



同濟大學

TONGJI UNIVERSITY

硕士学位论文

**P3HT-PCBM 共混型有机光电材料理化
性质的多尺度分析**

姓 名：刘满华

学 号：1020104069

所在院系：化学系

学科门类：工学

学科专业：应用化学

指导教师：黄民

二〇一三年一月



同濟大學
TONGJI UNIVERSITY

A dissertation submitted to

Tongji University in conformity with the requirements for

the degree of Master of Engineering

**Multi-scale Simulation of the Physical and
Chemical Properties of the Blends of
P3HT-PCBM Organic Optoelectronic Material**

Candidate: Liu Manhua
Student Number: 1020104069
School/Department: Chemistry Department
Discipline: Engineering
Major: Applied Chemistry
Supervisor: Huang Min

Jan, 2013

P3
HT
-
PC
BM
共混型有机光电材料理化性质的多尺度分析
刘满华
同济大学

学位论文版权使用授权书

本人完全了解同济大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：

2013 年 1 月 1 日

同济大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：

2013年1月1日

摘要

本文通过关联分子动力学、耗散粒子动力学、杂化蒙特卡洛、密度泛函理论等方法,对 P3HT-PCBM-残留溶剂共混物进行介观尺度相分离、微观尺度玻璃化温度等理化性质和量子尺度能量变化的计算模拟,探讨残留溶剂对有机太阳能电池共混物活性层的介观结构分布、玻璃化温度以及 P3HT、PCBM 得失电子过程能量变化。

通过 DFT 对 P3HT 单体、PCBM、氯苯和二氯苯的模型分子以及不同聚合度 P3HT 结构进行结构能量最小化。利用分子动力学方法分别计算分析了 PCBM、氯苯和二氯苯的溶解度参数,讨论了 PCBM 溶解度参数随温度、非晶分子个数、系综选择以及模拟时间的变化规律。根据溶解度参数不变原则并结合其它方法,确定了聚合度为 15 的 P3HT 作为 P3HT 聚合物的模型化合物。

分别计算了 P3HT-PCBM-氯仿、P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-二氯苯、P3HT-PCBM-硝基苯共混体系的斥力参数并通过从微观到介观的投影计算了各共混体系组分珠子间的距离、角度和作用强度等 DPD 模拟需要的参数。利用 DPD 方法,分别对上述共混体系进行了介观模拟,得到了不同共混体系的介观结构分布和密度分布。模拟结果显示,使用氯苯、硝基苯溶剂对 P3HT-PCBM 共混体系具有较好的分散度,但溶剂二氯苯、氯仿则使该结构出现不同程度的相分离。

在介观结构分布及其密度分布的基础上,借助于 HMC 方法实现了介观到微观的投影,利用 MD 方法计算了 P3HT、P3HT-PCBM、P3HT-PCBM-DCB、P3HT-PCBM-氯仿共混物体系的玻璃化温度以及溶剂存在时溶剂的扩散系数等理化性质。得到 P3HT 的玻璃化温度为 300K, P3HT-PCBM 共混物的玻璃化温度为 325K,与文献资料中实验值有较好的吻合性。根据 Einstein 法将扩散系数与均方位移 (MSD) 相关联,分别得到了残留溶剂氯仿和二氯苯在不同温度下的扩散系数。

采用 DFT,结合溶剂化能方法,计算了不含溶剂、溶剂氯仿、溶剂氯苯存在时 P3HT 作为 donor 和 PCBM 作为 acceptor 的能量值,并分析了不同状态下的 LUMO 和 HUMO 轨道能量。计算结果显示,不同状态下 LUMO 和 HUMO 的轨道能量发生变化,但溶剂的存在并不影响其轨道之间的能量差值(带隙),溶剂的存在有利于 P3HT 的电离过程以及 PCBM 与电子的结合过程,使 P3HT-PCBM 共混物中电子的得失更容易,从而对 P3HT-PCBM 有机太阳能电池效率产生影响。

关键词: P3HT/PCBM 共混物,多尺度模拟,介观结构分布,玻璃化温度, DFT

ABSTRACT

Multi-scale study of the effect of residual solvent on phase separation, glass transition temperature and energy change of the electron donor and acceptor of P3HT-PCBM-Residual solvent mixture system was performed by coupling molecular dynamics, dissipative particle dynamics, hybrid monte-carlo and density functional theory simulations together to simulate density distribution at meso-scale, specific volume calculation at atomic-scale and system total energy change at quantum-scale.

Structural optimization of P3HT monomer, PCBM, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene, chloroform, P3HT with different degree of polymerization were performed using DFT method. Molecular dynamics was used to calculate the solubility parameters of PCBM, chlorobenzene, 1,2-dichlorobenzene. Effects of temperature, number of molecules used, selection of the type of statistical ensemble and time duration of the simulation on the solubility parameter were discussed. Degree of polymerization of 15 was chosen for the full scale simulations.

Pair repulsion parameter of P3HT-PCBM-Chloroform, P3HT-PCBM-chlorobenzene, P3HT-PCBM- 1,2-chlorobenzene and P3HT-PCBM- nitrobenzene were calculated using molecular dynamics. Bond stretching, bending and nonbond interaction parameters were extracted from the mapped coarse grain particle trajectories from molecular dynamic simulation results. The density distribution from the DPD simulations indicated well dispersed phases when chlorobenzene or nitrobenzene was used. On the other hand, certain degree of phase separation at meso-scale can be observed when chloroform or 1,2-dichlorobenzene was used.

The results of DPD simulation was coupled to the micro-level by mapping density data using HMC. Glass transition temperature of P3HT, P3HT-PCBM binary mixture, P3HT-PCBM-1,2-dichlorobenzene ternary mixture and P3HT-PCBM-chloroform ternary mixture were calculated using molecular dynamics. The glass temperature of P3HT and P3HT-PCBM binary mixture was found to be at about 300K and 325K respectively, which agrees well with the literature data. Self-diffusion coefficient of residual solvent chloroform and 1,2-dichlorobenzene at different temperature were obtained by correlate diffusion coefficient with mean square displacement according to Einstein method.

Using DFT coupled with solvation energy calculation, the energy of P3HT as

donor and PCBM as acceptor under the condition of no solvent, with chloroform and with chlorobenzene were calculated together with their LUMO and HOMO data. The results indicated that, while the existence of the solvent do lower the LUMO and HOMO, their band gap remain unchanged. The residual solvent will cause donor P3HT and acceptor PCBM more stable, influence the efficiency of the organic solar cell.

Key Words: P3HT/PCBM blends, multi-scale modeling and simulation, mesoscopic structures distribution, glass transition temperature, density functional theory

目录

第一章 前言.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 太阳能电池简介.....	2
1.3 有机太阳能电池的工作原理.....	2
1.4 有机太阳能电池的研究进展.....	3
1.5 本文研究的方法、内容及意义.....	8
1.5.1 研究方法.....	8
1.5.2 本论文的研究内容及意义.....	9
第2章 介观模拟.....	11
2.1 计算原理.....	12
2.1.1 分子动力学方法.....	12
2.1.2 耗散粒子动力学.....	13
2.2 计算方法.....	15
2.2.1 溶解度参数的计算.....	15
2.2.2 斥力参数的计算.....	16
2.2.3 截断半径、珠子个数、微观与介观之间转换参数的计算.....	18
2.2.4 珠子之间的距离、角度及作用强度的计算.....	18
2.2.5 DPD 模拟得到介观分布结构及密度变化图.....	18
2.3 计算结果与讨论.....	18
2.3.1 分子模型化合物的建立.....	18
2.3.2 共混物体系斥力作用参数的计算.....	27
2.3.3 截断半径、珠子个数、微观与介观之间转换参数的计算.....	29
2.3.4 微观到介观的投影结果及相关参数计算.....	30
2.3.5 共混物体系的介观分布图.....	35
2.4 结论.....	40
第3章 微观尺度上的计算模拟.....	43
3.1 计算原理.....	43
3.1.1 蒙特卡洛方法原理.....	43
3.1.2 玻璃化温度的计算原理.....	47
3.1.3 扩散系数的计算原理.....	47
3.2 计算方法.....	48
3.3 计算结果与讨论.....	50
3.3.1 玻璃化温度的计算模拟.....	50
3.3.2 扩散系数的计算模拟.....	54

3.4 小结	56
第 4 章 量子尺度的计算模拟	58
4.1 计算原理	58
4.1.1 密度泛函理论	58
4.1.2 电离能及结合能计算原理	60
4.1.3 溶剂化能计算原理	61
4.2 计算方法	63
4.3 计算结果与讨论	64
4.3.1 氯仿对 P3HT 电离能的影响	64
4.3.2 氯仿对 PCBM 结合能的影响	65
4.3.3 氯苯对 PCBM 结合能的影响	66
4.4 小结	67
第 5 章 总结与展望	68
5.1 结论	68
5.2 展望	70
致谢	72
参考文献	73
附录	78
个人简历、在读期间发表的学术论文与研究成果	79

第1章 前言

1.1 研究背景

电子信息材料是现代信息产业最重要的基础支撑之一。从电子信息材料的功能属性和应用来分,电子信息材料可以分为微电子材料、光电材料与器件以及电子元器件3大类。电子信息产品和技术的不断发展和升级换代,要求作为信息载体的功能材料能满足信息的高输入/输出速度、满足信息储存的高密度和对信息的多个并行处理^[1]。有机光电材料是有机功能材料中具有光电功能活性的材料,它们所具有的特点已使其成为无机材料不可替代的新材料,具有易加工、光电响应快的特性,有可能在分子尺寸实现对电子运动的控制,并制成分子器件,因此又被称为分子材料,不仅有可能突破现有无机材料集成电路集成度,而且有助于阐明和模拟生物体系中信息处理过程^[2]。

自80年代以来,有机光电材料领域的研究就非常活跃,世界各国竞相投入,新发现层出不穷。有机光电材料包括有机半导体,有机金属(超导体,有机光敏电阻),光电材料,抗蚀剂材料,液晶材料,有机非线性光材料等。其中有机光敏电阻、液晶和抗蚀剂已经成功应用于电子摄影技术中的光感受器,显示设备和半导体中的平板加工,而光电材料在传感器、塑料电池、太阳能电池、场效应晶体管、光数据存储、有机电致发光设备、转换设备、倍频器等设备中的应用也在研发中。有机材料区别于无机材料的是有机分子的设计可在分子水平^[3]上实现并应用以薄膜形式,成膜方式主要包括旋转涂布、真空蒸汽沉积、电化学沉积、单层自组织等。

共轭有机材料因其高的电致发光效率和半导体性质常应用于各种发光设备的制备,其发射光可通过分子设计进行调整^[4]。其中小的有机分子在设备操作过程中容易再结晶而造成设备稳定性差,因而共轭聚合物的应用更为广泛。共轭聚合物不但耐用,而且机械性能好,易加工,代表性的生色团(chromophores)聚合物有苯乙烯撑(phenylenevinylene),噻吩(thiophene),苯乙烯胺(styrylamine),咔唑(carbazole),喹啉(quinoline),唑(oxadiazole),萘(naphthalene),二苯基(diphenylanthracene)和芴(flourene)^[5-7]。

大多数共轭结构材料如聚乙炔、聚对苯撑、聚对苯撑乙烯、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等都是既难溶又难熔,加工使用有难度,解决方法是采用可溶性预聚物成型后再形成共轭结构的途径。其中应用最多的是聚对苯撑乙烯(PPV)及其衍生物BEH-PPV、MEH-PPV。有机光电材料的主要应用领域有:光电显示领域(液晶材料、电致发光材料、闪烁体材料);光通信领域(有机非线性光学材料、有

机光导纤维材料); 信息存储领域(光致变色材料); 微电子领域(光刻胶)以及其它应用领域。

P3HT (poly(3-hexylthiophene)) 是一种 3-己基噻吩的聚合物, 为电子供体材料, 具有较高的空穴迁移率, 较好的环境稳定性和成膜性, 及较低的禁带宽度, 主要用于有机薄膜晶体管和有机太阳能电池等光电器件中。PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) 是一种富勒烯衍生物, 为电子受体材料, 由于具有很好的溶解性、很高的电子迁移率而常用于有机太阳能电池的电子受体标准物。

本文主要以 P3HT/PCBM 有机光电材料共混物为活性层的有机太阳能电池作为载体, 借助 Material Studio 软件, 利用计算模拟的多尺度分析方法, 来探索 P3HT/PCBM 共混物的介观相分离、微观玻璃化转化温度等理化性质以及不同残留溶剂对 P3HT 电离能和 PCBM 电子结合能的影响, 从而进一步讨论聚合物太阳能电池效率的改善机理和影响因素。

1.2 太阳能电池简介

太阳能电池是通过光电效应或者光化学效应直接把光能转化成电能的装置。以光电效应工作的薄膜式太阳能电池为主流, 而以光化学效应工作的湿式太阳能电池则还处于萌芽阶段。光电效应太阳能电池的工作原理是太阳光照在半导体 p-n 结上, 形成新的空穴-电子对, 在 p-n 结电场的作用下, 空穴由 p 区流向 n 区, 电子由 n 区流向 p 区, 接通电路后就形成电流。

太阳能电池是一种由于光生伏特效应而将太阳光能直接转化为电能的器件, 是一个半导体光电二极管, 当太阳光照到光电二极管上时, 光电二极管就会把太阳的光能变成电能, 产生电流。当许多个电池串联或并联起来就可以成为有比较大的输出功率的太阳能电池方阵。

目前, 用于太阳能电池制造的比较活跃的材料主要是一些无机材料, 比如硅、砷化镓、碲化镉、镉铟硒(独联体)等。而共轭聚合物和共轭分子具有轻便、能够通过化学剪裁改变像带隙等特性的优势, 这种新的材料由于其具有提供对环境安全的、质轻的电子产品的潜能而受到重视。根据所用材料的不同, 太阳能电池可分为: 硅太阳能电池、多元化合物薄膜太阳能电池、聚合物多层修饰电极型太阳能电池、纳米晶太阳能电池、有机太阳能电池, 其中硅太阳能电池是目前发展最成熟的, 在应用中居主导地位, 而有机太阳能电池是最具有应用潜能的。

1.3 有机太阳能电池的工作原理

有机太阳能电池的发展经历了染料敏化太阳能电池、双层太阳能电池和大容量异质结太阳能电池三个阶段，目前，大容量异质结是使用最广泛的光敏化层。一般地，对一个成功的有机光伏电池来说，为了得到一个较高的太阳能转换成电能的转化率，四个重要的过程必须被优化：光吸收；相反电荷的电荷转移和分离；电荷运输；电荷收集。

一个高效的光子收集，对光敏感的有机层的吸收光谱应该和太阳光的发射光谱相匹配而且这个有机层应该足够的厚来吸收所有的附带光。通过降低有机材料的带隙能够得到与太阳光发射光谱更好重叠的吸收光谱，但是这最终将会增加开路电压的负担。增加对光敏感有机层的厚度对光吸收有利，但增加了电荷运输的负担。

在光伏设备中，电荷产生是太阳能转化为电能的关键步骤之一。在大多数的有机太阳能电池里，电荷通过光生电子的转移而产生。在这个反应中，通过吸收光子的额外注入的能量的帮助，一个电子从 p 型半导体即电子供体转移到 n 型半导体即电子受体。在光生电子的转移反应中，第一步是供体或受体的激发，随后是含有供体的自由基阳离子和受体的自由基阴离子的电荷分离状态的产生。



其中，D 代表电子供体，A 代表电子受体。

对一个高效的电荷产生来说，激发后的电荷分离状态是热力学上和动力学上最稳定有利的途径很重要。因此，吸收光子的能量被用于电荷分离状态的产生而不是通过像荧光或无辐射衰变等竞争过程损耗掉很重要。此外，电荷分离状态是稳定的以至于激发电荷能够迁移到电极上也是重要的。所以后面的电子转移应该尽可能的慢。

有机聚合物太阳能电池由于具备提供对环境安全、柔韧、质轻、价廉、高效的太阳能电池的潜能，所以在过去的几年里吸引了众多的关注。特别是，含有一系列共轭聚合物供体和富勒烯衍生物 (methanofullerene) 受体的体相异质结太阳能电池被看做是最有前景的方法。

1.4 有机太阳能电池的研究进展

对有机聚合物大容量异质结太阳能电池来说，关于真正具有吸引力的功率转换效率取得的一个突破是在模拟 AM1.5 照明下功率转换效率超过 2.5%，这个突破是以 MDMO-PPV 作为供体和 PCBM 作为受体来实现的^[8]。跟 MDMO-PPV 相比具有较高的电荷载体移动性和较少的带隙的 P3HT 已经被考虑和 PCBM 组合在一起应用在太阳能电池中，且 P3HT/PCBM 共混物的确提供了较好的性能。通过产品后处理能够获得较高的效率，具有超过 75% 外部量子效率和 3.85% 的功率

转换效率的 P3HT/PCBM 光伏器件已经被实现^[9]。

Van Duren, J. K. J.等^[10]通过 AFM、TEM、TOF-SIMS 等测试手段表明, 在 MDMO-PPV:PCBM 混合物中, 当 PCBM 达到 50%时, 开始出现相分离, 纳米尺度的相分离出现在 67%时。当相分离网络形成时, 光电流和填充因子急剧增加, 电子特性显示的功率转化效率也急剧增加。相分离提高了电子输送能力, 降低了双分子电荷的重组。

Mihailetchi, V. D.等^[11]研究 OCC-PPV:PCBM 大容量异质结太阳能电池性能对组分的依赖, 结果表明, 电子迁移性随着 PCBM 质量比的增加而逐渐增加, 直到达到 80%为最大值; 而 PPV 相中空穴迁移性出现同样的行为, 直到 67%最值。用实验的电子和空穴移动性来研究该电池中的光电流产生, 相关的数据计算显示, PCBM 超过 80%时, 光吸收下降导致设备性能损失; 80%-67%,空穴电子对分离效率的下降导致功率转换效率的下降; 低于 80%时, 空穴电子对产生率下降和空穴输送的下降导致设备性能下降。

於黄忠等^[12]以P3HT为电子给体材(D), PCBM为电子受体材料(A), 1,2-二氯苯为溶剂, 活性层膜厚大约为100nm, 器件结构为ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/LiF/Al, 制成了不同比例的共混体系太阳能电池并分析了不同比例的给体与受体材料对器件性能影响。结果显示当给体与受体材料质量比例为1:1时, 光电池在100 mW/cm²强度光照下, 其开路电压V_{oc}为0.59 V, 短路电流密度J_{sc}为5.71 mA/cm², 填充因子FF为55.7%, 能量转换效率η为1.88%, 为最好的太阳能电池性能。

质轻价廉、安全环保的聚合物太阳能电池能够大批量生产、具有高的能量转换效率的前景带动了科研机构极大的兴趣, 在过去的几年间, 人们对聚合物/富勒烯大容量异质结太阳能电池的认识有了很大的提高, 尤其是以 P3HT-PCBM 为活性层的有机太阳能电池。其中, 对关键的物质参数如形貌、能量水平、电荷迁移和电极材料等已经有了广泛的理解, 并正在对共混物活性层中相分离的程度和尺寸、开路电压的起源、电极材料的影响以及电子和孔穴中电荷载体移动强度提供了越来越多的资料。近年来, 低带隙共轭聚合物的合成, 设备制备条件的优化(热退火处理的应用、溶剂退火、添加化学试剂、调整组分的体积分数、控制溶剂蒸发速度等)使大容量异质结太阳能电池效率得到了显著的提高。

Bertho, Sabine 等^[13]研究温度对大容量异质结聚合物富勒烯太阳能电池形态和光伏稳定性的影响, 主要通过温度升高时的电流电压特性, TEM 和光学图谱等测试手段研究了 MDMO-PPV:PCBM、P3HT:PCBM 和 High Tg PPV 的形态、光伏特性, 表明退火处理可以导致明显的动力学下降和形态变化, 从而说明其潜在的理化机制发生了改变, 并说明在聚合物富勒烯太阳能电池中, 相互穿插的受

体供体材料的微观形态可以通过退火或溶剂的选择等制备条件得到优化,但是这些形态在长期操作中并不能保持稳定。

Chiu, Mao - Yuan等^[14]应用GISAXS 和 GIWAXD方法研究各种温度下去火后P3HT/PCBM活性层的形态,从而得到PCBM团簇和P3HT晶体尺寸对能量转化效率的影响结果为对于活性层厚度为100nm时,PCBM团簇的 R_g 要大于20nm,P3HT晶体的 D_{100} 值大于16nm.

