共有 18 种组合, 其中 D1-A1、D3-A1、D1-A6、D2-A6 和 D3-A6 5 种组合不满足 $\Delta E_L > 0.3$ eV 的要求, 不能保证激子有效分离, 因此这 5 种组合在后续研究

图 7 激子分离和载流子复合过程示意图(网络版彩图)

中将不予考虑. 表 1 列出了其他 13 种组合的计算结果, 其中偶极矩 μ 信息、激发能 ΔE_{if} 及 D-A 分子的 LUMO 能级差 ΔE_L 由 B3LYP 和 TD-B3LYP 在 6-311G(d,p) 水平上计算所得, V_{if} 也是在上述计算基本信息基础上分别采用 Mulliken-Hush 法和孤立轨道法计算得到. 表 1 数据表明, 尽管两种计算结果存在较大差异, 但二者的变化趋势一致, 可以用于对 D-A 界面载流子复合趋势的比较评估.

分析数据发现, 在 3 个给体分子中, D-A 组合的

表1 B3LYP 和 TD-B3LYP/6-311G(d,p)水平上获得的偶极矩 μ 信息、电子耦合 V_{if} 及 LUMO 能级差 ΔE_L

No.	Dm-An	μ_i (D)	μ_f (D)	μ_{if} (D)	ΔE_{if} (eV)	$V_{if}^{a)}$	$V_{if}^{b)}$	ΔE_L (eV)
1	D2-A1	1.21	18.19	0.33	1.61	32	3	0.31
2	D1-A2	0.51	18.92	0.94	1.22	62	67	0.34
3	D2-A2	0.82	18.20	0.88	1.41	72	52	0.61
4	D3-A2	12.56	18.93	0.23	1.17	41	11	0.36
5	D1-A3	0.91	19.99	0.60	1.16	36	36	0.44
6	D2-A3	0.82	19.51	0.24	1.36	17	9	0.71
7	D3-A3	12.82	19.79	0.14	1.13	23	2	0.46
8	D1-A4	1.53	18.41	1.10	1.13	73	37	0.50
9	D2-A4	0.72	18.34	0.75	1.31	56	35	0.77
10	D3-A4	12.52	18.66	0.31	1.09	54	14	0.52
11	D1-A5	1.41	17.56	2.69	1.19	188	135	0.51
12	D2-A5	0.88	14.89	0.78	1.32	73	51	0.78
13	D3-A5	12.47	19.79	0.11	1.13	17	1	0.53

a) V_{if}^a 和 V_{if}^b 分别为 Mulliken-Hush 法和孤立轨道法计算结果, 单位为 meV

V_{if} 存在如下次序: D1-An>D2-An>D3-An. 这是因为 D1 分子平面性好, 且给-受体间存在较强的氢键作用, 使得 D-A 间的堆积距离较小, 导致 V_{if} 较大, 其中 D1 与 A5 组合时 V_{if} 最大. 由此推断平面性均较好的 D-A 分子界面载流子复合可能性大, 不适合搭配在一起制作太阳能电池器件; D3 与所有受体分子 An 组合均具有较小的 V_{if} , 这是因为 D3 的平面性最差, 阻止 HOMO^D 与 LUMO^A 间的耦合, 降低载流子的复合程度; D2 与所有 An 组合时 V_{if} 值介于 D1 和 D3 之间. 同时, 在 4 个受体分子中, A3 与所有的 Dm 组合时 V_{if} 均较小, 这是由于 A3 分子的平面性最差, 分子间堆积距离较大所致; 但 A4 与所有的 Dm 组合时 V_{if} 均较大, 因为 A4 分子拥有最好的平面性. 这一结果进一步证明了平面性均较好的给-受体分子组合时可能会导致界面载流子有较大复合几率.