Karagiannidis, P.G等^[15]的实验表明旋涂之后慢速的干燥过程可以促进相分离和结晶,而样品140°C的热退火引起聚合物的进一步结晶和P3HT:PCBM组分的分层并导致P3HT在膜表层的积聚和PCBM在膜底层的分离。

Wei-Ru Wu等^[16]应用同步高分辨率的GISAXS和GIWAXS来捕捉原位热去火过程中薄膜中PCBM聚集和P3HT结晶的动力学,成功观察到PCBM团簇从7-18nm的长大和P3HT晶体从7-12nm的长大相伴发生在150°C下去火100s之内。用阿夫拉米指数进行分析,PCBM聚集有2倍高的阿夫拉米速率常数,这种相互限制生长导致PCBM和P3HT的尺寸均在20nm以下。

Chen Fang-Chung 等^[17]通过 UV-VIS 图谱、GIXRD、CLSM、CAFM 等手段研究了不同 PCBM 含量的膜的电子特性、聚合物的分子有序性和结晶过程。研究结果显示 PCBM 分子在 P3HT 基质中分布开始时不均匀,在溶剂退火过程中变成均质,从而改善设备效率。

Chen Dian 等^[18]通过 P3HT 和 PCBM 来研究典型 OPV 活性层的相互扩散和相分离行为,应用 TEM、GISAXS、RSOXS、SANS 等技术用来帮助说明这个问题。结果表明非晶 P3HT 和 PCBM 显示出高度的互溶,150°C退火后,几秒之内,PCBM 能够通过 P3HT 非晶域渗透到 P3HT 层中并形成大容量异质结结构。这表明一相为有序的 P3HT 区域,另一相为非晶 P3HT 和 PCBM 的混合物。

Chen Dian 等^[19]通过小角度中子散射(SANS)和高分辨率电子透镜(HRTEM)表明在 150°C退火几秒内形成具有 10nm 左右长的双连续网络结构并在之后的退火中保持不变。动态二次离子质谱(DSIMS)表明阴极的存在强烈影响 PCBM 的界面分离,且退火中 PCBM 渗透到 PEDOT-PSS 层。掠入射 X 射线衍射(GIXD)表明 P3HT 具有晶粒大小的取向晶粒形成和电子图谱是一致的。Nearedge X 射线吸收精细结构(NEXAFS)表明热退火过程中,AI 和活性层界面处的形态立刻会重新取向。P3HT\PCBM 互溶性很大且 PCBM 扩散到 P3HT 晶体区域内但却不改变晶体的形态。

Parnell, Andrew J.等^[20]用 SAXS 手段测得两个混合组分中有明显的纳米尺寸相分离。热退火导致分离程度的下降(由 SAXS 不变量的下降定量),而分离长度范围保持 25nm 不变。一般认为 SAXS 不变量的下降是由于 PCBM 扩散到非晶

P3HT 中,这也可由 PL 和 PL 寿命的下降说明。结果表明对于 P3HT/PCBM 混合物,其中包括 P3HT 晶体区、PCBM 晶体区和非晶 P3HT/PCBM 的混合相。退火后,PCBM 扩散到非晶 P3HT 中,而对 P3HT 和 PCBM 的结晶改变很小。由 WAXS 测量可得,退火前后结晶水平保持不变,这是由于样品干燥的速度慢,即溶剂退火。

Tsoi, Wing C.等^[21]研究的是半结晶规整的P3HT (RR-P3HT) 和非晶态P3HT (RRa-P3HT) 与PCBM的混合物薄膜。紫外线和角分辨X射线光电子能谱技术和吸收、光致发光、光学显微镜被用来测量这些薄膜的电子能量水平、垂直的化学成分和光学性质。结果发现有序的P3HT链提升了P3HT薄膜的最高占有轨道 (HOMO) 的能量水平且有序P3HT链在RR-P3HT: PCBM薄膜中的薄膜-空气接触面上优先发生。这导致P3HT和PCBM分子之间垂直的相分离,这对传统的P3HT: PCBM太阳能电池是不想要的。

Baek, Woon-Hyuk等^[22]研究了P3HT:PCBM在氯苯溶剂中的不同浓度所对应的活性层的结晶、链间相互作用和相分离性质,结果表明较慢的溶剂蒸发和较低的P3HT:PCBM浓度时具有较好的结晶、较强的链间作用和较有序的P3HT相分离,无论是热处理之后还是没有热处理。

Ruderer, Matthiasa 等^[23]应用 AFM、XRR、GISAXS、GIWAXS 等手段研究了 P3HT:PCBM 活性层中不同溶剂对形态和性能的影响,结果表明旋涂和去火过程中发生的垂直和水平方向上的相分离取决于使用的溶剂,研究的四种溶剂包括三氯甲烷 (CF)、甲苯 (toluene)、氯苯 (CB) 和二甲苯 (xylene), 其沸点分别为 61 °C, 111 °C, 131 °C and 140 °C。

Lee, Jea Uk 等^[24]发现基于 P3HT 和 PCBM 的嵌段共聚物(P3HT-b-C60)通过两个可控的聚合步骤而合成并被用作 P3HT/PCBM 共混物的增溶剂,少量的 P3HT-b-C60 的添加不仅引起 P3HT/PCBM 共混物相尺寸的下降而且长时间热退火处理之后可以抑制宏观相分离,这是由于嵌段共聚物在 P3HT 和 PCBM 相之间的界面上可以优先定位。退火时间引起的形貌改变是与太阳能电池的功率转换效率的改变密切相关的: P3HT/PCBM 的功率转换效率随着退火时间的增加极大地下降,然而 P3HT-b-C60 的添加可以明显的降低长时间退火引起的功率转换效率的下降。

Li, Hung-Chang等^[25]用纳米压痕技术来表征P3HT:PCBM混合物膜的杨氏模量和硬度,并将其机械性质和设备功率转换效率相关联,结果表明混合物膜的形态由膜的干燥速率、混合比例、去火温度和去火时间等控制,优化条件下(混合比例为1:1,膜的干燥速度为慢速,去火时间和温度为10min, 110°C)得到的高功率的活性层却拥有最低值的机械性质 (E=20.73 GPa, H=649 MPa), 这表明混

合物膜最有利的纳米尺度相分离也可由纳米尺度的机械性质来表征。

Wen Yin 等^[26]应用原子力显微镜 (atomic force microscopy(AFM)), 椭圆测量术 (ellipsometry), 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy(TEM)), X 射线散射 (X-ray scattering), X 射线反射 (X-ray reflectivity) 这些研究形态和设备效率的实验手段研究了 P3HT/PCBM 有机光伏形态的新模型。研究结果显示, 对于 10%、15%、20%PCBM, 其形态为 P3HT 晶体溶于非晶 P3HT/PCBM 基质的均质结构; 对于 50%体积分数的 PCBM, 形态为 P3HT 晶体与 PCBM 晶体 (river)、和均质的非晶 P3HT/PCBM 混合物 (stream) 的复杂结构。前者表现为 150°C 下退火 6h 后开始出现相分离, 但短时间内又互溶, 说明其互溶极限是 20%; 后者显示界面粗糙, 可能是 PCBM 晶体生长的结果。

随着实验方法研究的成熟, 越来越多的研究人员认识到实验研究的局限性, 开始应用理论计算的方法来对 P3HT-PCBM 有机太阳能电池进行相关性质的探索。该方面的研究还处在初步阶段, 且主要集中于通过介观模拟观察 P3HT-PCBM 共混物的活性层方面。

Liao, Hsueh-Chung 等^[27]从掠入射小角度 X 射线散射(GISAXS)和掠入射 X 射线衍射(GIXRD)两个方面运用改进的小角度 X 射线散射模型和分析方法来研究太阳能电池中 P3HT/PCBM 活性层的各种结构。根据不同的去火过程可得 PCBM 结构的不同长度尺寸, 进而剪裁光伏活性层的纳米结构, 故本实验的定量结构表征包括: (1) PCBM 团簇的平均尺寸、体积分数、尺寸分布 (2) P3HT/PCBM 之间特有的表面积 (3) 局部的团簇凝聚 (4) P3HT 相中 PCBM 分子网络的相关长度, 从而得到这些参数对设备性能的影响。结果发现, P3HT 自组织成晶体促进了空穴的传递, PCBM 团簇的积聚增长增加了电子的传递, 两者都改进了设备的性能, P3HT/PCBM 纳米相分离区域建立起便于载流子向电极高效传递的一种相互渗透网络。

Huang, David M等^[28]得到P3HT以及P3HT/C60共混物的粗粒化计算模拟模型而且验证了该模型经过一定范围的热动力学条件后精确地描述了除了粗粒化模型参数化外这些物质的结构并用该粗粒化模型来研究了大容量异质结体系 P3HT/C60大容量异质结体系微观结构的动力学进化。

Lee, Cheng-Kuang 等^[29]形成了一套多尺度分子模拟框架, 包括粗粒化分子模拟、反投影和形态评估体系来, 调查由 P3HT 和 PCBM 形成的大容量异质结共混物膜的纳米尺度形貌。热退火之后的粗粒化模拟可以得到稳定的相分离的有非晶 P3HT 结构的共混物膜, 通过反投影方法, 可以提取出原子细节——显示出噻吩环之间有较强的 π - π 相互作用。为了 P3HT: PCBM 共混物的形貌, 一个空间离散体系形成, 应用该体系可以估计不同 P3HT: PCBM 质量比下共混物的平均

区域尺寸、比表面积和渗透率。通过这些模拟得到的平均区域尺寸与实验报道的结果具有很好的一致性。况且，我们的模拟显示具有质量比接近 1:1 的共混物膜将有最大的比表面积和最均衡的载流子迁移，无论是 P3HT 相和 PCBM 相，与 1:1 质量比是 P3HT:PCBM 共混物的最优形式的实验结果相一致。因此，该处提出的多尺度分子模拟框架可以被用来调查有机光伏电池其它光敏层的形貌。

目前，以 P3HT-PCBM 为活性层的有机太阳能电池最高能量转化效率为 10%，达到了商业化生产的水平^[30]，但大部分的机构或研究人员采用同样的光电材料、同样的物质比，制备出同样结构的太阳能电池，其电池效率远低于该数值，这充分说明在 P3HT-PCBM 有机太阳能的制备过程中，溶剂蒸发、退火处理等操作过程至关重要。考虑到制备过程中产生的残留溶剂的影响以及实验手段研究该课题的困难，我们决定采用计算模拟的方法，以实验结果为参考，从介观相分离、微观理化性质以及量子能量变化三个方面对残留溶剂的影响进行多尺度分析。

1.5 本文研究的方法、内容及意义

1.5.1 研究方法

采用不同于实验测试和理论估算的第三种方法，即计算模拟的方法来探讨不同残留溶剂对 P3HT-PCBM 有机太阳能电池的影响。计算模拟的优点在于：首先，聚合物的纯度、聚合度和规整度都可以得到很好的控制，可以容易地得到自己想要的模型；其次，计算过程主要由电脑完成，不会受外界条件或操作过程的影响，一旦模型建立成功，就不会有太大的改变。

由于计算参数的多样化和计算模拟存在不稳定性问题，所以本论文一方面将计算结果与实验数值相对照，另一方面采用包含了介观、微观和量子的多尺度模拟方法^[31]。有效的多尺度关联方法可以用来分析从介观到微观的问题，大尺度计算为小尺度计算的界面提供边界条件，从而使内部的相应描述表达清楚；小尺度计算所得的物理量通过一定的方法向大尺度等效，从而可以准确了解系统整体的物理化学性质，因此建立多尺度计算方法以实现不同尺度间的有效关联是十分有意义的。本文通过建立一条介观-微观-量子之间的有效关联多尺度模拟方法，将不同时间和空间尺度内研究对象的物理化学性质分别用不同的计算方法求解，从而全面了解物质整体的理化特征。

介观动力学方法^[32] (Mesoscale Dynamics, Mesodyn) 和耗散粒子动力学^[33-37] (Dissipative Particles Dynamics, DPD) 是介观尺度常用的方法。Mesodyn 方法^[38] 是基于密度泛函均匀场理论的一种介观模拟方法，其基本思想是：非均相体系的

自由能 F 是区域密度函数 ρ 的函数,而所有的热力学函数可以从自由能得出,从而研究体系的各种性质。该方法可用来模拟具有较大空间尺度的体系,能够达到90nm,时间跨度也可以从毫秒到秒级,从而预测体系随时间的演变过程^[39]。DPD方法的基本思想就是用一个“珠子”代替分子中的部分基团或者流体中的一团物质,而珠子自由运动速度和位置符合牛顿运动方程,体系的微观性质即原子模拟所关注的对象的贡献可通过积分求和得到。因此,它能够在更长的时间尺度和更大的空间尺度上对复杂体系进行模拟,同时在粗粒化过程中系统内在的性质却没有改变。

微观尺度的计算模拟使用范围较广的方法为分子力学(Molecular Mechanics, MM)^[40]和分子动力学(Molecular Dynamics Simulation, MD)^[41],从而可以较准确的模拟微观尺度中原子和分子的行为。分子力学是一系列方程的组合,用来描述原子的键长、键角、扭矩和范德华力及静电力随时间变化的特征,可以利用分子势能随原子位置的变化有极小值的性质,来确定大分子的结构。分子动力学方法是通过采用各种经验力场和势函数,建立与温度和时间有关的牛顿运动方程,通过求解运动方程得到一定条件下体系的结构随时间的演化关系,进而计算其统计热力学特性并得到体系各种性质的计算方法。

量子力学常用的计算方法^[42]有严格计算的从头算法和半经验计算的全略微分重叠和半经验重叠等方法。其中,密度泛函理论(Density Function Theory, DFT)^[43]是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法^[44],将体系的能量分成动能、电子-核子吸引能、库仑排斥能和交换-相关能几部分进行计算。其中交换相关能可以分为交换泛函和相关泛函两个独立部分,分别对应于相同自旋和混合自旋相互作用。DFT方法就是将交换泛函和相关泛函联合起来进行计算,该方法耗时少,与从头算法相比,能够对较大分子体系进行研究。

1.5.2 本论文的研究内容及意义

有机太阳能电池的性能主要取决于共混物活性层的形态,而其形态分布又与各组分的配比、溶剂的使用、旋涂方式、蒸发条件以及各组分的稳定性密切相关。本论文是从理论计算的角度,通过P3HT-PCBM-残留溶剂共混物体系的介观-微观-量子多尺度模拟,来了解共混物活性层的相分离情况与热稳定性问题以及不同残留溶剂对其产生的影响,从而为研究P3HT-PCBM共混物活性层形态与稳定性的各种实验现象提供理论参考,并可以对其它诸如PPV及其衍生物-PCBM共混物的相分离情况与热稳定性问题进行预测分析。

本论文主要是对以P3HT-PCBM为主要成分的太阳能电池活性层进行多尺度模拟,从而分析残留溶剂对该太阳能电池效率的影响。首先,采用DPD法对P3HT-PCBM及不同残留溶剂存在时的共混体系进行介观模拟并分析不同残留溶

剂对相分离的影响,其中采用内聚能法和溶解度参数法计算聚合物分子间的相互作用参数,并根据Flory-Huggins理论得到计算粒子的斥力参数,通过微观到介观的粗粒化投影模型得到珠子间的键长、键角以及相互作用强度等参数。接着,在DPD得到的介观结构的基础上,根据浓度(密度分布、介观结构分布)分布曲线,采用杂化Monte Carlo法,选取局部区域进行MD模拟。然后,根据模拟结果进行玻璃化温度等理化性质的计算并分析残留溶剂对微观理化性质的影响。最后,通过计算不同溶剂存在时的溶剂化能、P3HT电离能、PCBM电子结合能等物理量,进一步从量子力学角度探讨不同溶剂对P3HT给出电子以及PCBM接受电子过程的影响。

该多尺度模拟方法采用DPD进行介观模拟,采用MD进行微观模拟,通过杂化蒙特卡洛建立介观-微观尺度间有效关联,将不同时间和空间尺度对象的物化特性分别用不同的计算方法求解,全面的研究不同残留溶剂对P3HT-PCBM太阳能电池效率的影响,从而进一步了解其相分离情况和玻璃化温度等理化性质,为改进太阳能电池效率提高理论依据,同时优化模拟参数并得到相应的模拟模型,为进一步探索奠定基础。

第2章 介观模拟

只有合理的分子模型以及基于合理模型的模拟计算结果才能正确反映实物的微观信息^[45]，因此，在进行相关的模拟计算之前构建正确的物质模型是至关重要的。选择模型化合物代替体系中的实际物质的目的^[46]，一是为了简化物质结构和性质，选择与体系性质无关的因素；二是为了满足模拟计算必须给出明确物质结构的要求。

该论文研究的是应用比较广泛、电池转换效率较高的、以 P3HT/PCBM 为活性层的有机聚合物太阳能电池，研究体系主要包括三种有机物分子：P3HT、PCBM 和溶剂分子（氯仿、氯苯、二氯苯和硝基苯）。其中 PCBM 和溶剂分子均为单分子有机物，可以直接作为论文中介观、微观以及量子计算的模型化合物，但 P3HT 是聚合度通常在 200-500（相对分子质量在 30000-80000）范围内的高分子聚合物，直接应用于计算中，一方面分子太大，严重影响计算的速度，另一方面这样大的分子无论是模型的建立还是对计算结果的分析都比较困难，所以要选择合理的聚合度，对分子作出一定的简化，作为本次模拟计算的模型化合物。

为了对 P3HT 作出合理的简化，采用的是溶解度参数不变原则，即高分子聚合物的溶解度参数会随着聚合度的增大而减小，当聚合度增加到一定数值时，溶解度参数不再有明显的变化，这时就认为该聚合度的聚合物可以作为计算中的模型化合物。

为了对建立的 PCBM 和溶剂分子有一个客观的认识，也为了之后斥力参数计算的需要，在对 P3HT 进行溶解度参数和内聚能密度分析之前，需要对 PCBM、氯仿、氯苯和二氯苯的溶解度参数和内聚能密度进行计算模拟与分析。

本节首先通过分子动力学方法计算分析 P3HT、PCBM 以及常用残留溶剂氯仿、氯苯和二氯苯的溶解度参数并确定了各物质的模型化合物。然后，通过内聚能法和溶解度参数法计算 P3HT-PCBM-二氯苯共混体系的 Flory-Huggins 相互作用参数，并通过溶解度参数法计算 P3HT-PCBM-氯仿、P3HT-PCBM-氯苯和 P3HT-PCBM-硝基苯共混体系的 Flory-Huggins 相互作用参数并根据相关计算公式得到 DPD 模拟需要的斥力参数、珠子个数、截断半径等参数。接着，通过微观到介观的投影计算 P3HT 分子内珠子之间的距离、角度以及作用强度，同时计算各组分子间的距离、角度以及作用强度。最后，在上述参数的基础上，分别进行 P3HT-PCBM 共混体系、P3HT-PCBM-氯仿共混体系、P3HT-PCBM-氯苯共混体系、P3HT-PCBM-二氯苯共混体系和 P3HT-PCBM-硝基苯共混体系的介观模拟，从而得到了各共混体系的介观分布图及其密度分布。

2.1 计算原理

2.1.1 分子动力学方法

分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 模拟是根据牛顿力学基本原理, 通过求解运动方程得到所有原子的运动轨迹, 进而基于轨迹计算得到所需的各种性质。

采用分子动力学进行计算时, 需要对一组分子的运动微分方程数值求解^[47-48]。以一维谐振子为例, 根据经典力学, 其哈密顿 (Hamilton) 方程是对时间的一阶微分方程

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx \quad (2.1)$$

给定初始条件 $x(0), p(0)$ 后, 可以通过前一刻的位置、动量值确定下一时刻的位置、动量值。

取差分计算的时间步长为 h , 采用一阶微分形式的向前差商表示, 它是直接运用展开到 h 的一阶泰勒展开式

$$f(t+h) = f(t) + h \frac{df}{dt} + o(h^2) \quad (2.2)$$

即得到

$$\frac{df}{dt} \approx \frac{f(t+h) - f(t)}{h} \quad (2.3)$$

因此式 (2.2) 的微分方程可以被改写成差分形式

$$\frac{dx}{dt} = \frac{x(t+h) - x(t)}{h} = \frac{p(t)}{m} \quad (2.4)$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p(t+h) - p(t)}{h} = -kx(t) \quad (2.5)$$

将上面两个公式整理后, 得到微分方程经典的欧拉算法

$$x(t+h) = x(t) + \frac{hp(t)}{m} \quad (2.6)$$

$$p(t+h) = p(t) - hkx(t) \quad (2.7)$$

分子动力学模拟方法常用于研究大块物质在给定密度下的性质, 而实际计算模拟不可能在几乎是无穷大的系统中进行^[49]。引入一个分子动力学原胞的体积元, 以维持一个恒定的密度。为了计算方便, 对于气体和液体, 取一个立方形的体积为分子动力学原胞。设分子动力学原胞的线度为 L , 则体积为 L^3 。由于引进这样的立方原胞, 将产生 6 个不希望出现的表面。模拟中碰撞这些表面的粒子应当被反射到原胞内部, 特别是对粒子数目很少的系统。而这些表面的存在对系统的任何一种性质都会有重大影响。

为了将分子动力学原胞有限立方体内模拟扩展到真实大系统的模拟,通常采用周期性边界条件。周期性边界条件的数学表达式^[50]:

$$A(\vec{x}) = A(\vec{x} + \vec{n}L), \quad \vec{n} = (n_1, n_2, n_3) \quad (2.8)$$

在考虑粒子间相互作用时,通常采用最小像力约定。最小像力约定是在由无穷重复的分子动力学基本原胞中,每一个粒子只同它所在的基本元胞内的另外 $n-1$ 个中的每个粒子或其邻近的影像粒子发生相互作用。

2.1.2 耗散粒子动力学

耗散粒子动力学(Dissipative Particle Dynamics, DPD)模拟方法是综合了分子动力学和宏观流体力学理论的一种新方法^[51-52],是一种粗粒化模型,其基本思想是用一个“珠子”代替分子中的部分基团或者流体中的一团物质,珠子之间用弹簧简谐振子连接,而珠子自由运动速度和位置符合牛顿运动方程,体系的微观性质即原子模拟所关注的对象的贡献可通过积分求和得到。该方法既反映了体系中物质间的微观相互作用,又体现了物质团簇的流体力学行为,可以表达聚合物体系大规模团簇之间的相互作用,是一种灵活高效的应用于复杂流体体系的动力学模拟方法。

DPD模拟方法最初是由Hoogerbrugge^[53]和Koelman^[54]提出的,该方法是分子动力学(MD)和晶格气体自动控制(lattice gas automata)的进一步发展,可以用来模拟复杂流体的动力学现象。1995年,Español等^[55]引入了非平衡统计力学中的扰动-耗散理论(Fluctuation-dissipation Theory),将粒子间的相互作用力归结为三种力,即守恒力、耗散力和随机力,其中守恒力描述了弹性球体间的排斥力;耗散力描述了运动珠子之间的粘滞阻力;随机力的引入是为了保持模拟体系温度的恒定。三种力的引入使DPD方法能够很好地在正则系综(NVT恒定)进行模拟计算,从此DPD方法广泛应用于聚合物、胶体等体系。1997年,Groot^[56]将DPD与Flory-Huggins理论联系起来,得到了DPD的模拟参数与Flory—Huggins理论中参数的关联关系,从而将分子模拟与介观模拟联系起来,自此之后,DPD方法被用于嵌段共聚物、表面活性剂、聚合物、胶体体系^[57-59]。

DPD方法直接在其运动方程中引进长程流体力学,从而能更真实地模拟相分离的动力学过程和其他依赖于长程相互作用的过程。这种方法是将粒子(Bead)作为模拟计算的基本单元,表示流体物质中的一个小区域,假设所有小于一个珠子半径的自由度被调整出去只保留珠子之间粗粒状的相互作用并假设其运动遵从牛顿定律。对珠子运动方程积分可以产生一条通过系统相空间轨迹线,由它可以计算得到所有热力学可观测量(如密度场、序参量、相关函数、拉伸张量等)从而研究体系的流体力学行为。

将DPD方法应用到聚合物模拟时,高分子聚合物被看作用连续的粒子组成的

蠕虫模型 (wormlike model)，由弹性弹簧相连的粒子链，链中可能包括多种粒子，如嵌段共聚物，链的分支和其他的复杂连接。在粗粒化的过程中体系的基本属性并没有丢失，代替流体滴的“粒子”之间通过Flory-Huggins参数所决定的对势发生相互作用，这个参数能用实验手段得到，也可以通过原子细节的模拟手段得到。该方法的核心是建立一种粗粒化模型，即用一个珠子代替分子中的一团原子或是流体中的一团物质。

在DPD模拟中，每个珠子受到的作用力包括：守恒力 (\mathbf{F}^C)、耗散力 (\mathbf{F}^D) 和随机力 (\mathbf{F}^R)，并在这三种力的共同作用下做牛顿运动

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i, \frac{dv_i}{dt} = f_i \quad (2.9)$$

$$f_i = \sum_{i \neq j} (F_{ij}^C + F_{ij}^D + F_{ij}^R) \quad (2.10)$$

其中 r_i 、 v_i 、 f_i 分别代表第 i 个粒子的位移、运动速度与它所受到的合外力。

守恒力是一种沿粒子中心作用的软排斥力 (soft repulsion):

$$F_{ij} = \begin{cases} a_{ij}(1 - r_{ij})\hat{r}_{ij}, & r_{ij} < R_C = 1 \\ 0, & r_{ij} \geq R_C = 1 \end{cases} \quad (2.11)$$

其中： a_{ij} 是粒子 i 和粒子 j 之间最大的排斥力， $r_{ij} = r_i - r_j$ ； $r_{ij} = \{r_{ij}\}$ ； $\hat{r}_{ij} = r_{ij} / |r_{ij}|$ 。

粒子间的斥力参数是与原子作用相关的作用参数，在以上方程，相互作用范围 R_C 是体系的基本长度，称为截断距离，计算公式如下

$$R_C = (\rho v)^{1/3} \quad (2.12)$$

其中 ρ 为无量纲的粒子密度， v 为代表聚合物分子的一个粒子的体积， R_C 作为长度单位。

耗散力和随机力分别被看作是热池和热浴，它们共同作用的结果是作为调温器，以保证系统的(角)动量守恒，对应于正则系综 (Canonical Ensemble) 的统计力学性质。它们之间必须满足一定的关系，可分别表示为：

$$F_{ij}^D = -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\hat{r}_{ij} \cdot v_{ij}) \hat{r}_{ij} \quad (2.13)$$

$$F_{ij}^R = \sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij} \Delta t^{1/2} \hat{r}_{ij} \quad (2.14)$$

其中： ω^D 和 ω^R 是与粒子间距离有关的权重函数； $v_{ij} = v_i - v_j$ ； ξ_{ij} 是一个随机涨落变量，满足如下条件：

$$\langle \xi_{ij} \rangle = 0, \langle \xi_{ij}^2 \rangle = 1 \quad (2.15)$$

ω^D 和 ω^R 中的一个可以任意选取，另一个则由它所决定。一个简单的选择是：

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = \begin{cases} (1-r)^2, & (r < R_c) \\ 0, & (r \geq R_c) \end{cases} \quad (2.16)$$

耗散力和随机力中的系数及温度之间存在以下关系：

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T \quad (2.17)$$

其中： σ 是随机力的标准差； γ 是粘滞系数； k_B 为玻尔兹曼因子； T 为体系的绝对温度。

DPD方法能够在更长的时间尺度和更大的空间尺度上对复杂体系进行模拟，同时在粗粒化过程中系统内在的性质却没有改变。与常规分子动力学和布朗动力学模拟相比，DPD模拟方法由于采用了Groot和Warren提出的“修正的”Velocity-Verlet方法和柔性相互作用势，而不是Lennard-Jones势，因此允许更大的时间步长^[60]，从而花费较少的计算机时间便可以得到满意的结果。

模拟首先需要设定长度，时间，和质量，质量和长度已经被特殊设定过了，即粒子质量设置为1，长度为截断半径1。与特殊设定单位时间1不同，设定在 $k_B T=1$ 的单位中进行研究，上述的设定使得相互作用势能自动的限定在 $k_B T$ 中而无需调节。在实际的模拟过程中，模拟中的物理量进行无因次。选择粒子的实际质量 m 和半径 R_c 分别作为体系的质量和长度单位，其他物理量可以通过与它们的组合项进行对比来实现无因次。例如，物理长度 r 、速率 v 和时间 t 可通过以下关系转换为模拟中的对比量：

$$r_{DPD} = r/R_c, v_{DPD} = v/\sqrt{k_B T/m}, t_{DPD} = t/\sqrt{mR_c/k_B T} \quad (2.18)$$

根据文献资料^[61-62]，对有关参数作出如下选择： $\sigma=3.67$ ， $\lambda=0.65$ ， $\Delta t=0.06$ 。为了简化，在本文以下部分中的体系温度均为 T 。最终，通过耗散分子动力学的方法，成功地将原子势能和介观尺度作用力有效地联系在一起。

2.2 计算方法

2.2.1 溶解度参数的计算

物质的溶解是化学现象，开始以“相似相溶”的普遍规则到“极性相似”的溶解学说（即极性高的溶质溶于极性高的溶剂，极性低的溶质溶于极性低的溶剂）来不断地认识物质溶解的本质。为了使抽象的极性大小的概念具体化，又提出了“溶解度参数”的概念。

溶解度参数是各种聚合物的一个特性值，它是高分子链的极性和内聚能的定量反映，是衡量液体材料（包括橡胶，因为橡胶在加工条件下呈液态）相溶性的一项物理常数。其物理意义是材料单位体积内聚能密度的开平方：

$$\delta = (\Delta E/V_m)^{1/2} = (\Delta H_m - RT/V_m)^{1/2} \quad (2.19)$$

其中, δ 为溶解度参数, E 为内聚能, V_m 表示摩尔体积, ΔH_m 表示摩尔汽化热, R 为气体常数, T 为热力学温度。

一般的聚合物的溶解度参数都可以在高分子化学教材或 Handbook (Hansen 编) 中查到, 对于查不到的聚合物的溶解度参数的计算主要有理论估算和计算模拟两种方法。理论估算的步骤为将这个聚合物的分子结构画出来, 分解出详细的基团结构, 然后找出对应基团的 F 值, 再用加和算法求和进行。计算模拟方法可以采用 *synthia* 方法进行预测或分子动力学方法 (MD) 进行计算分析, 但 *synthia* 方法的计算结果往往有很大的偏差, 所以本次溶解度参数的计算采用的是 MD 方法。

分子动力学计算溶解度参数主要包括分子的构建及能量最小化、非晶模型的构建及结构优化、退火处理以及 MD 模拟分析四个步骤。首先, 建立小分子模型并进行构象能量最小化直至收敛; 接着, 建立非晶模型并进行构象优化; 然后, 对建好的非晶模型进行退火处理使结构得到松弛; 最后, 将退火处理后的模型进行分子动力学的计算并进行分析得到其溶解度参数及内聚能密度。

在整个模拟过程中, 选用适于凝聚态模拟的 Compass 力场、周期性边界条件和智能优化 (Smart Minimization) 方法, 并分别使用 atom-based 和 Ewald 方法求解范德华作用和静电作用; 位能采用球形截断——长程加和修正法, 截断半径 (cutoff) 取 0.95 nm, 样条宽度 (spline width) 取 0.1 nm, 缓冲宽度 (buffer width) 取 0.05 nm, 步长为 1 fs, 截断距离之外的分子间作用按平均密度近似方法进行校正。采用 Andersen 控温方法和 Berenden 控压方法, 各分子起始速率按 Maxwell—Bohmann 分布取样, 模拟步长为 0.5 飞秒 (fs), 每隔 20fs 收集一次运动轨迹, MD 模拟积分方法为 Velocity-Verier 方法。模拟用到的其他参数均采用程序本身的默认值^[63-69]。

2.2.2 斥力参数的计算

DPD 模拟的优势之一在于对体系进行流体动力学模拟时同时考虑了体系中物质的化学性质, 从而通过分子的结构和基团与基团之间的排斥力可以得到体系的相关化学信息。

(1) 斥力参数的计算

DPD 方法进行介观模拟时最重要的参数是代表不同物质的粒子间的斥力参数 α , 该参数描述粒子间的相互作用, 代表了真实体系中原子、分子之间各种复杂相互作用。粒子间斥力参数 α 可以根据 (2.20) 式由 Flory-Huggins 理论中的相互作用参数得到:

$$a_{ij} = \frac{\chi}{0.306} + 25 \quad (2.20)$$

该线性关系式是 Groot 和 Warren 在进行了一系列关于各种排斥参数的二元混合物的 DPD 计算和 Flory-Huggins 参数计算之后得到的。关系适用于基团密度在 3 到 5 之间的体系，如果用于基团小于 3 的体系，将导致错误；但如果应用于大于 5 的体系，将使模拟计算时间增长。按照 Groot 研究结果^[70]，选择 $\rho \approx 3$ 是简便而可靠的，而且低密度的模拟更有效率。根据该关系式可以用来确定已知 χ 值的一对组分的输入参数。

(2) Flory-Huggins 相互作用参数的计算

Flory-Huggins 相互作用参数的计算常用的有三种方法：内聚能法、溶解度参数法和 Blends 方法。本部分的计算模拟采用的是最有效的内聚能法和最简单的溶解度参数法，Blends 方法在估算体积较大分子的 χ 参数时，在配位数的计算上会产生一定的偏差，而使 χ 参数的误差较大，故未予采用。

方法一，内聚能法。计算 Flory-Huggins 相互作用参数最有效的方法就是对二氯苯、P3HT 和 PCBM 的纯组分和任意两两混合组分分别建立无定形模型，利用分子动力学方法计算并分析其内聚能，然后根据式 (2.21) 计算混合能，根据式 (2.22) 计算得到 Flory-Huggins 相互作用参数：

$$\Delta \tilde{E} = \phi_{PS} \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_{PS} + \phi_{EB} \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_{EB} - \phi_{mix} \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_{mix} \quad (2.21)$$

$$\chi = \left(\frac{\Delta \tilde{E}}{RT} \right) V_{mon} \quad (2.22)$$

这里 \tilde{E} 表示摩尔体积的能量， V_{mon} 代表摩尔体积。

方法二，溶解度参数法。但内聚能法计算 Flory-Huggins 相互作用参数，工作量比较大且容易出错，因此在对 P3HT-PCBM-二氯苯体系进行了上述计算之后，接着采用了溶解度参数法分别对 P3HT-PCBM-氯仿体系、P3HT-PCBM-氯苯体系、P3HT-PCBM-二氯苯体系和 P3HT-PCBM-硝基苯体系的 Flory-Huggins 相互作用参数进行了计算。其中溶解度参数可以通过参考文献、实验或者计算模拟分析方法得到，在确定了研究体系各组分的溶解度参数之后，可根据式 (2.23) 进行计算：

$$\chi = \frac{V_{ref} (\delta_i - \delta_j)^2}{RT} \quad (2.23)$$

其中 V_{ref} 是一个参量，通常取一对组分摩尔体积的算术平均数。

通过以上两种方法并按照相应的公式进行计算，可以得到 Flory-Huggins 相互作用参数，然后根据式 (2.20) 可以计算出 DPD 模拟需要的斥力参数。

2.2.3 截断半径、珠子个数、微观与介观之间转换参数的计算

通过文献查阅或者各组分的摩尔体积，可以得到相应物质的单体体积，根据各物质单体体积的大小关系取 P3HT 的单体体积为参考体积，从而可以确定 DPD 模拟中珠子的个数，并分别根据式 (2.12) 和 (2.18) 计算得到模拟体系的截断半径和微观与介观之间长度、时间等物理量的转换参数。由于不同体系中各残留溶剂的单体体积相差不大，故不同体系的截断半径、珠子个数以及微观与介观之间转换参数采用同一套数据。

2.2.4 珠子之间的距离、角度及作用强度的计算

斥力参数下进行介观模拟得到的介观结构不是很精确，要想得到更接近真实体系的介观结构图还需要确定各分子内及分子间粗粒化珠子之间的距离、角度及作用强度。采用从微观经过粗粒化模型到介观进行投影，然后在得到的相应的介观结构分布图上进行计算的方法从而获得需要的参数，该投影计算是通过课题组编写的软件程序来实现的。

利用此方法分别对氯仿体系、氯苯体系、二氯苯体系、硝基苯体系、P3HT 体系、含少数分子的 P3HT-PCBM-二氯苯共混体系和含多数分子的 P3HT-PCBM-二氯苯共混体系进行了投影并计算了 P3HT 分子内及各分子间粗粒化珠子之间的距离、角度及作用强度。

2.2.5 DPD 模拟得到介观分布结构及密度变化图

在上述相关参数计算的基础上可以进行不同共混体系介观尺度上的模拟并得到介观结构分布图及其密度分布，从而讨论 P3HT-PCBM 共混体系的相分离情况以及氯仿、氯苯、二氯苯、硝基苯等残留溶剂存在时的相分离情况并判断不同残留溶剂对 P3HT-PCBM 共混体系相分离的影响。

2.3 计算结果与讨论

2.3.1 分子模型化合物的建立

2.3.1.1 氯苯溶解度参数计算结果与讨论

对氯苯进行 DFT 计算，收敛之后的能量值为 -691.85Ha。利用优化后的氯苯建立非晶模型并进行能量最小化，然后进行退火处理，最后，对优化后的模型进行 50ps 的 NVT 并分析其内聚能密度和溶解度参数分别为 $3.83 \times 10^8 \text{J/m}^3$ 和 $19.58 (\text{J/m}^3)^{0.5}$ 。查阅得到氯苯的溶解度参数为 $19.64 (\text{J/m}^3)^{0.5}$ ，与分子动力学方法计算得到的数值相差不大，说明该氯苯分子模型具有很好的代表性，如下图所示：

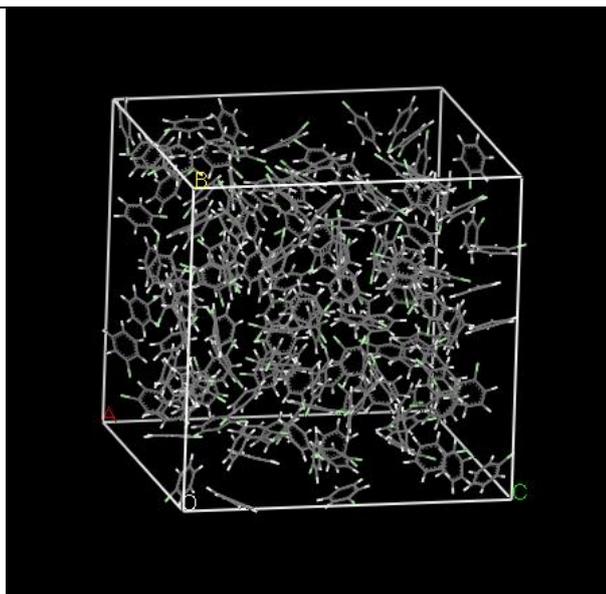


图 2.1 氯苯的非晶模型

Figure 2.1 Amorphous model of chlorobenzene

2.3.1.2 二氯苯溶解度参数计算结果与讨论

对二氯苯分别进行逐步推进的 DFT 计算，得到的结果分别为 -1151.46Ha 和 -1151.48Ha，相差不大，说明收敛性很好。计算方法同氯苯，利用分子动力学进行溶解度参数的计算，分析得到的内聚能密度和溶解度参数分别为 $4.33 \times 10^8 \text{J/m}^3$ 和 $20.81(\text{J/m}^3)^{0.5}$ 。查阅得到二氯苯的溶解度参数为 $20.5(\text{J/m}^3)^{0.5}$ ，与分子动力学方法计算得到的数值相差不大，说明该二氯苯分子模型具有很好的代表性，如下图所示：

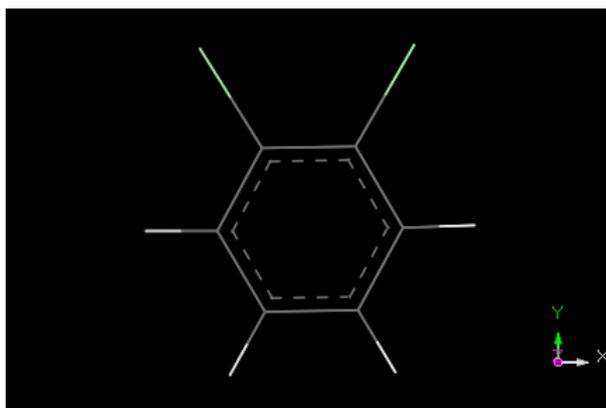


图 2.2 二氯苯的分子模型

Figure 2.2 Molecular model of dichlorobenzene

2.3.1.3 氯仿溶解度参数计算结果与讨论

对氯仿进行 DFT 计算，收敛之后的能量值为 -1419.36Ha。计算方法同氯仿，利用分子动力学进行溶解度参数的计算，分析得到的内聚能密度和溶解度参数分

别为 $3.49 \times 10^8 \text{J/m}^3$ 和 $18.69(\text{J/m}^3)^{0.5}$ 。查阅得到氯仿的溶解度参数为 $19.03(\text{J/m}^3)^{0.5}$ ，与分子动力学方法计算得到的数值相差不大，说明该氯仿分子模型具有很好的代表性，如下图所示：