有机太阳能电池研究中普遍存在的问题是给体材料的空穴迁移率大于受体材料的电子迁移率, 这制约了器件性能的提升, 因此选择平面性好具有较高电子迁移率的受体材料与非平面型给体材料组合(保证 D-A 界面载流子复合程度较小)有可能达到提升器件性能的目的. 综合考虑 ΔE_L 、 V_{if} 及 D-A 分子的平面性和光吸收效率等因素, 认为 D3-A5 组合可能是一种理想的组合, 首先受体分子的平面性好, 有利于获得良好的电子迁移率. 其次给体分子 D3 与受体分子 A5 组合能有效拓宽光活性层的吸光范围, 提高光吸收效率. 同时在保证激子有效分离的基础之上, 界面载流子复合程度小, 光电压的损失较小, 是一组具有优异光电

性能的给-受体分子组合, 值得实验上合成并器件化. 对于 A4 分子可进一步寻找其他合适的给体与之搭配.

4 结论

以电子迁移率较高的萘二酰亚胺(NDI)为骨架, 6 种缺电子芳香杂环共轭化合物 R 为受体单元, 设计了结构为 R-C=C-NDI-C=C-R 的受体分子 An ($n=1\sim6$), 然后分别与低聚噻吩衍生物 D1^[28]、异靛蓝衍生物 D2^[29]和三苯胺衍生物 D3^[30]给体分子组合模拟构建有机太阳能电池中的 D-A 界面, 通过计算 HOMO^D 与 LUMO^A 之间的电子耦合 V_{if} 来评估 D-A 界面载流子的复合程度, 结果表明: (1) 可以通过引入 N、O、S 等杂原子改变分子间氢键位点及强度来调节 D-A 界面分子间的堆积距离与位移, 尽可能降低界面载流子复合, 减小光电压损失, 获得高的开路电压. (2) D-A 界面载流子的复合与给体和受体的分子构型有关, 平面性均较好的 D-A 分子组合时由界面载流子复合造成的光电压损失大, 不利于获得高的开路电压. 为了保证良好的迁移率, 缩小电子与空穴迁移率的差距, 应考虑将平面性好的受体材料与非平面型给体材料搭配在一起制作有机太阳能电池光活性层. (3) 综合考虑 ΔE_L 、 V_{if} 、D-A 分子的平面性和光吸收效率等因素, 认为 D3-A5 组合有利于获得良好的电子迁移率, 在可见光和近红外区有宽的吸收. 这种组合既能保证 D-A 界面激子有效分离, 又可阻止 D-A 界面载流子复合, 是理想的给-受体分子对, 值得实验合成并器件化.