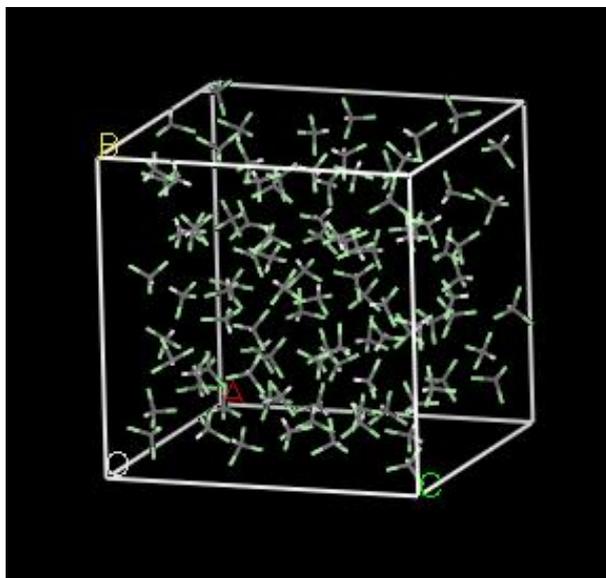


图 2.3 氯仿的非晶模型

Figure 2.3 Amorphous model of chloroform

2.3.1.4 PCBM 溶解度参数计算结果与讨论

PCBM 分子经过优化后的能量为 -2902.19Ha ，计算方法同氯仿，利用分子动力学进行溶解度参数的计算，分析得到的内聚能密度和溶解度参数分别为 $5.16 \times 10^8 \text{J/m}^3$ 和 $7.17(\text{J/m}^3)^{0.5}$ 。Florian Machui 等^[71]的研究表明 PCBM 在常温下的溶解度参数为 $21.9(\text{J/m}^3)^{0.5}$ ，且随着温度的上升溶解度参数逐渐下降。很明显，该模拟计算值与实验数值相差太大，而溶解度参数的计算结果又与温度、分子个数以及系综的选择有关，为了找到合理的解释，我们接着进行了如下的计算过程。

接着，分别建立了含有 30、60、90 个 PCBM 分子的非晶模型并按照上述条件进行溶解度参数的计算。最后，分别改变计算模拟的时间和系综选择进行溶解度参数的计算并进行分析。

(1) PCBM 溶解度参数随温度的变化规律

该部分的计算利用的是前面建立的含有 15 个分子的非晶模型，考虑到 PCBM 的玻璃化温度为 131.2°C ，即 $131+273=404\text{K}$ ，故选择 $254\text{k}-554\text{k}$ 作为计算溶解度参数的温度范围。计算模拟过程中，控制模拟时间为 50ps ，在 $554\text{K}-254\text{K}$ 的范围内，以 100K 为温度梯度，进行不同温度下的分子动力学计算，从而分析溶解度参数随温度的变化规律，结果如下表所示：

表 2.1 PCBM 溶解度参数随温度的变化

Table 2.1 PCBM solubility parameter change with temperature

T(K)	Ensemble	t (ps)	δ (J/m ³) ^{0.5}	E(10 ⁷ J/m ³)	ρ (g/cm ³)
298	NVT	50	7.17	5.16	1.65
554	NVT	50	6.37	4.11	1.65
454	NVT	50	6.38	4.09	1.65
354	NVT	50	6.86	4.72	1.65
254	NVT	50	7.57	5.74	1.65

首先, 由上表可以看出, 分析得到的溶解度参数值远小于文献查阅到的实验值 (298K 无溶剂时分别为 21.9^[71]和 22^[72]), 初步估计可能是由于模拟时间不够长、非晶模型中的分子个数太少、系综选择或者该模型建立过程中某些参数设置造成的, 故接下来将从这几方面进行进一步的计算。

其次, 分析得到的溶解度参数值随着温度的降低呈现出增大的变化规律, 该规律同实验研究得到的变化规律一致, 说明分子动力学方法分析溶解度参数具有一定的可行性。但温度从 254K 到 554K 变化的整个过程中, 分析得到的溶解度参数的变化范围为 7.57(J/m³)^{0.5}—6.37(J/m³)^{0.5}, 变化幅度不是很大, 因此可以说明温度对溶解度参数并没有太大的影响。

然后, 由上表还可以看出, 在玻璃化温度 404K 以上时, 溶解度参数的下降不是很明显, 升高 100K, 下降 0.01(J/m³)^{0.5}, 变化的幅度比较小; 玻璃化温度 404K 以下时, 溶解度参数下降的趋势比较显著, 升高 100K, 下降 0.71(J/m³)^{0.5}, 平均每 50K, 变化 0.35, 呈现线性的变化趋势, 如图 2.4 所示。这表明玻璃化温度对溶解度参数有一定的影响。

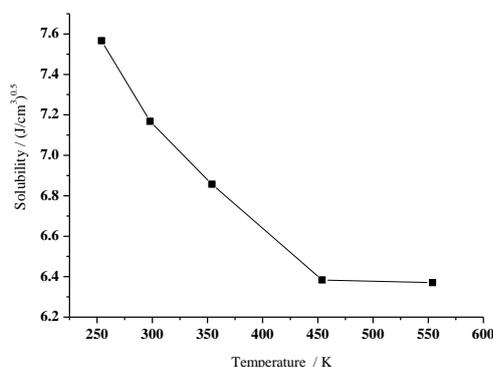


图 2.4 PCBM 溶解度参数随温度的变化

Figure 2.4 PCBM solubility parameter change with temperature

最后, 对不同温度下的该模拟体系进行计算, 得到的密度没有任何变化, 这主要是因为密度是由质量和体积决定的, 而采用的 NVT 体系保证了模拟体系的质量和体积并不发生变化, 只是改变模拟的温度, 因而得到的密度并没有呈现任何的变化。该模拟分析结果表明, 密度与溶解度参数之间没有相关性, 同样的密度, 可以表现出不同的溶解度参数; 同时也表明, 在对同一个模拟体系进行 NVT

计算之后，得到的密度应该是同一个值。

综上所述，PCBM 的溶解度参数随着温度的升高而下降，该变化规律与实验得到的规律一致，说明温度对溶解度参数有一定的影响，但影响不是很大。同时发现温度在玻璃化温度以上时的溶解度下降幅度小于温度在玻璃化温度以下时溶解度下降幅度，说明玻璃化温度对溶解度参数也有一定的影响。

但是，PCBM 的计算分析值远小于文献查阅值，分析可能是由于模型建立过程中某些参数设置造成的，因此在下面考虑 PCBM 溶解度参数随分子个数和系综选择变化规律时，首先重新建立模型并考察了分子个数对溶解度参数的影响。

(2) PCBM 溶解度参数随着分子个数及系综选择的变化规律

本部分计算分别重新建立了含有 30、60 和 90 个分子的非晶模型并通过分子动力学计算进行了溶解度参数的分析，从而说明非晶模型中分子个数对 PCBM 溶解度参数的影响。为了节省计算模拟需要的时间，同时可以分析系综选择对溶解度参数的影响，每一个非晶模型分别在 NVT 和 NPT 系综下进行了计算，过程中控制温度为 298K，模拟时间为 50ps，具体结果如表 2.2、表 2.3 和 2.4 所示：

表 2.2 NVT 系综下 PCBM 溶解度参数随分子个数的变化

Table 2.2 PCBM solubility parameter change with molecular number under NVT

N	Ensemble	t(ps)	T(K)	$\delta(\text{J/m}^3)^{0.5}$	$E(10^8\text{J/m}^3)$
30	NVT	50	298	20.41	4.16
60	NVT	50	298	20.47	4.19
90	NVT	50	298	20.51	4.21

由表 2.2 可以看出，NVT 系综下，控制模拟时间和温度不变，PCBM 的溶解度参数随着非晶模型中分子个数的增加而增大，但变化值较小且增幅比较稳定，整个过程，PCBM 的溶解度参数在 $20.40(\text{J/m}^3)^{0.5}$ - $20.52(\text{J/m}^3)^{0.5}$ 范围内变化。

表 2.3 NPT 系综下 PCBM 溶解度参数随分子个数的变化

Table 2.3 PCBM solubility parameter change with molecular number under NPT

N	Ensemble	t(ps)	T(K)	$\delta(\text{J/m}^3)^{0.5}$	$E(10^8\text{J/m}^3)$
30	NPT	50	298	20.75	4.31
60	NPT	50	298	21.35	4.56
90	NPT	50	298	21.44	4.60

由表 2.3 可以看出，NPT 系综下，控制模拟时间和温度不变，PCBM 的溶解度参数随着非晶模型中分子个数的增加而增大，整个过程，PCBM 的溶解度参数在 $20.75(\text{J/m}^3)^{0.5}$ - $21.45(\text{J/m}^3)^{0.5}$ 范围内变化但增幅不是很稳定。

综合表 2.2 和 2.3 可以看出，无论是 NVT 系综下还是 NPT 系综下，随着非晶模型中分子个数的增加，PCBM 的溶解度参数是逐渐增大的，但变化幅度较小，说明非晶模型中分子个数对 PCBM 的溶解度参数有一定的影响但影响不是很大。

表 2.4 PCBM 溶解度参数随系综选择的变化

Table 2.4 PCBM solubility parameter change with different ensemble

N	Ensemble	t(ps)	T(K)	$\delta(\text{J/m}^3)^{0.5}$	$E(10^8\text{J/m}^3)$
30	NVT	50	298	20.41	4.16
30	NPT	50	298	20.75	4.31
60	NVT	50	298	20.47	4.19
60	NPT	50	298	21.44	4.60
90	NVT	50	298	20.51	4.21
90	NPT	50	298	21.35	4.56

首先, 通过比较相同分子个数时不同系综下的溶解度参数值可以看出 NVT 系综下的分析结果比 NPT 系综得到的结果小一些, 说明系综的选择对 PCBM 溶解度参数的计算模拟是有影响的。其次, 观察 NVT 系综下溶解度参数的变化范围为 20.40-20.52, NPT 系综下的变化范围为 $20.75(\text{J/m}^3)^{0.5}$ - $21.45(\text{J/m}^3)^{0.5}$, 说明 NVT 计算模拟的稳定性要比 NPT 好一些。最后, 对比根据文献查阅得到的 PCBM 的溶解度参数值 21.9, NPT 系综下的计算结果更接近于实验值。

(3) PCBM 溶解度参数小结

对 PCBM 建立非晶模型进行溶解度参数的计算并考察了溶解度参数随温度的变化规律, 结果表明, 随着温度的升高, PCBM 的溶解度参数逐渐减小, 但变化幅度不大且玻璃化温度以上有较小的变化幅度, 玻璃化温度以下有较大的变化幅度。整个计算过程的分析值在 $7.57(\text{J/m}^3)^{0.5}$ — $6.37(\text{J/m}^3)^{0.5}$ 范围内变化, 与文献查阅到的 $21.9(\text{J/m}^3)^{0.5}$ 有较大的差距, 考虑到可能是模型建立过程中参数设置造成的, 于是在接下来考察分子个数和系综选择对溶解度参数影响的计算中重新建立了模型。分析结果显示, 溶解度参数随着分子个数的增加而增大, NPT 系综下的计算分析结果更接近实验值, NVT 系综下的计算结果更稳定一些。NPT 系综下的变化范围为 $20.75(\text{J/m}^3)^{0.5}$ - $21.45(\text{J/m}^3)^{0.5}$, NVT 系综下的变化范围为 $20.40(\text{J/m}^3)^{0.5}$ - $20.52(\text{J/m}^3)^{0.5}$, 都与实验值相差不大, 表明 PCBM 分子模型具有很好的代表性, 如图 2.5 所示:

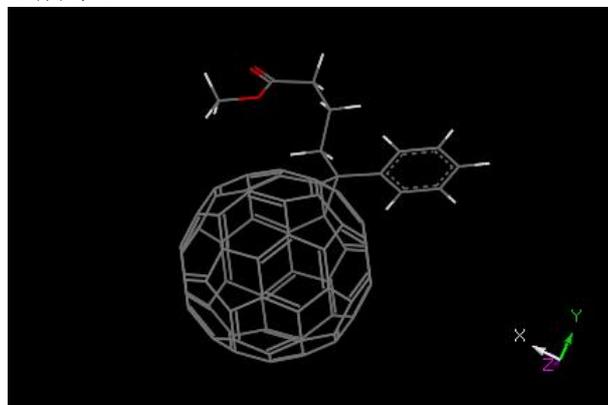


图 2.5 PCBM 的分子模型

2.3.1.5 P3HT 溶解度参数计算结果与讨论

P3HT 单体经过逐步推进的 DFT 计算得到的能量值分别为-863.54ha、-863.56ha 和-863.57ha，结果收敛且相差不大，认为能量达到最小化。然后建立具有 15 个聚合度的 P3HT 聚合物并进行结构优化直至收敛，再建立含有 20 个分子，密度为 1.33 的非晶模型，退火处理之后的体系进行 50ps 的 NVT 计算模拟之后分析得到的溶解度参数和内聚能密度分别为 $15.49(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ 和 $2.40 \times 10^8 \text{ J}/\text{m}^3$ 。Florian Machui 等^[72]的研究表明 P3HT 在常温下的溶解度参数为 $20(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ ，且随着温度的上升溶解度参数逐渐下降。

该模拟计算值与实验数值有一定偏差，但不是很大，排除模型建立过程中参数设置不合理的因素，进而考察溶解度参数随温度、非晶分子个数、模拟时间以及系综的选择变化规律，于是进行了如下的计算过程。

(1) P3HT 溶解度参数随系综选择的变化规律

该计算体系的思路是在影响溶解度参数计算模拟的几个因素中，控制其它变量保持一致，只改变系综这个唯一的变量，从而考察 P3HT 溶解度参数随系综选择的变化规律。本次计算中的聚合度为 10，温度为 298K，因为系综的变化太少，只有 NVT 和 NPT，所以我们分别选取非晶模型中分子个数为 10、20 和 50 三组作为研究对象，分别对比不同系综选择下 P3HT 的溶解度参数，结果如表 2.5 所示。

表 2.5 P3HT 溶解度参数随系综选择的变化

Table 2.5 P3HT solubility parameter change with different ensemble

	ensemble	t(ps)	T(K)	$\delta(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$	$E(10^8\text{J}/\text{m}^3)$
PolyP3HT (10-10)	NPT	50	298	15.17	2.30
PolyP3HT (10-10)	NVT	50	298	16.40	2.69
PolyP3HT (10-20)	NPT	50	298	15.57	2.43
PolyP3HT (10-20)	NVT	50	298	15.46	2.39
PolyP3HT (10-50)	NPT	50	298	15.42	2.38
PolyP3HT (10-50)	NVT	50	298	16.37	2.68

由该表可以看出，控制聚合度、温度和模拟时间不变，分子个数为 10 和 50 时，在 NPT 系综下分析得到的溶解度参数明显小于 NVT 系综计算得到的结果，且随着分子个数的增加溶解度参数变化并不明显，只出现了小幅度的下降。但是，分子个数为 20 时，NPT 系综计算得到的溶解度参数反而大于 NVT 系综计算得到的结果，且 NVT 系综下是三组分子个数中最小的，NPT 系综下是三组分子个数中最大的，考虑到计算机计算模拟存在较大的不稳定性，该计算结果将不予考虑。整体来说，NVT 系综下得到的溶解度参数比 NPT 系综下更接近实验值，而

且更稳定，分子个数的影响不大。

(2) P3HT 溶解度参数随着分子个数的变化规律

计算思路同 (1)，选取的体系聚合度分别为 30 和 40，控制系综为 NVT，温度为 298K，模拟时间为 10ps，分子个数分别为 1 和 2，从而考察分子个数对 P3HT 溶解度参数的影响，结果如表 2.6 所示：

表 2.6 P3HT 溶解度参数随分子个数的变化

Table 2.6 P3HT solubility parameter change with molecular number

	N	t(ps)	T(K)	$\delta(\text{J/m}^3)^{0.5}$	$E(10^8\text{J/m}^3)$
PolyP3HT40	1	10	298	14.96	2.24
PolyP3HT40	2	10	298	14.98	2.25
PolyP3HT30	1	10	298	14.89	2.22
PolyP3HT30	2	10	298	14.90	2.21

由上表可以看出，分子个数的增加会使 P3HT 的溶解度参数增大，但增幅较小，同时比较分子个数相同、聚合度不同时得到的溶解度参数值，可以看出聚合度的增加也会使 P3HT 的溶解度参数增大，但增幅也较小。

(3) P3HT 溶解度参数随模拟时间的变化规律

计算思路同 (1) 中描述，控制系综为 NVT，温度为 298K，分子个数为 10，分别对聚合度为 10、15 和 20 的三组体系进行 50ps 和 300ps 的计算模拟，从而考察 P3HT 溶解度参数随模拟时间的变化规律，结果如表 2.7 所示。

表 2.7 P3HT 溶解度参数随模拟时间的变化

Table 2.7 P3HT solubility parameter change with simulation time

	t(ps)	N	ensemble	T(K)	$\delta(\text{J/m}^3)^{0.5}$	$E(10^8\text{J/m}^3)$	$\rho (\text{g/cm}^3)$
PolyP3HT(10)	300	10	NVT	298	17.65	3.12	1.33
PolyP3HT(10)	50	10	NVT	298	17.65	3.12	1.33
PolyP3HT(15)	300	10	NVT	298	14.33	2.05	1.33
PolyP3HT(15)	50	10	NVT	298	14.33	2.05	1.33
PolyP3HT(20)	300	10	NVT	298	16.98	2.88	1.33
PolyP3HT(20)	50	10	NVT	298	16.98	2.88	1.33

首先，建立非晶模型时，设置的密度为 1.33，得到的密度都是 1.33，这主要是由于选用的是 NVT 系综，这就使得决定密度的分子个数和体积一直维持不变，尽管聚合物的聚合度不同，这与后续其它的计算得到的结果是一致的，但实际上是应该变化的，因为分子的相对分子质量发生了改变，这也是计算模拟的不足之处，证明计算有一定的缺陷。

其次，本次计算模拟分析得到的溶解度参数随着聚合度的变化并没有呈现一定的规律性，且不同聚合度得到的溶解度参数变化很大。从聚合度为 10 到聚合度为 20，溶解度参数逐渐减小，但聚合度为 15 时，溶解度参数是三组数据中最

小的,并没有呈现规律性,这可能是由于得到的模型构型不同于其它的而导致的。

最后,对不同聚合度下的模拟体系分别进行了 50ps 和 300ps 的 NVT 并进行了分析,得到的溶解度参数和内聚能密度均没有变化,故可以认为分子动力学法计算分析溶解度参数与模拟的时间没有关系,但为了计算的稳定,如不特别说明,本论文中的计算模拟时间一般取 50ps。

(4) P3HT 溶解度参数随聚合度的变化规律

计算思路同(1)中描述,控制系统为 NVT,温度为 298K,非晶分子个数为 10,模拟时间为 10ps,分别对聚合度为 10、15、20、30、40、50 的体系进行 10ps 的 NVT 计算模拟,从而考察 P3HT 溶解度参数随聚合度的变化规律,结果如表 2.5 所示:

表 2.8 P3HT 溶解度参数随聚合度的变化

Table 2.8 P3HT solubility parameter change with degree of polymerization

	t(ps)	N	ensemble	T(K)	$\delta(\text{J/m}^3)^{0.5}$	$E \cdot 10^8 \text{J/m}^3$
PolyP3HT (10)	10	4	NVT	298	15.95	2.54
PolyP3HT (15)	10	4	NVT	298	15.91	2.53
PolyP3HT (20)	10	4	NVT	298	15.76	2.48
PolyP3HT (30)	10	4	NVT	298	12.52	1.57
PolyP3HT (40)	10	4	NVT	298	15.68	2.46
PolyP3HT (50)	10	4	NVT	298	12.57	1.58

由上表可以看出,随着聚合度的增加,分析得到的溶解度参数和内聚能密度呈现一定的变化规律,除了聚合度为 30 和 50 时,其它均随着聚合度的增加而逐渐减小,且变化幅度不大,这与实验值具有一定的吻合性。至于聚合度为 30 和 50 的两个不规则变化,分析原因,可能是因为建立得到的非晶模型的构型不同或者是计算机的不稳定而造成分析得到的结果相差较大。该计算结果可以看出聚合度对其溶解度参数的影响并不是很大,可以合理选择聚合度和非晶模型分子数,从而建立计算的模型。

(5) P3HT 溶解度参数小结

由上述讨论结果可以看出,在 NVT 系综和 NPT 系综中,选择 NVT 系综计算模拟出来的结果更接近实验值,模拟时间对计算结果则没有影响,分子个数的影响则没有表现出很强的规律性,聚合度的增加会使计算得到的溶解度参数值下降,但幅度比较小。