补充材料

本文的补充材料见网络版 chem.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Sariciftci NS, Smilowitz L, Heeger AJ, Wudl F. *Science*, 1992, 258: 1474–1476
- 2 Anthony JE, Facchetti A, Heeney M, Marder SR, Zhan X. *Adv Mater*, 2010, 22: 3876–3892
- 3 You J, Dou L, Yoshimura K, Kato T, Ohya K, Moriarty T, Emery K, Chen CC, Gao J, Li G, Yang Y. *Nat Commun*, 2013, 4: 1446
- 4 Mishra A, Bäuerle P. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2020–2067
- 5 Rand BP, Genoe J, Heremans P, Poortmans J. *Prog Photovolt: Res Appl*, 2007, 15: 659–676
- 6 Armin A, Kassal I, Shaw PE, Hambsch M, Stolterfoht M, Lyons DM, Li J, Shi Z, Burn PL, Meredith P. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 11465–11472
- 7 Rand BP, Burk DP, Forrest SR. *Phys Rev B*, 2007, 75: 115327
- 8 Scharber MC, Sariciftci NS. *Prog Polym Sci*, 2013, 38: 1929–1940
- 9 Rapolles-Sanchis T, Raga SR, Guerrero A, Welker M, Turbiez M, Bisquert J, Garcia-Belmonte G. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 8719–8726
- 10 Heremans P, Cheyons D, Rand BP. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1740–1747
- 11 Reese MO, Nardes AM, Rupert BL, Larsen RE, Olson DC, Lloyd MT, Shaheen SE, Ginley DS, Rumbles G, Kopidakis N. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3476–3483
- 12 Fu Y, Wang F, Zhang Y, Fang X, Lai W, Huang W. *Acta Chim Sinica*, 2014, 72: 158–170
- 13 Ahmed E, Ren G, Kim FS, Hollenbeck EC, Jenekhe SA. *Chem Mater*, 2011, 23: 4563–4577
- 14 Gupta A, Hangarge RV, Wang X, Alford B, Chellapan V, Jones LA, Rananaware A, Bilic A, Sonar P, Bhosale SV. *Dyes Pigments*, 2015, 120: 314–321
- 15 Schlenker CW, Thompson ME. *Chem Commun*, 2011, 47: 3702–3716
- 16 Newton MD, Sutin N. *Ann Rev Phys Chem*, 1984, 35: 437–480
- 17 Barbara PF, Meyer TJ, Ratner MA. *J Phys Chem*, 1996, 100: 13148–13168
- 18 Lemaire V, Steel M, Beljonne D, Brédas JL, Cornil J. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 6077–6086
- 19 Carlotto S. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 4808–4815
- 20 Hsu CP. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 509–518
- 21 杨永梅, 王新辉, 尹世伟. 中国科学: 化学, 2010, 40: 501–509
- 22 Grimme S. *WIREs Comput Mol Sci*, 2011, 1: 211–228
- 23 Liu H, Brémont É, Prlj A, Gonthier JF, Corminboeuf C. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2320–2324
- 24 Guan L, Wang WL, Shao R, Liu FY, Yin SW. *J Mol Model*, 2015, 21: 126
- 25 Zhan X, Facchetti A, Barlow S, Marks TJ, Ratner MA, Wasielewski MR, Marder SR. *Adv Mater*, 2011, 23: 268–284
- 26 Mishra A, Bäuerle P. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2020–2067
- 27 Nalwa HS. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Device*. San Diego, CA: Academic Press, 2001
- 28 Welch GC, Perez LA, Hoven CV, Zhang Y, Dang XD, Sharenko A, Toney MF, Kramer EJ, Nguyen TQ, Bazan GC. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12700–12709
- 29 Mei J, Graham KR, Stalder R, Reynolds JR. *Org Lett*, 2010, 12: 660–663
- 30 Lin LY, Chen YH, Huang ZY, Lin HW, Chou SH, Lin F, Chen CW, Liu YH, Wong KT. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15822–15825
- 31 Walker B, Liu J, Kim C, Welch GC, Park JK, Lin J, Zalar P, Proctor CM, Seo JH, Bazan GC, Nguyen TQ. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 952–962

Molecular design of the NDI derivatives electron acceptors and theoretical adjustment of the open-circuit voltage

Rong Shao, Wenliang Wang*, Xinbo Yang, Shiwei Yin

Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province; School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China

*Corresponding author (email: wllwang@snnu.edu.cn)

Abstract: Based on naphthalene diimide (NDI) unit, 6 electron acceptor molecules A_n ($n=1-6$) have been designed, and their geometric configurations, the characteristics of frontier molecular orbital and optical properties have been investigated by density functional theory. Furthermore, the donor-acceptor (D-A) interfaces are respectively simulated by combining the 6 acceptors with the selected three donors D_m ($m=1-3$). Then the degree of interface recombination is evaluated from the single molecule scale. The results provide an efficient way to adjust the recombination that is through strong H-bond interaction to change the distance and displacements of D-A interface by introducing N, O, S heteroatoms. The fine-tuning of D-A interfacial stacking, reducing interface recombination, can enhance the open-circuit voltage (V_{oc}). In addition, the proper calculated results of electronic coupling between HOMO of donors and LUMO of acceptors showing the donor and acceptor materials both with good planar combined can lead to serious recombination against high open-circuit voltage. While in organic solar cell, acceptor with good planar combined with non-planar donor materials, to form optical active layer, is an effective approach to obtain high V_{oc} . Considering ΔE_L , V_{if} , the planarity of donor and acceptor molecules and light absorption efficiency, D3-A5 combination is the most promising candidate of optical active layer materials in organic solar cell.

Keywords: naphthalene diimide, donor-acceptor interface, electronic coupling, the open-circuit voltage, the power conversion efficiency

doi: 10.1360/N032015-00215