Stefan Langner 等的计算结果显示^[72]: 298K 即常温无溶剂时,PCBM 的溶解度参数为 $22(\text{J/m}^3)^{0.5}$, P3HT 的溶解度参数为 $19.1(\text{J/m}^3)^{0.5}$,两种物质的溶解度参数均随着温度的升高而下降; Florian Machui 等的计算结果显示^[71]: 常温无溶剂时,PCBM 的溶解度参数为 $21.9(\text{J/m}^3)^{0.5}$, P3HT 的溶解度参数为 $20(\text{J/m}^3)^{0.5}$,两种物质的溶解度参数均随着温度的升高而下降。

本次计算得到的溶解度参数最大值为 $17.65(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ ，最小值为 $12.5158(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ ，通常在 15-16 之间变化，这一方面说明计算模拟存在不稳定性致使计算值与实验值有一定的差距，另一方面说明，合理选择聚合度建立的分子模型也具有较好的代表性。David M. Huang 等^[73]对 P3HT 的研究过程中发现，P3HT 聚合度为 14 时，其 Lennard-Jones (LJ)势能最小，结合本部分的计算模拟分析结果，我们最终选择以聚合度为 15 的聚合物作为本次计算中的模型化合物，非晶分子个数确定为 15，结果如图 2.6 所示：

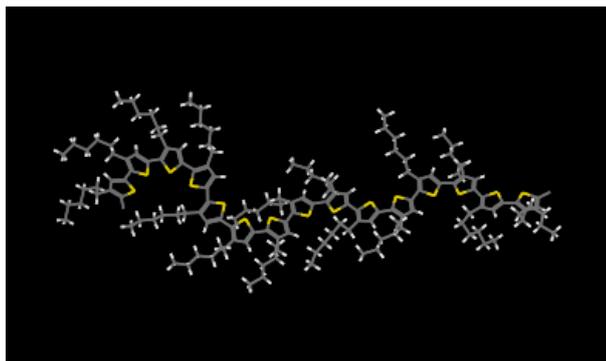


图 2.6 15 个聚合度的 P3HT 分子模型

Figure 2.6 Molecular model of P3HT with 15 degree of polymerization

2.3.2 共混物体系斥力作用参数的计算

在 P3HT/PCBM 有机太阳能电池的制备过程中，氯仿、硝基苯等溶剂均有尝试，早期以氯苯作为溶剂来实现较高的功率转换效率，随着研究越来越成熟，人们发现 P3HT、PCBM 在二氯苯中的溶解性更好，从而达到更高的功率转换效率。故在本次的研究中，探索了 P3HT-PCBM 二元体系以及溶剂二氯苯、氯苯、氯仿、硝基苯存在时的三元体系：对 P3HT-PCBM-二氯苯体系的研究分别使用了内聚能法和溶解度参数法两种方法来计算相互作用参数，从而得到了两套斥力参数并进行了对比分析；而对 P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-氯仿及 P3HT-PCBM-硝基苯共混体系的研究则只使用了简单的溶解度参数法进行计算。

(1) 内聚能法计算 P3HT-PCBM-二氯苯体系斥力参数

首先，对 P3HT、PCBM 和二氯苯的纯组分和任意两两混合组分建立非晶模型并进行分子动力学计算分析其内聚能，得到的结果如表 2.9 所示：

表 2.9 二氯苯体系中纯物质及各组分之间的内聚能密度

Table 2.9 Cohesive energy density between components in DCB system

	P3HT	PCBM	DCB	P3HT: PCBM	P3HT: DCB	PCBM: DCB
Molecular number	10	27	38	10: 27	10: 38	27: 38
DPD number	15	5	1	150: 135	150: 30	135: 30
CED (J/m^3)	3.21×10^8	3.51×10^8	4.21×10^8	4.04×10^8	3.32×10^8	2.59×10^8

然后，利用得到的各组分的内聚能，根据公式 (3.31) 和 (3.32) 可以得到两两组分之间的混合能和相互作用参数，结果如表 2.10 所示：

表 2.10 二氯苯体系中组分间的混合能和相互作用参数

Table 2.10 Mixed energy and interaction parameters between components in DCB system

	P3HT: PCBM	P3HT: DCB	PCBM: DCB
$\Delta E_{\text{mix}} \text{ (J/m}^3\text{)}$	4.04×10^8	3.32×10^8	2.59×10^8
χ	0.92	0.63	7.16

最后根据得到的各组分间的相互作用参数 χ 和公式 (3.30)，得到每对组分间的斥力参数，结果如表 2.11 所示：

表 2.11 二氯苯体系中组分间的斥力参数

Table 2.11 Repulsion parameters between components in DCB system

α_{ij}	P3HT	PCBM	DCB
P3HT	25		
PCBM	28	25	
DCB	27	48	25

(2) 溶解度参数法计算 P3HT-PCBM-二氯苯体系斥力参数

根据文献查阅和分析计算可以得到 P3HT、PCBM、二氯苯的溶解度参数分别为 $20(\text{J/m}^3)^{0.5}$ ， $21.9(\text{J/m}^3)^{0.5}$ 和 $20.8(\text{J/m}^3)^{0.5}$ ，其摩尔体积分别为 $151\text{cm}^3/\text{mol}$ ， $607\text{cm}^3/\text{mol}$ 和 $113\text{cm}^3/\text{mol}$ ，参考公式 (3.33) 可以得到各组分之间的斥力参数，结果见表 2.12。

表 2.12 二氯苯体系中组分间的相互作用参数与斥力参数

Table 2.12 χ and α_{ij} between components in DCB system

	P3HT: PCBM	P3HT: DCB	PCBM: DCB
V_{ref}	379	132	360
χ	0.55	0.03	0.18
α_{ij}	26.8	25.11	25.58

分析上述两种方法计算得到的二氯苯共混物体系中各组分之间的斥力参数，可以看出，对于 P3HT/PCBM 组分之间的斥力参数，内聚能法和溶解度参数法得到的结果相差不大，分别为 28 和 26.8；对于 P3HT/DCB 组分间的斥力参数也没有太大的区别，内聚能法和溶解度参数法计算结果分别为 27 和 25.11；但对于 PCBM/DCB 组分而言，内聚能法和溶解度参数法计算结果显示出较大的差异，分别为 48 和 25.58。该结果一方面两种方法得到的结果类似，另一方面也说明 P3HT/PCBM 组分与 P3HT/DCB 组分之间斥力参数的可靠性，而 PCBM/DCB 组分之间的斥力参数存在问题，参照下面的计算结果，取 25.58 进行 DPD 模拟计算。

(3) 溶解度参数法计算 P3HT-PCBM-氯苯体系斥力参数

根据文献查阅和分析计算可以得到 P3HT、PCBM、氯苯的溶解度参数分别为 $20(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$, $21.9(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ 和 $19.58(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$, 其摩尔体积分别为 $151\text{cm}^3/\text{mol}$, $607\text{cm}^3/\text{mol}$ 和 $102\text{cm}^3/\text{mol}$, 参考公式 (3.33) 可以得到各组分之间的斥力参数, 结果见表 2.13:

表 2.13 氯苯体系中组分间的相互作用参数与斥力参数

Table 2.13 χ and α_{ij} between components in CB system

	P3HT: PCBM	P3HT: CB	PCBM: CB
V_{ref}	379	126.5	354.5
χ	0.55	0.01	0.77
α_{ij}	26.8	25.03	27.52

在上表计算得到的斥力参数中, P3HT 与 PCBM 之间的斥力参数值为 26.8, 说明两者之间存在着相互吸引的作用, 但作用不是很强, P3HT 与 DCB 之间的 25.03 以及 PCBM 与 DCB 之间的 27.52 都说明了同样的问题。

(4) 溶解度参数法计算 P3HT-PCBM-氯仿体系斥力参数

根据文献查阅和分析计算可以得到 P3HT、PCBM、氯仿的溶解度参数分别为 $20(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$, $21.9(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ 和 $19.03(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$, 其摩尔体积分别为 $151\text{cm}^3/\text{mol}$, $607\text{cm}^3/\text{mol}$ 和 $80\text{cm}^3/\text{mol}$, 参考公式 (3.33) 可以得到各组分之间的斥力参数, 结果见表 2.14。

表 2.14 氯仿体系中组分间的相互作用参数与斥力参数

Table 2.14 χ and α_{ij} between components in CF system

	P3HT: PCBM	P3HT: CF	PCBM: CF
V_{ref}	379	115.5	343.5
χ	0.55	0.05	1.17
α_{ij}	26.80	25.15	28.81

由以上各表溶解度参数法对残留溶剂二氯苯、氯苯以及氯仿等斥力参数的计算结果可以看出, 首先, 各组分之间的斥力参数在 25-29 之间, 说明各组分间以吸引作用为主, 排斥作用较弱。其次, 二氯苯、氯苯以及氯仿与 P3HT 和 PCBM 之间的斥力参数, 可以看出残留溶剂与 P3HT 之间的斥力参数要小一些, 说明与 P3HT 之间的吸引作用要强于与 PCBM 之间的吸引作用, 但相差不大。然后, 与 P3HT 的吸引作用中, 氯苯最强, 二氯苯次之, 氯仿最弱。最后, 与 PCBM 的吸引作用中, 二氯苯最强, 氯苯次之, 氯仿最弱。

2.3.3 截断半径、珠子个数、微观与介观之间转换参数的计算

介观模拟过程中, 除了斥力参数之外, 还需要确定珠子个数、截断半径等, 并根据截断半径确定非晶模型的规模尺寸等参数。

(1) DPD 模拟中珠子数目的确定

在进行 DPD 介观模拟计算时，需要根据各组分的粒子体积选择合适的珠子个数，本论文的研究体系是 P3HT、PCBM 和残留溶剂氯仿、氯苯以及二氯苯，各物质的单体体积如表 2.15 所示：

表 2.15 模拟体系中各组分的单体体积

Table 2.15 Monomer volume of each component in simulation system

	PCBM	3HT	DCB	CB	CF
Monomer volume (10^{-30}m^3)	1008	200	190	170	133

取 P3HT 的单体体积 $200 \times 10^{-30}\text{m}^3$ 为参考体积来代表单个珠子的体积，则聚合度为 15 的 P3HT 可用 15 个珠子来代替，一个 PCBM 分子可用 5 个同样的珠子代替，残留溶剂则近似用一个珠子来代替一个分子。计算过程中，取溶剂含量为 2%，P3HT: PCBM 为 1:1，则二氯苯共混体系中的分子个数为 10: 27: 7，DPD 模拟中的珠子个数为 150: 135: 7，氯苯共混体系中的分子个数为 10: 27: 9，DPD 模拟中的珠子个数为 150: 135: 8，氯仿共混体系中的分子个数为 10: 27: 9，DPD 模拟中的珠子个数为 150: 135: 6。

(2) 截断半径的计算

截断半径可以根据公式(3.4)来计算，其中 ρ 为 3, v 为参考体积 $200 \times 10^{-30}\text{m}^3$ ，故截断半径 R_c 为 0.843nm，模拟盒子的大小取 $30 \times 30 \times 30\text{nm}$ 。

(3) 介观与微观之间长度和时间的转换参数确定

根据公式 (3.10) 可以进行介观与微观之间长度和时间转换系数的计算。长度之间的转换系数为截断半径的倒数，计算可得 1.19，故一个 DPD 介观长度相当于 1.19 个微观长度。

2.3.4 微观到介观的投影结果及相关参数计算

(1) 微观到介观的投影分布图

为了获得介观模拟进一步计算需要的P3HT分子内键长与键角等参数，采用了对微观模型首先进行粗粒化然后投影得到相应的介观分布图，从而在介观尺度上对需要的参数进行计算的方法，整个过程是在编写的软件程序上实现的，成功得到了投影后的介观结构分布并获得了需要的DPD模拟参数。

在对P3HT和DCB分子分别进行了投影之后，为了更清楚的观察投影结果并快速地计算相关参数，在对分子个数较多的共混体系成功投影之后，接着对含有少数氯仿、氯苯、二氯苯以及硝基苯的共混体系进行了投影，并在此基础上对相关参数进行了计算，以二氯苯的计算为例结果如图2.7、2.8、2.9、2.10、2.11所示：

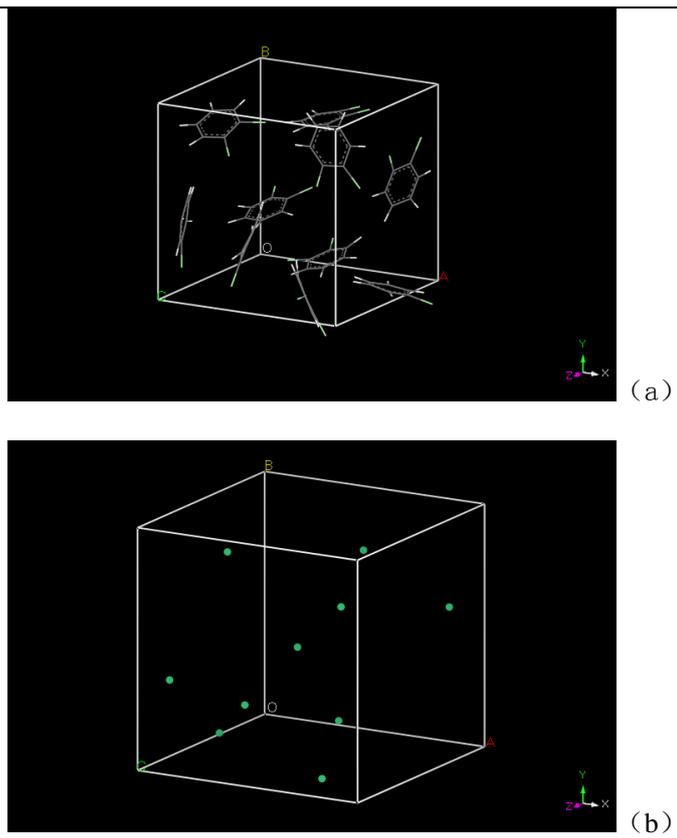
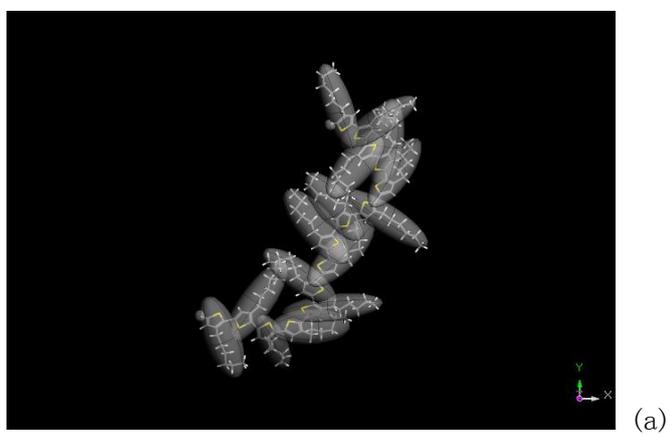


图2.7 DCB分子的投影图，其中a为DCB微观原子图，DCB介观投影图

Figure 2.7 Projection view of DCB, a: microscopic, b: mesoscopic



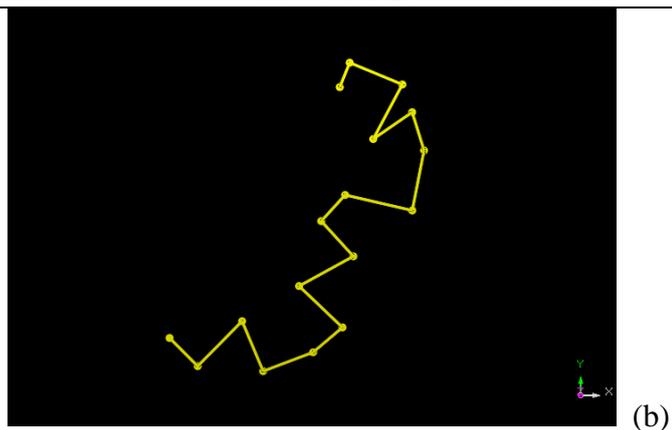


图2.8 P3HT分子的投影图，其中a为P3HT的微观粗粒化图，P3HT的介观投影图

Figure 2.8 Projection view of P3HT, a: coarse-grained, b: mesoscopic

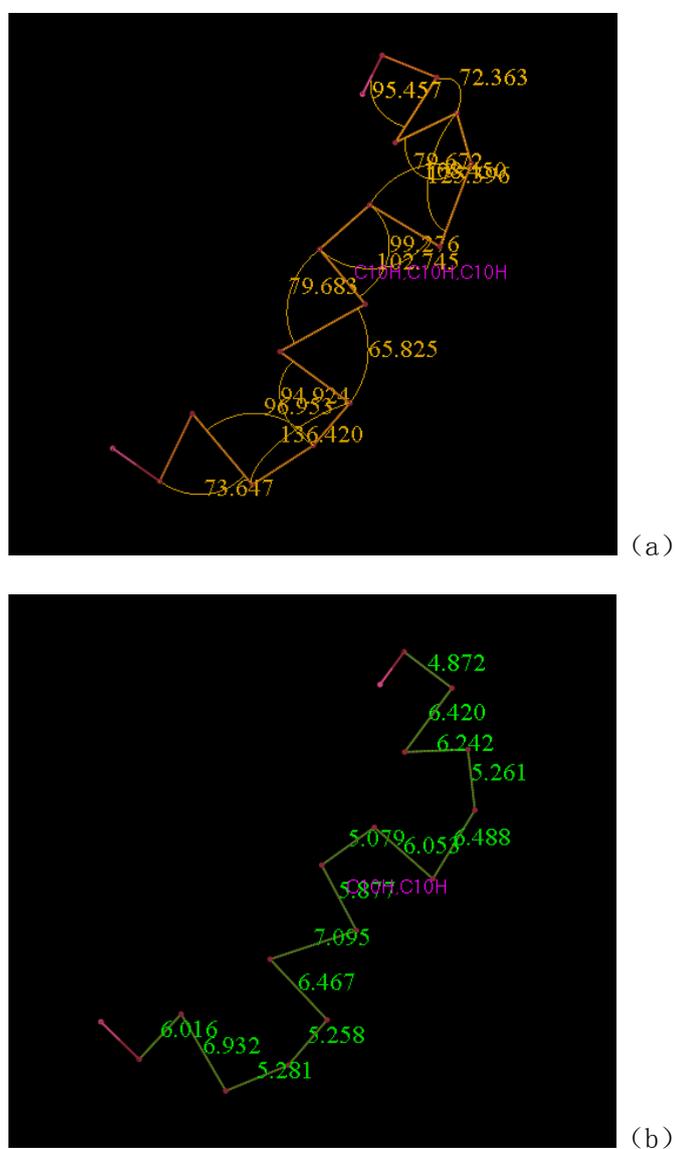


图2.9 介观投影后P3HT分子内键长与键角的计算图，其中a为键角，b为键长

Figure 2.9 P3HT intramolecular bond angles (a) and bond lengths (b) calculation

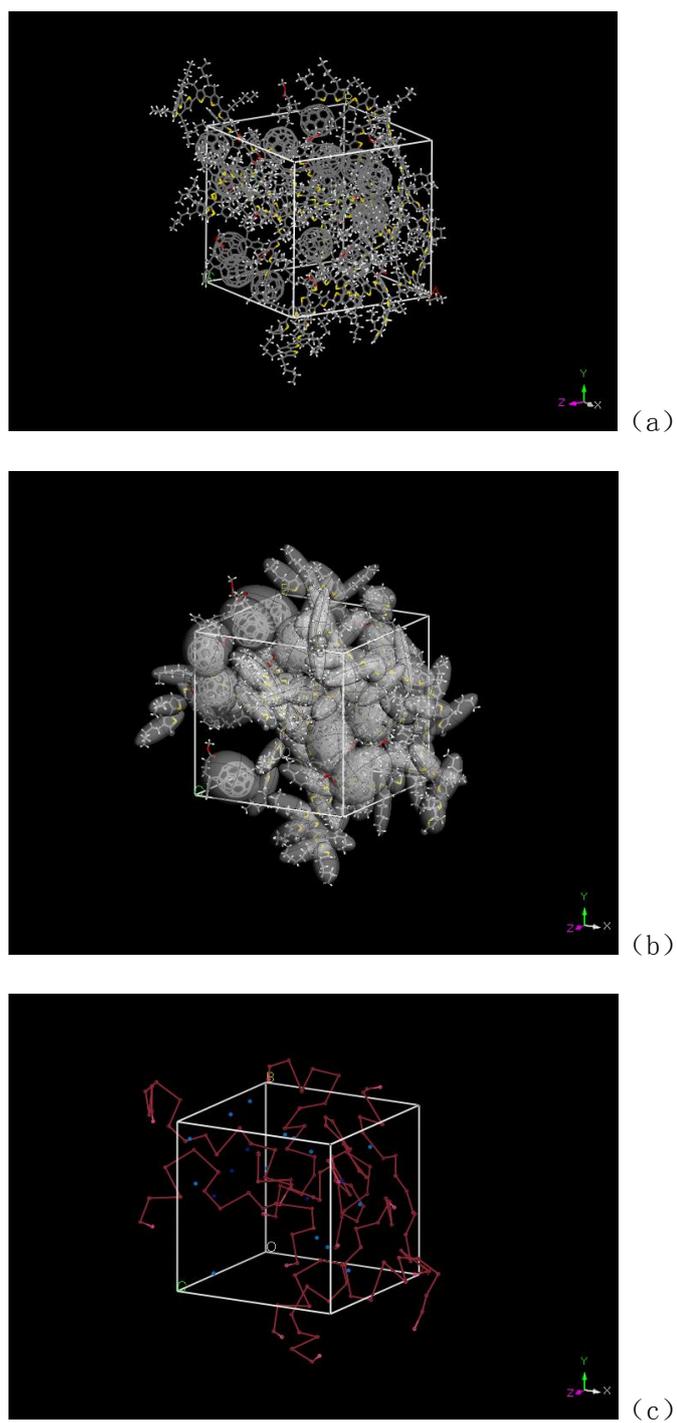
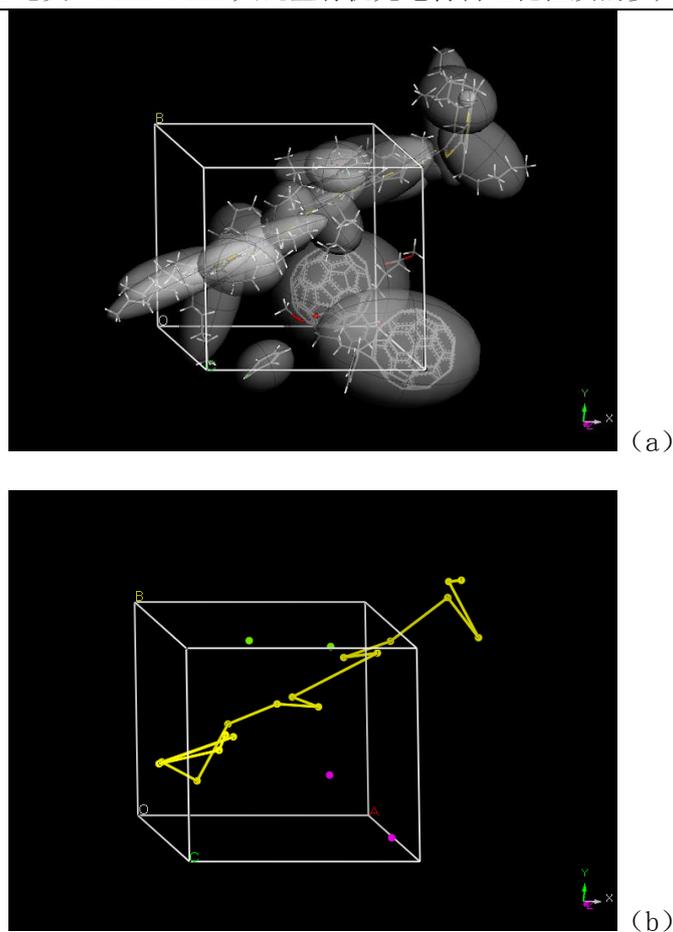


图2.10 多分子二氯苯共混体系的投影图,其中a为微观原子, b为微观粗粒化, c为介观投影

Figure 2.10 Projection view of large P3HT-PCBM-DCB system,

a: microscopic, b:coarse-grained, c: mesoscopic



2.11 简单的二氯苯共混体系的投影图，其中a为微观粗粒化，b为介观投影

Figure 2.11 Projection view of small P3HT-PCBM-DCB system,

a:coarse-grained, b: mesoscopic

(2) 介观尺度上相关参数的计算

在前面成功投影得到的介观结构分布上分别进行了相关参数的计算，得到P3HT分子内珠子之间的二面角为 94.15° ，强度为 $1.50 \text{ kcal/mol/rad}^2$ ，键长为 5.34 \AA ，强度为 $0.21 \text{ kcal/mol/\AA}^2$ ，同时进行了二氯苯、氯苯、氯仿以及硝基苯共混体系中各分子之间珠子的非键相互作用的距离及强度，以二氯苯为例，计算结果如下表所示：

表2.16 二氯苯各组分间的分子作用力

Table 2.16 Intermolecular forces between components in DCB system

	NON_BOND	$R_0(\text{A})$	$D_0(\text{kcal/mol})$
$\text{C}_{10}\text{H}/\text{C}_{10}\text{H}$	LJ_6_12	12.30	0.11
$\text{C}_6\text{H}_4/\text{C}_6\text{H}_4$	LJ_6_12	5.40	1.42
$\text{C}_{72}\text{H}/\text{C}_{72}\text{H}$	LJ_6_12	8.49	0.32

由上表可以看出，共混体系中，二氯苯分子间的珠子距离较近，非键之间的作用较强，PCBM次之，P3HT最弱，而且P3HT分子内珠子间的键长及作用强度远大于其分子间各珠子相互作用距离及强度，说明共混体系中的P3HT是以同一分子内的所有珠子为整体相互作用，而PCBM及DCB是以单独的珠子来相互作用的。这与介观模拟得到的扩散系数的变化规律也是一致的。

2.3.5 共混物体系的介观分布图

通过前面的计算得到了 P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-二氯苯、P3HT-PCBM-氯仿以及 P3HT-PCBM-硝基苯共混体系的斥力参数等相关数据，在此基础上我们分别进行了 DPD 模拟并得到了其介观结构分布及密度分布。为了更好地理解溶剂在相分离中的作用，在对溶剂存在时的共混体系进行介观模拟之前，我们首先对 P3HT/PCBM 共混体系进行了介观模拟。

(1) P3HT/PCBM 二元共混体系的介观分布图

根据计算得到的 P3HT/PCBM 组分间的斥力参数，设置组分间的相对含量为 150: 135，即质量比为 1: 1，分子个数比为 10: 27，模拟时间为 50ps，其它设置均采用默认值，结果如图 2.12 和 2.13 所示。

由上面的介观结构分布图可以看出，P3HT 与 PCBM 呈现出均匀的相分离状况，表现出很好的相容性，形成的是共混型有机太阳能电池中典型的大容量异质结互连续网络结构，该结构对太阳能电池效率的提高具有十分重要的影响。而在该共混体系的密度分布图中，PCBM 与 P3HT 的密度均没有太大的波动，则进一步说明了 PCBM 与 P3HT 两种物质之间的均匀分布。

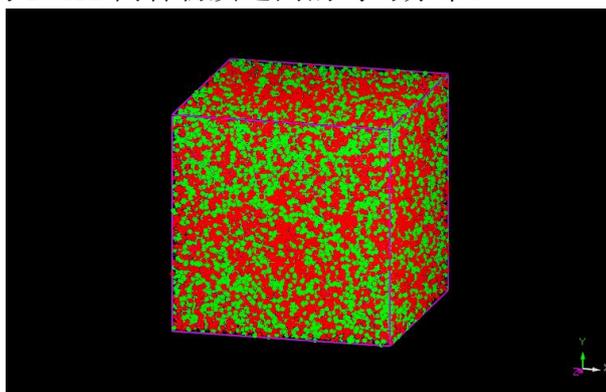


图 2.12 P3HT-PCBM 体系的介观结构分布

Figure 2.12 Mesoscopic structure distribution of P3HT-PCBM system

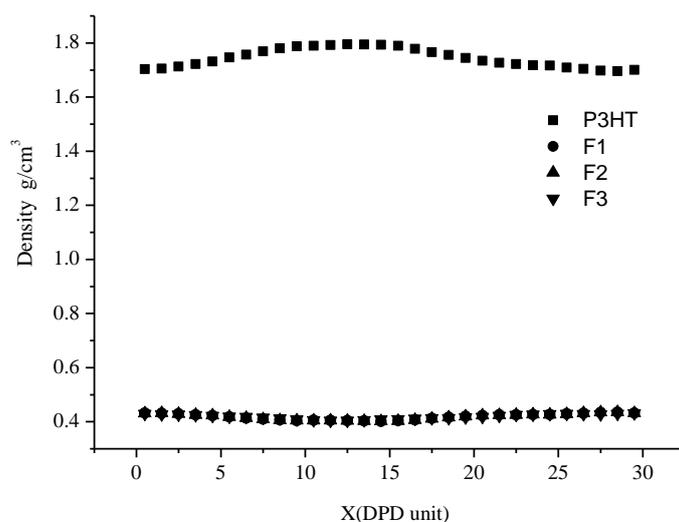


图 2.13 P3HT-PCBM 体系的密度分布

Figure 2.13 Density distribution of P3HT-PCBM system

(2) P3HT-PCBM-二氯苯三元共混体系的介观分布图

根据计算得到的 P3HT-PCBM-二氯苯组分间的斥力参数以及投影得到的 P3HT、PCBM 分子内键长、键角参数，设置 P3HT、PCBM、DCB 的相对含量分别为 150: 135: 7，即分子个数比为 10: 27: 7，其中 P3HT 与 PCBM 的质量比为 1: 1，溶剂含量取 2%，模拟时间为 50ps，其它设置均采用默认值，结果如下图所示：

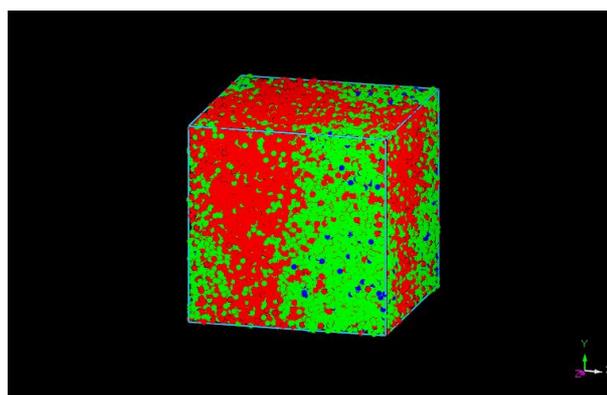


图 2.14 P3HT-PCBM-二氯苯的介观结构分布

Figure 2.14 Mesoscopic structure distribution of P3HT-PCBM-DCB system

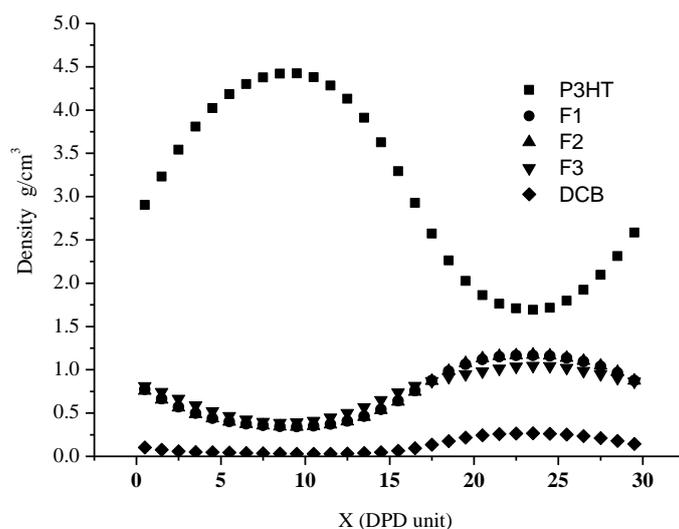


图 2.15 P3HT-PCBM-二氯苯的密度分布

Figure 2.15 Density distribution of P3HT-PCBM-DCB system

在该共混体系的介观结构分布中，由于少量残留溶剂二氯苯的存在，P3HT 与 PCBM 表现出明显的相分离，没有明显的互连续网络，且残留的二氯苯主要集中在 PCBM 相分布中。与之相对应，在该共混体系的密度分布中，虽然 PCBM 的密度变化不大，P3HT 密度却呈现很大的波动。

(3) P3HT-PCBM-氯苯三元共混体系的介观分布图

根据计算得到的 P3HT-PCBM-氯苯各组分间的斥力参数以及投影得到的 P3HT、PCBM 分子内键长、键角参数，设置组分间的相对含量为 150: 135: 8，即分子个数比为 10: 27: 9，其中 P3HT/PCBM 质量比为 1: 1，溶剂氯苯含量取 2%，模拟时间为 50ps，其它设置均采用默认值，结果如图 2.16 和图 2.17 所示：

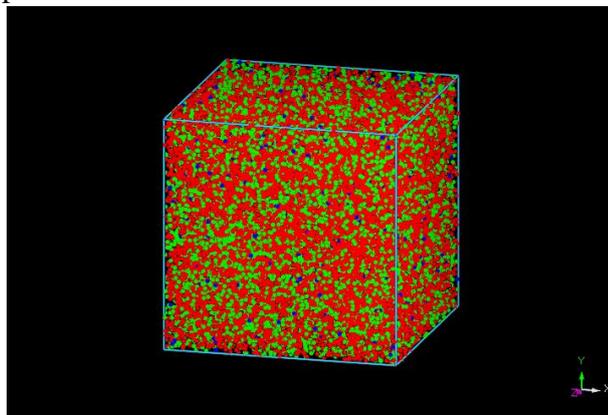


图 2.16 P3HT-PCBM-氯苯体系的介观结构分布

Figure 2.16 Mesoscopic structure distribution of P3HT-PCBM-CB system

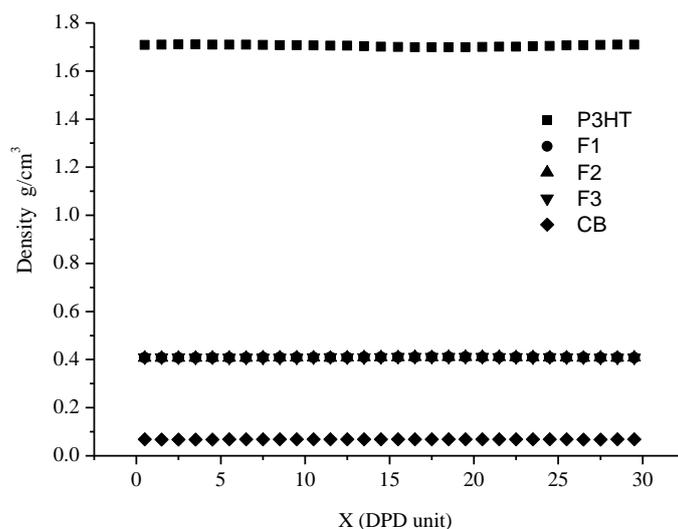


图 2.17 P3HT-PCBM-氯苯的密度分布

Figure 2.17 Density distribution of P3HT-PCBM-CB system

由上面的介观结构分布图可以看出，残留溶剂氯苯的存在并没有影响 P3HT 与 PCBM 的互连续网络结构，呈现出均匀的分布状况，而氯苯主要分布在 P3HT 相与 PCBM 相的边缘处。而在该共混体系的密度分布图中，PCBM 与 P3HT 的密度均没有太大的波动，则进一步说明了 PCBM 与 P3HT 两种物质之间的均匀分布。

(4) P3HT-PCBM-氯仿三元共混体系的介观分布图

根据计算得到的 P3HT-PCBM-氯仿各组分间的斥力参数以及投影得到的 P3HT、PCBM 分子内键长、键角参数，设置组分间的相对含量为 150: 135: 6，即分子个数比为 10: 27: 9，其中 P3HT/PCBM 质量比为 1: 1，溶剂氯仿含量取 2%，模拟时间为 50ps，其它设置均采用默认值，结果如图 2.18 和 2.19 所示。

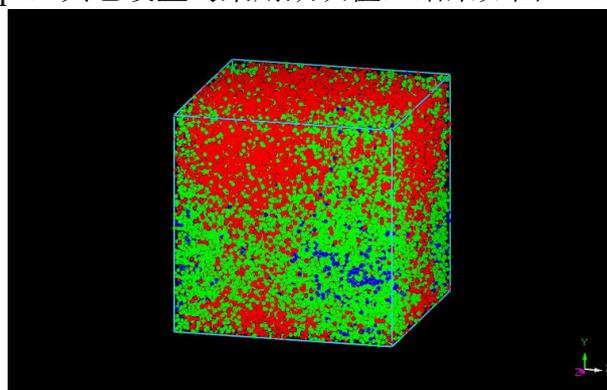


图 2.18 P3HT-PCBM-氯仿体系的介观结构分布

Figure 2.18 Mesoscopic structure distribution of P3HT-PCBM-CF system

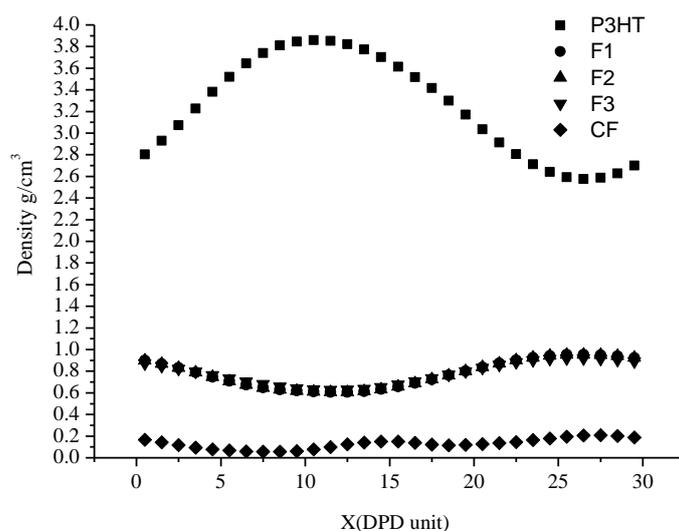


图 2.19 P3HT-PCBM-氯仿体系的密度分布

Figure 2.19 Density distribution of P3HT-PCBM-CF system

在该共混体系的介观结构分布中，由于少量残留溶剂氯仿的存在，P3HT 与 PCBM 表现出明显的相分离，没有明显的互连续网络，且残留的氯仿主要集中在 PCBM 相分布中。与之相对应，在该共混体系的密度分布中，虽然 PCBM 的密度变化不大，P3HT 密度却呈现很大的波动。

(5) P3HT-PCBM-硝基苯三元共混体系的介观分布图

根据计算得到的 P3HT-PCBM-二氯苯组分间的斥力参数以及投影得到的 P3HT、PCBM 分子内键长、键角参数，设置组分间的相对含量为 150: 135: 7，即分子个数比为 10: 27: 7，其中 P3HT/PCBM 质量比为 1: 1，溶剂氯仿含量取 2%，模拟时间为 50ps，其它设置均采用默认值，结果如图 2.20 和图 2.21 所示。

由上面的介观结构分布图可以看出，残留溶剂硝基苯的存在并没有影响 P3HT 与 PCBM 的互连续网络结构，呈现出均匀的相分离状况，而硝基苯主要分布在 P3HT 相与 PCBM 相的边缘处。而在该共混体系的密度分布图中，PCBM 与 P3HT 的密度均没有太大的波动，则进一步说明了 PCBM 与 P3HT 两种物质之间的均匀分布。

综上所述，不考虑残留溶剂的理想状态即 P3HT-PCBM 共混体系呈现均匀相分离的互连续网络结构，溶剂氯苯、硝基苯的残留不会对这种结构产生较大的影响，但溶剂二氯苯、氯仿的残留则使得模拟得到的介观结构分布表现出极不均匀的 P3HT 相分布和 PCBM 相分布。该计算结果与实验现象^[74]相符合，但产生机理还有待进一步探讨。

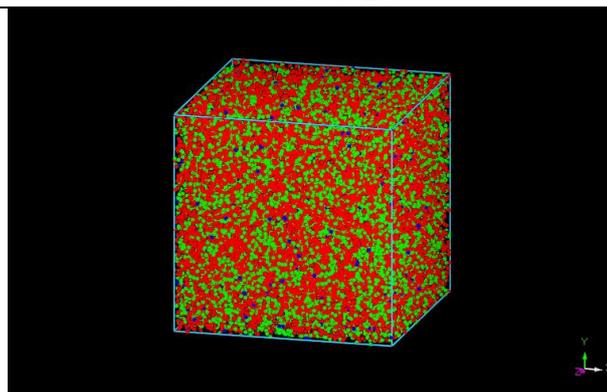


图 2.20 P3HT-PCBM-硝基苯体系的介观结构分布

Figure 2.20 Mesoscopic structure distribution of P3HT-PCBM-NB system

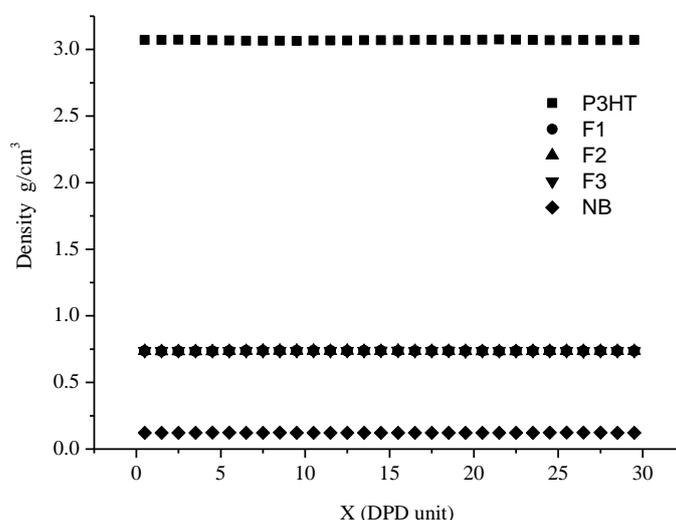


图 2.21 P3HT-PCBM-硝基苯体系的密度分布

Figure 2.21 Density distribution of P3HT-PCBM-NB system

2.4 结论

本节主要确定了P3HT、PCBM及氯苯、氯仿等溶剂分子的模型化合物，计算了DPD模拟需要的参数并对P3HT-PCBM-溶剂共混体系进行了介观模拟和分析，从而探讨了不同残留溶剂对P3HT-PCBM共混体系介观结构分布的影响。首先，通过分子动力学方法计算分析了P3HT、PCBM以及常用残留溶剂氯仿、氯苯等的溶解度参数并确定了各物质的模型化合物。然后，分别计算了P3HT-PCBM-二氯苯、P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-氯仿和P3HT-PCBM-硝基苯共混体系的斥力参数、珠子个数、截断半径等参数。接着，通过微观到介观的投影计算了P3HT分子内珠子之间的距离、角度以及作用强度，同时计算了各组分珠子间的距离、角度以及作用强度。最后，在上述参数的基础上，分别进行了

P3HT-PCBM、P3HT-PCBM-氯仿、P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-二氯苯和 P3HT-PCBM-硝基苯共混体系的介观模拟，得到了各共混体系的介观结构分布及其密度分布，从而探讨了 P3HT-PCBM 共混体系的相分离情况以及不同残留溶剂对该共混体系相分离情况的影响。主要结论如下：

(1) 首先，分别对 P3HT、PCBM、氯苯等溶剂进行了模型的构建并根据分子动力学方法，分别对其进行了溶解度参数的计算。分析得到的氯仿、氯苯和二氯苯的溶解度参数分别为 $18.69(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ 、 $19.58(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ 和 $20.81(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ ，与文献参考值 $19.03(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ 、 $19.64(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ 和 $20.5(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ 具有很好的一致性，从而确定了其模型化合物。考察了 PCBM 溶解度参数随温度、分子个数和系综选择的变化规律，结果表明，随着温度的升高而减小，随着分子个数的增加而增大，但变化幅度不大，NPT 系综下的计算分析结果更接近实验值，NVT 系综下的计算结果更稳定一些。溶解度参数 NPT 系综下的变化范围为 $20.75(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ - $21.45(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ ，NVT 系综下的变化范围为 $20.40(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ - $20.52(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ ，都与文献查阅到的 $21.9(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ 有相差不大，从而确定了 PCBM 的模型化合物。

考察了 P3HT 溶解度参数随分子个数、模拟时间、系综选择以及聚合度的变化规律，结果显示，在 NVT 系综和 NPT 系综中，选择 NVT 系综计算模拟出来的结果更接近实验值，模拟时间对计算结果则没有影响，非晶分子个数的影响没有表现出很强的规律性，聚合度的增加会使计算得到的溶解度参数值下降，但幅度比较小，整个模拟过程中得到的 P3HT 的溶解度参数最大为 $17.65(\text{J}/\text{m}^3)^{0.5}$ ，最终选择以聚合度为 15 的聚合物作为本论文中 P3HT 的模型化合物，非晶分子个数确定为 15。

(2) 然后，利用内聚能法和溶解度参数法计算了 P3HT-PCBM-二氯苯共混体系的斥力参数，两种方法的计算结果类似，因此，采用简单的溶解度参数法计算了 P3HT-PCBM-氯仿、P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-硝基苯共混体系的斥力参数。此外，通过课题组编写的软件程序成功实现了不同共混体系从微观到介观的投影，计算了 P3HT 分子内及各共混体系组分间的距离、角度和作用强度并确定了截断半径、珠子个数、微观与介观之间长度与时间的转换参数等 DPD 模拟需要的其它参数，从而为接下来的 DPD 模拟提供了条件。

(3) 在得到的斥力参数的基础上，利用 DPD 方法，分别对 P3HT-PCBM、P3HT-PCBM-氯仿、P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-二氯苯和 P3HT-PCBM-硝基苯共混体系进行了介观模拟，得到了不同共混体系的介观结构分布和密度分布。计算结果显示，不考虑残留溶剂时，P3HT-PCBM 共混体系呈现均匀相分离的互连续网络结构，而溶剂氯苯、硝基苯的残留不会对这种结构产生较大的影响，

残留溶剂主要集中在相分离界面处，但溶剂二氯苯、氯仿的残留则使得模拟得到的介观结构分布表现出极不均匀的 P3HT 相分布和 PCBM 相分布，具有明显的分层现象，且残留溶剂主要分布在 PCBM 相。

第3章 微观尺度上的计算模拟

本章是在介观模拟的基础上，借助于混合蒙特卡罗（Hybrid Monte Carlo）方法，结合分子力学（MM）和分子动力学（MD）方法实现了对残留溶剂存在下，P3HT-PCBM共混物体系的微观尺度模拟并计算P3HT-PCBM-DCB、P3HT-PCBM-氯仿共混物体系在溶剂存在下的玻璃化温度、溶剂的扩散系数等理化性质。

首先，在介观模拟的基础上，根据得到的共混体系的介观分布图及其密度分布曲线，得到微观计算模拟需要的分子个数比。然后，建立非晶模型并进行能量最小化和结构优化，同时借助于杂化蒙特卡罗方法，从而实现从介观到微观的投影。最后，对建好的模型进行不同温度下的分子动力学计算，可以得到共混物体系的玻璃化温度，选择一定的分子动力学计算结果进行分析，同时可以得到溶剂的扩散系数等理化性质。

值得指出的是，从介观到微观的投影，采用的是蒙特卡罗方法，而不是通过前面提到的已经成功实现了微观到介观投影的编程软件，这主要是因为所得到的介观到微观的投影只有位置的信息，得不到具体的构象信息，而这一信息通过杂化蒙特卡罗可以得到。根据热力学第二定律，平衡系统的能量最低。而遍历假设说明在相同能量下，系统会经历所有可能的构象。因此，利用杂化蒙特卡罗可以取得相同能量下最大可能机率的构象，从而成功实现介观到微观的投影，得到基于前文DPD计算、HMC投影和MD计算模拟的动态平衡时共混体系局部区域的微观结构图。

3.1 计算原理

3.1.1 蒙特卡罗方法原理

蒙特卡罗（Monte Carlo, MC）方法即所谓的随机模拟(Random Simulation)方法，它的基本思想是通过建立一个概率模型或过程的观察或抽样试验来计算所求参数的统计特征，并给出所求解的近似值，而解的精确度可用估计值的标准误差来表示，从而为数学、物理、工程技术以及生产管理等方面的问题的求解提供一种思路。MC方法可以分为简单蒙特卡罗(Simple Monte Carlo, SMC)方法和杂化蒙特卡罗(Hybrid Monte Carlo, HMC)方法。

SMC方法主要用于低密度体系，这是因为在低密度体系中，MC模拟步骤之间有充足的空间来使链的构型发生变化，从而使链进行旋转和自由生长，而且

单个的原子会被随机接受的原子所取代，故对于简单体系，SMC 方法就可以很好的处理。而 HMC 方法广泛应用于高密度体系^[74]，这主要是由高密度聚合物的复杂性决定的。在这样的体系中，聚合物原子密度较高，长链之间的相互连接使得自由空阙变小，抑制了势能，使过程必须使用小步长，这种小步长的使用意味着在密集的聚合物体系中，许多松弛时间不能被分子动力学有效地识别，从而使得计算结果不精确。同时 MC 算法被这种有限的空间所限制，任何一个大的构型的改变，如果被接受，不可避免地会导致与其他原子空间位的重叠，产生不可接受的备选构型，故采用 HMC 方法。

HMC 方法是一种全域更新的 MC 方法，其基础为 Hamilton 方程。在经典力学中，可以用位置和动量描述 $2n$ 维空间中的点，这个 n 维空间称为相空间。相空间的某一点随位置和动量的变化过程可由 Hamilton 方程描述。通过高斯分布 (Gaussian Distribution) 引入一组独立的动量变化值 $p = (p_1, \dots, p_n)$ ，将动量加入到势能项中，从而在相空间中产生一个总的 Hamiltonian

$$H(p, q) = -\log f(q) + \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 \quad (3.1)$$

相应的正则分布(Canonical Distribution)公式为

$$\pi(p, q) = \frac{1}{Z_H} \exp\{-H(p, q)\} \quad (3.2)$$

然后通过了吉布斯 (Gibbs) 方法和 Metropolis 方法，进行取样，其取样公式为

$$f(x) = \frac{1}{Z} \exp\{-(-\log f(x))\} \quad (3.3)$$

该公式中通过 Metropolis 算法来计算能量函数 $-\log f(x)$ ，最后抛弃动量变量，只用正确的边际分布函数来表示位置变量。于是，通过在虚构的时间尺度内模拟 Hamilton 动力学成功地引入了动量变化并有效地增大了相空间的大小。

HMC 方法的有效性建立在 Hamiltonian 动力学的三个性质：时间可逆性、能量守恒和 Liouville 理论。

① 时间可逆性

Hamiltonian 经典力学方程为

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{d\tau} &= \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = p_i \\ \frac{dp_i}{d\tau} &= \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial \log f(q)}{\partial q_i} \end{aligned} \quad (3.4)$$

在以上的方程所计算的体系在转置过程中是不变的。

$$\tau \rightarrow -\tau = \tau' \quad p \rightarrow -p = p' \quad q \rightarrow q = q' \quad (3.5)$$

从上面的几种转置可以得到哈密顿量变为

$$H'(q', p') = -\log f(q') + \frac{1}{2} \sum_i (p'_i)^2 = -\log f(q) + \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 = H(p, q) \quad (3.6)$$

Hamilton 方程可以变为

$$\begin{aligned} \frac{dq}{d\tau} = \frac{\partial H'}{\partial p'} &\leftrightarrow -\frac{dq}{d\tau} = -\frac{\partial H}{\partial p} \\ \frac{dp'}{d\tau'} = -\frac{\partial H'}{\partial q'} &\leftrightarrow -\frac{dp}{d\tau} = \frac{\partial H}{\partial q} \end{aligned} \quad (3.7)$$

从以上的推理可知 HMC 的取样过程在时间上具有可逆性。

② 能量守恒

通过 Hamilton 方程就可以得到任意一个 $F(q, p)$ 随着时间的改变速率。

$$\frac{d}{d\tau} F(q, p) = \frac{\partial F}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial F}{\partial p} \dot{p} \quad (3.8)$$

用 Hamilton 方程取代可以得到

$$\frac{d}{d\tau} F(q, p) = \frac{\partial F}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial F}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \equiv \{H, F\} \quad (3.9)$$

上式的最后一项就是 Poisson Bracket。取 $F=H$ ，可以得到

$$\frac{d}{d\tau} H(q, p) = 0 \quad (3.10)$$

因此当其他物理量改变时，能量不会发生变化，即总能量是时间的常数。

③ 刘维尔 (Liouville) 理论

Liouville 理论即相空间体积不变理论，其内容为取出相空间的一小块体积 V ，体积中的每一点代表不同体系中哈密顿量相同，但是初始条件不同。在一段时间后体积中的每一点会出现在相空间的任意地方。但是移动方程表明这些点所覆盖的相空间的体积是不变的。在任意时间 τ_0 选取相空间的任意区域 D_0 ，在不失去普遍性的条件下，假设初始时间为 0。在时间 τ 下选取相空间的区域 $D(\tau)$ 。

对于任意区域 $D(\tau)$ 的体积可以写成下式

$$v(\tau) = \int_{D(\tau)} dp' dq' = \int_{D(0)} \det(I + \tau M) dq dp + O(\tau) \quad (3.11)$$

在 (3.27) 中用到了变量的变化

$$\begin{aligned} q' &= q + \tau \dot{q} + o(\tau) \\ p' &= p + \tau \dot{p} + o(\tau) \end{aligned} \quad (3.12)$$

矩阵 M 是关于位置和动量的 Jacobean 矩阵

$$\det(I + \tau M) = 1 + \tau \text{tr} M + o(\tau) \quad (3.13)$$

其中 $\text{tr} M$ 为 M 矩阵的迹，公式如下

$$\text{tr} M = \frac{\partial \dot{q}}{\partial q} + \frac{\partial \dot{p}}{\partial p} = \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right) - \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial q} \right) = 0 \quad (3.14)$$

将 Hamilton 方程代入上式，并假设 Hamilton 的二阶偏导连续，上式可以写成

$$v(\tau) = \int_{D(0)} (1 + 0) dq dp + o(\tau) \quad (3.15)$$

$$\left. \frac{d}{d\tau} v(\tau) \right|_0 = 0 \quad (3.16)$$

因为 $\tau_0 = 0$ 是任意的，所以一阶导数为 0，因此体积是时间的常数。

为了模拟 Hamilton 动力学，需要对运动方程进行离散化，离散化过程中要求积分面积不变并且过程具有时间可逆性。满足以上条件的离散算法是蛙跳算法^[75]。这种算法分为三个步骤。

首先，动量前进 1/2 步。

$$\hat{p}_i(\tau + \varepsilon / 2) = \hat{p}_i(\tau) + \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial \log f}{\partial q_i}(\hat{q}(\tau)) \quad (3.17)$$

其次，位置前进一步。

$$\hat{q}_i(\tau + \varepsilon) = \hat{q}_i(\tau) + \varepsilon p_i(\tau + \varepsilon / 2) \quad (3.18)$$

最后，动量再前进 1/2 步。

$$\hat{p}_i(\tau + \varepsilon) = \hat{p}_i(\tau + \varepsilon / 2) + \frac{\varepsilon}{2} \frac{\partial \log f}{\partial q_i}(\hat{q}(\tau + \varepsilon)) \quad (3.19)$$

从以上的公式可以看出，蛙跳离散化算法有以下 3 个性质： H 几乎保持不变、体积保持不变、时间可逆。在以上几步完成后，就可以得到在时间 $\tau + \varepsilon$ 时的动量和位置，该备选状态是否接受是由下面的公式判定：

$$\min\{1, \exp[-(H' - H)]\} \quad (3.20)$$

与 MD 方法相比，HMC 方法有很好的数学稳定性并且在任意时间步长下都有精确的结果，在 MD 积分下产生的离散误差与正则分布是独立的，而在 HMC 算法中对时间步长只有一个要求那就是步长的选择必须产生合理的接受概率。通过改变离散化的步长可以改变接受概率的值，即可以通过采用足够小的步长或短的运动轨迹来使误差足够小，从而使接受概率趋近 1，因此，HMC 方法适合计算高密度的聚合物体系。

3.1.2 玻璃化温度的计算原理

玻璃化温度 (T_g) 指的是聚合物由玻璃态转变到高弹态的温度, 它和体系内高分子链的柔顺性以及分子链间相互作用力的大小有关, 是聚合物重要的热力学性质之一。P3HT 的玻璃化温度由于对太阳能电池的制备条件、退火处理温度以及形成的互连续网络的形貌影响很大, 因而成为目前制约太阳能效率进一步提高的主要因素。

目前, 对于高分子的玻璃化转化机理主要提出了自由体积理论、热力学理论和动力学理论 3 种理论。自由体积理论认为在 T_g 之下随着温度的升高, 高分子自由体积的改变是非常小的, 但在玻璃化转变处却有一个突变, 测量自由体积随温度变化曲线上的拐点是获得 T_g 的一种方法。利用分子动力学方法预测高分子体系的 T_g 是一种有用且有效的方法, 该论文中 P3HT、PMMA、P3HT-PCBM、P3HT-PCBM-氯仿、P3HT-PCBM-二氯苯等玻璃化温度的计算主要采用了分子动力学方法。

分子动力学方法计算玻璃化温度, 具体计算过程与分子动力学方法计算溶解度参数的过程相差不大, 都主要是建立非晶模型、退火处理与分子动力学计算并进行分析。不同的是在对退火处理之后的结构进行分子动力学计算的过程中, 需要将已退火处理的体系温度(初始温度为298K)升高至目标温度, 然后在目标温度与初始温度之间, 对建立的模型进行阶段性降温的MD模拟, 每个阶段的MD模拟降温25K, 前一阶段(较高温度)MD模拟的最终平衡构象用作后一阶段(较低温度)MD模拟的起始构象。每一阶段先进行50 ps等温等容(NVT)系综的MD模拟, 再进行100 ps等温等压(NPT)系综的MD模拟, 此时, 体系已经平衡, 可用于分析。这样可以得到物质的比体积与温度的关系, 从而得到其玻璃化温度。

3.1.3 扩散系数的计算原理

研究共混物中小分子的扩散系数主要采用MD方法, 在聚合物中, 小分子的扩散会受到高分子浓度、扩散分子自身的大小和形状、高分子结构及温度等多种因素的影响, 根据不同的定义可以计算不同条件下的扩散系数。其中自扩散系数用于表征没有浓度梯度时分子的布朗运动, 是研究其它类型扩散的基础。目前运用分子动力学模拟计算扩散系数主要有Einstein和Green-Kubo两种方法^[76]:

(1) Einstein 法

Einstein 法将扩散系数 D 与均方位移 (mean square displacement, MSD) 进行关联, 可以通过均方位移来估算, 是时间的函数^[77]。采用如下公式计算:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (3.21)$$

其中 \mathbf{r} 为原子 i 的位置矢量,如果模拟的是一个周期性的系统,比如用无定形的元胞,位置矢量指的是模拟开始时所给的坐标值。 $r_i(t)$ 代表 t 时刻粒子的坐标, $r_i(0)$ 表粒子的初始坐标, N 是粒子数, $\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$ 是指均方位移 MSD 的系综平均, Einstein 方程假设物质在分子中自由运动,且均方位移的值已经对粒子数 N 做了平均,在这种情况下, MSD 与 D 呈线性关系,此时关系式如下:

$$D = \frac{a}{6} \quad (3.22)$$

式中 a 为均方位移曲线的斜率,只有当 $\log MSD / \log t = 1$ 时才能使用上式计算小分子的自扩散系数^[78]。

(2) Green-Kubo 法

从微观角度,自扩散系数可以通过粒子的速度自相关函数获得。如果扩散物质的浓度比较低,粒子之间的相互作用力为短程力,则自扩散系数可以表示为下面的式子:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle dt \quad (3.23)$$

其中 v_i 为原子 i 的速率,这里计算的同样是整个时间内的平均值。这就是平衡系统用时间相关函数求取扩散系数的 Green-Kubo 关联式。

本文选用 Einstein 法来计算残留溶剂氯仿、二氯苯在 P3HT、PCBM 共混物体系中的扩散系数。

3.2 计算方法

本节对微观尺度上的玻璃化温度、扩散系数以及径向分布函数的计算均采用分子动力学方法,下面以P3HT玻璃化温度的计算分析为例进行说明。

首先,构建P3HT单体模型。根据其单体分子式 $C_{10}H_{16}S_1$, 利用Material Visualizer画出P3HT单体结构模型并进行能量优化直至收敛,如图3.1所示:

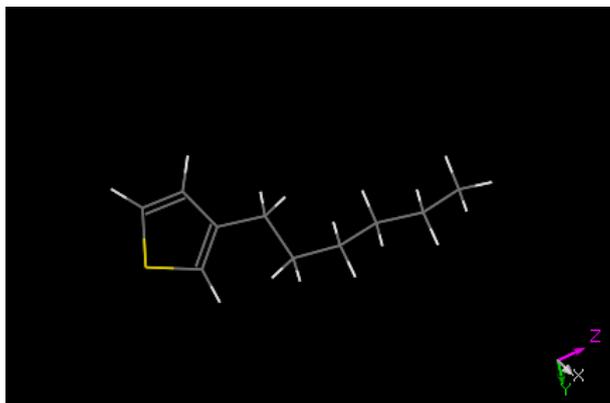


图3.1 P3HT单体结构模型

Figure 3.1 Monomer structure model of P3HT

其次，构建P3HT高分子链模型。将优化好的P3HT单体设置为重复单元同时指定聚合的头原子、尾原子和基本骨架，利用Build模块中的Homopolymer选项构建含有15个单体的P3HT高分子链并对其进行能量最小化直至收敛，如图2.6。

然后，构建P3HT非晶模型。使用Amorphous Cell(无定形胞元模块)构建无定形P3HT模型：在298 K、0.101 MPa条件下，搭建含有15根已优化后的P3HT高分子链、密度为 1.33 g/cm^3 和带有三维周期性边界条件的无定形P3HT胞元，此时晶胞参数为 $a=b=c=4.38 \text{ nm}$ 。对无定形P3HT进行能量最小化直至收敛，优化后的无定形P3HT结构如图3.2所示：

接着，对建好的P3HT非晶模型进行退火处理，以消除建造模型过程中的局部不合理结构。退火采用5个循环，温度梯度为50K，初始温度为135K，中间温度为435K，每个循环在NPT系综下进行100ps的分子动力学计算，采用Andersen控温，采用Berendsen控压。体系在经历了高温下的多次松弛后，空间结构逐渐优化，为下一步的MD模拟提供了比较合理的平衡几何构象。随后，在298 K、NPT系综下对整个体系进行10 ps的MD计算，使得密度逐渐稳定至 1.33 g/cm^3 。

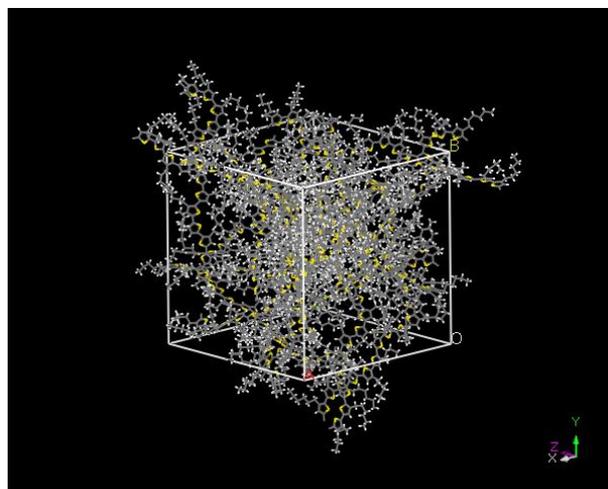


图3.2 P3HT的非晶模型

Figure 3.2 Amorphous model of P3HT

最后进行MD模拟。将已退火处理的体系温度(初始温度为298 K)升高至385 K，在0.101 MPa时选择NPT系综进行10ps的MD模拟，直至达到平衡状态时止。然后在185K-385K之间，对建立的模型进行阶段性降温的MD模拟，每个阶段的MD模拟降温25 K，前一阶段(较高温)MD模拟的最终平衡构象用作后一阶段(较低温)MD模拟的起始构象。每一阶段先进行10 ps等温等容(NVT)

系综的 MD 模拟, 再进行 50 ps 等温等压(NPT)系综的 MD 模拟, 后 50 ps 体系已经平衡, 用于分析。这样可以得到 P3HT 模拟体系的比体积与温度的关系, 从而得到其玻璃化温度。

计算扩散系数的分子动力学计算大致类似于溶解度参数及玻璃化温度的计算, 不同点在于扩散系数计算过程中的分子动力学模拟需要先进行 10ps 的 NVT 计算, 再进行 50ps 的 NPT 计算, 最后进行 100ps 的 NVE 计算。每 0.5ps 保存一次轨迹, 最后 100ps 的 NVE 模拟得到的结构图进行 MSD 分析并根据公式 (3.22) 得到溶剂分子的扩散系数。

3.3 计算结果与讨论

3.3.1 玻璃化温度的计算模拟

3.3.1.1 模拟体系平衡的判定

判别MD模拟达到平衡的标准有两个: 一是温度平衡, 温度变化的标准偏差应小于5%; 二是能量平衡, 能量恒定或沿恒定值上下波动较小。以285K时P3HT聚合物的非晶模型的MD模拟达到的平衡态为例来进行分析, 温度和能量随时间的变化曲线分别如图3.3和图3.4所示。

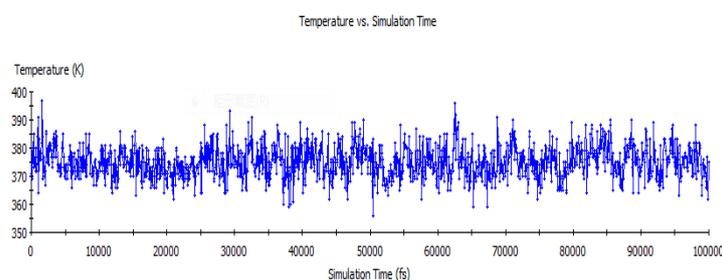


图3.3 温度随时间的变化曲线

Figure 3.3 The curve of temperature over time

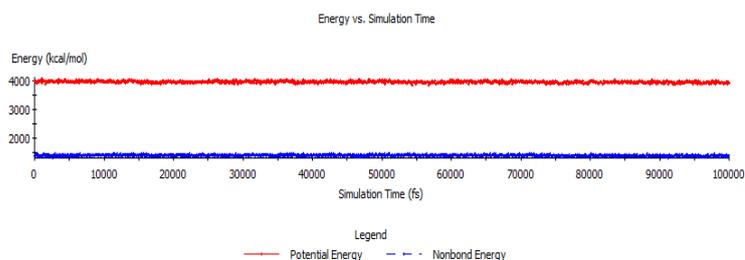


图3.4 能量随时间的变化曲线

Figure 3.4 The curve of energy over time

由上图可知，经过MD模拟，体系的温度和能量均达到其平衡标准，可以认为该体系的MD模拟已经达到平衡。其它体系模拟平衡的判定与此类似，不再重述。

3.3.1.2 P3HT 玻璃化温度的计算

自由体积理论认为在 T_g 之下随着温度的升高，高分子自由体积的改变是非常小的，但在玻璃化转变处却有一个突变，测量自由体积随温度变化曲线上的拐点是获得 T_g 的一种方法。

利用该方法通过测量自由体积随温度变化曲线上的拐点来获得 P3HT 的玻璃化温度。模拟过程中控制在 185K-385K 之间，对建立的模型进行阶段性降温的 MD 模拟，于是可以得到 P3HT 的比体积与温度的关系曲线如图 3.6 所示。

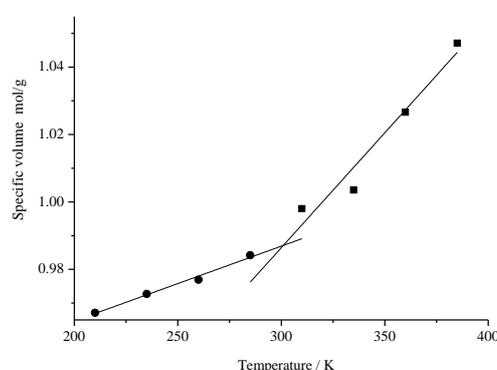


图3.6 P3HT的比体积随温度的变化

Figure 3.6 Specific volume change with temperature in P3HT

由图3.6可知，当温度高于300K时，高分子由于链段的扩散，体积随温度的变化较大；当温度低于300K时，链段运动趋缓，温度引起的体积变化较小；两直线在300K处相交，故300K是对该体系MD模拟计算得到的 T_g 。

由于 P3HT 聚合度的多样性、规整度的不确定性以及玻璃化温度实验过程中存在的种种问题，目前关于 P3HT 的玻璃化温度还没有统一的测定结果。T.Thurn-Albrecht 等^[79]的研究结果显示，规整的（regioregular）P3HT 在 225 °C 时会出现一个由晶体向分层的、液晶转变的过程；无规的（regiorandom）P3HT 则显示出其 $T_g \approx -3^\circ\text{C}$ 。赵军等^[80]应用 DSC 方法测试的结果显示，P3HT（规整度）98% 的玻璃化转变温度为 12.1 °C。A.Swinnen 等^[81]应用 MTDSC 方法测试得到 P3HT（规整度）98% 的玻璃化转变温度为 5.8 °C。

根据文献资料^[82]显示，在计算玻璃化温度的过程中，计算模拟值通常比实验

值要高出5-50℃。我们模拟的是规整的P3HT，无论是5.8℃还是12.1℃的实验数据，都与我们得到27℃相差不大，因此可以得出模拟结果与文献资料具有较好的吻合，说明在T_g附近分子系统的某些性质会产生突变。模拟值稍高于实验值，两种方法的最终结果仍存在着一定的偏差，这主要是由于一方面模拟过程中的升温速率（或降温速率）比实测过程中的温度变化相对较快，使得模拟结果偏高；另一方面模拟体系根据真实体系的主要性质构建，没有考虑到P3HT的相对分子质量高低和分子参数等的情况使得模拟体系与真实体系有一定的偏差，其结果可能使T_g的模拟值偏高。

3.3.1.3 P3HT、PCBM 共混物的玻璃化温度的计算

利用同样的方法通过测量自由体积随温度变化曲线上的拐点来获得 P3HT、PCBM 共混物的玻璃化温度。计算模拟过程中，在 200K-500K 之间，对建立的模型进行阶段性降温的 MD 模拟，分析得到 P3HT 和 PCBM 共混物的比体积与温度的关系曲线如图 3.7 所示。

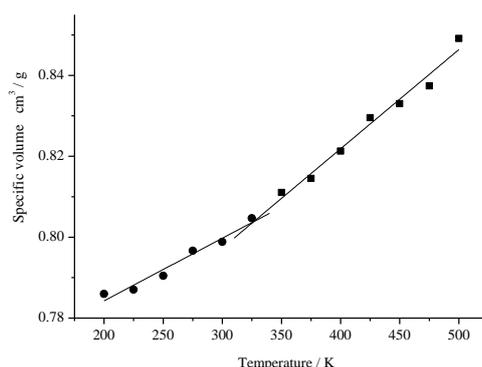


图3.7 P3HT-PCBM共混体系的比体积随温度的变化

Figure 3.7 Specific volume change with temperature in P3HT-PCBM system

由图3.7可以看出，两直线在325K处相交，故325K（52℃）是对该体系MD模拟计算得到的T_g。A.Swinnen等^[81]的研究表明，以氯苯为溶剂制备的P3HT-PCBM太阳能电池，当PCBM的含量为50%左右时，混合物的玻璃化温度为40℃左右。赵军等^[80]的分析结果显示，以氯苯为溶剂制备的P3HT-PCBM太阳能电池，当PCBM的含量为50%左右时，混合物的玻璃化温度为47℃左右。

实验表明，以P3HT和PCBM为活性层的太阳能电池，其活性层的形貌对电池效率影响很大，而形貌主要受P3HT和PCBM混合比的影响。目前的研究水平表明P3HT:PCBM质量比为1:1时，可以形成有利于光电子传递的互连续网络结构。

分子动力学计算模拟分析得到的PCBM:P3HT质量比为1:1时其混合物的

玻璃化温度为 52°C ，与实验测得数据相差不大。一方面由该计算模拟结果可以看出，分子动力学方法计算模拟两两混合物的玻璃化温度也具有较好的可行性。另一方面，该结果相较于前面计算模拟分析得到P3HT纯物质的玻璃化温度 27°C ，增大了 25°C ，且小于PCBM的玻璃化温度测量结果 132°C ，这有利地说明了PCBM:P3HT质量比为1:1时有很好的相溶性，故计算结果为一个位于P3HT玻璃化温度和PCBM玻璃化温度之间的一个值，而不是代表不同物质富集区的两个玻璃化温度值。

3.3.1.4 P3HT、PCBM 和氯仿共混物的玻璃化温度的计算

利用同样的方法通过测量自由体积随温度变化曲线上的拐点来获得 P3HT、PCBM 和氯仿共混物的玻璃化温度。计算模拟过程中，在 225K-475K 之间，对建立的模型进行阶段性降温的 MD 模拟，分析得到 P3HT、PCBM 和氯仿共混物的比体积与温度的关系曲线如图 3.7 所示：

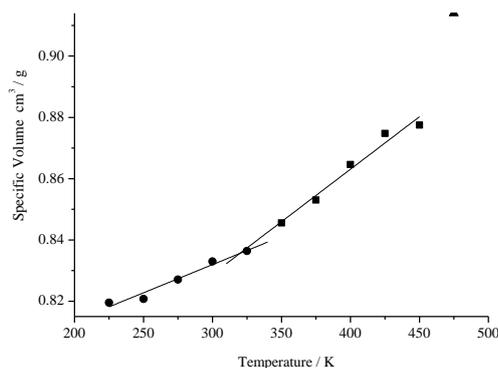


图3.8 P3HT、PCBM、CF共混体系的比体积随温度的变化

Figure 3.8 Specific volume change with temperature in P3HT-PCBM-CF system

由上图可以看出，两直线在 315K 处相交，故 315K (42°C) 是对该体系 MD 模拟计算得到的 T_g 。研究过程中没有找到 P3HT、PCBM 以及氯仿三者混合时玻璃化温度测量的相关数据，无法进行计算模拟值与实验值的对比分析，但可以与 P3HT 以及 P3HT-PCBM 混合物的计算模拟结果进行比较与分析。P3HT、PCBM 以及氯仿混合物的计算分析值为 42°C ，远小于混合物中玻璃化温度最大的 PCBM 的值 132°C ，略大于 P3HT 的计算值 27°C ，说明该计算结果位于混合物中各组分的玻璃化温度值之间，具有一定的参考价值。

此外，还可以将 425K 以上的点进行线性模拟，此时在 400K 附近就出现了另一个玻璃化温度，从而表征 P3HT、PCBM 的富集区域，这与接管得到的二氯苯三元体系呈现不均匀分布的结论相一致。该计算分析值比 P3HT-PCBM 混合物的计算分析值 52°C 减小了 10°C ，因此，可以预测氯仿溶剂的残留会使得

P3HT-PCBM 混合物的玻璃化温度减小，从而影响太阳能电池的制备过程。

3.3.1.5 P3HT、PCBM 和 DCB 共混物的玻璃化温度的计算

利用同样的方法通过测量自由体积随温度变化曲线上的拐点来获得P3HT、PCBM和DCB共混物的玻璃化温度。计算模拟过程中，在225K-475K之间，对建立的模型进行阶段性降温的MD模拟，分析得到P3HT、PCBM和DCB共混物的比体积与温度的关系曲线如图3.7所示。

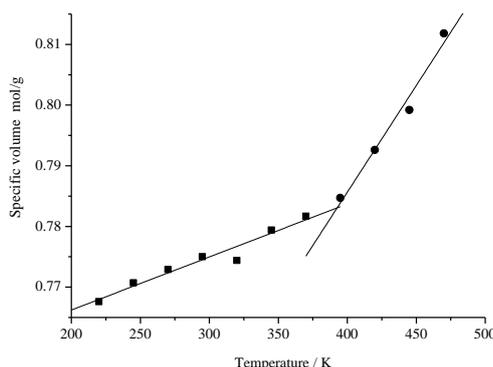


图3.9 P3HT、PCBM、DCB共混体系的比体积随温度的变化

Figure 3.9 Specific volume change with temperature in P3HT-PCBM-DCB system

由上图可以看出，两直线在390K处相交，故390K（122℃）是对该体系MD模拟计算得到的T_g。P3HT、PCBM以及DCB混合物的计算分析值为122℃，略小于混合物中玻璃化温度最大的PCBM的值132℃，远大于P3HT的值27℃，说明该计算结果位于混合物中各组分的玻璃化温度值，具有一定的参考价值。

此外，还可以将325K以下的点进行线性模拟，400K以上的点进行模拟，此时在300K附近就出现了另一个玻璃化温度，从而表征P3HT、PCBM的富集区域，这与相分离得到的二氯苯三元体系呈现不均匀分布的结论相一致。

3.3.2 扩散系数的计算模拟

3.3.2.1 P3HT-PCBM-氯仿共混物中溶剂氯仿扩散系数的计算

动力学模拟完成后，对轨迹文件进行分析，可以得到不同温度下溶剂氯仿在P3HT、PCBM和氯仿共混物膜中扩散的均方位移曲线，然后根据Einstein法将扩散系数与均方位移（MSD）相关联，得到模拟计算的扩散系数见表3.2:

根据表1中扩散系数的整体变化趋势可知，玻璃化温度以上的扩散系数明显大于玻璃化温度以下的扩散系数，而且，改变相同的温度，橡胶态下扩散系数变化的幅度也明显大于玻璃态下的变化幅度。更重要的是聚合物膜的制备常在玻璃化温度以下进行，因此膜的制备过程中溶剂不能完全挥发出去，于是探讨残留溶

剂对聚合物膜结构和性能的影响显得十分必要且意义重大。

表3.1 氯仿在P3HT-PCBM-氯仿共混物中不同温度下的扩散系数

Table 3.1 Diffusion coefficient of CF in P3HT-PCBM-CF at different temperatures

Temperature (K)	425	350	300	225
a ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	0.39	0.25	0.17	0.16
Diffusivity ($10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$)	6.47	4.22	2.82	2.60

3.3.2.2 P3HT-PCBM-DCB共混物中溶剂二氯苯扩散系数的计算

动力学模拟完成后,对轨迹文件进行分析,可以得到不同温度下溶剂二氯苯在P3HT、PCBM和DCB共混物膜中扩散的均方位移曲线,然后根据Einstein法将扩散系数与均方位移(MSD)相关联,得到模拟计算的扩散系数见表3.3:

表3.2 二氯苯在P3HT-PCBM-氯仿共混物中不同温度下的扩散系数

Table 3.2 Diffusion coefficient of DCB in P3HT-PCBM-DCB at different temperatures

T (K)	D ($10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$)	a($\text{\AA}^2/\text{ps}$)
470	14.06	0.84
445	8.20	0.49
420	11.61	0.70
395	5.54	0.33
370	6.16	0.37
345	4.24	0.25
320	3.45	0.21
295	4.16	0.25
270	1.92	0.11
245	2.37	0.14
220	1.39	0.08

在上表的基础上可以得到二氯苯在P3HT、PCBM和DCB共混物膜中扩散系数随温度的变化规律如图3.10所示:

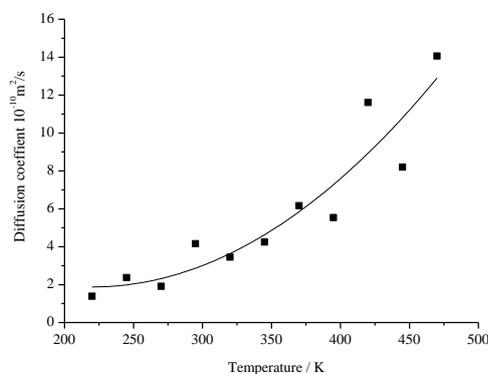


图3.10 二氯苯在P3HT-PCBM-DCB共混物中扩散系数随温度的变化

Figure 3.10 Diffusion coefficient of DCB in P3HT-PCBM-DCB with temperature

根据上图中的扩散系数的整体趋势来看,温度较高时,溶剂的扩散系数较大,随着温度的降低,扩散系数越来越小。在其玻璃化温度390K以上的橡胶态,其扩散系数的变化较大;在其玻璃化温度390K以下的玻璃态,其扩散系数的变化较小;以玻璃化温度为界,橡胶态区的扩散系数明显大于玻璃态区的扩散系数。

该实验结论一方面说明前面玻璃化温度的计算比较准确,与实际的聚合物膜的玻璃化温度一致;另一方面说明由于玻璃化温度以下,溶剂的扩散系数很小,而聚合物膜的制备过程常在玻璃化温度以下的某个温度,故制备的聚合物膜中或多或少会残留溶剂,从而进一步显示出残留溶剂对聚合物影响探索的必要性。

3.4 小结

本章主要是在介观结构分布及其密度分布的基础上,通过 HMC 方法实现了介观到微观的投影,并借助于 MD 方法计算了 P3HT-PCBM-DCB、P3HT-PCBM-氯仿共混物体系在溶剂存在下的玻璃化温度、溶剂的扩散系数等理化性质,主要结论如下:

(1) 利用分子动力学方法计算了 P3HT 和 P3HT-PCBM 的玻璃化温度。根据自由体积理论,通过 MD 模拟得到的自由体积与温度的关系曲线,可以得到 P3HT 的玻璃化温度为 300K, P3HT-PCBM 共混物的玻璃化温度为 325K,与文献资料中实验数据 12°C 和 47°C 有较好的吻合性。该结果一方面表明,本论文建立的 P3HT 高分子模型具有一定的真实性和代表性,可以作为进一步探索的基础,另一方面也说明该分子动力学计算玻璃化温度的方法也适用于共混物玻璃化温度的计算。

(2) 利用同样的方法计算分析了少量残留溶剂氯仿和二氯苯存在下 P3HT-PCBM 共混物的玻璃化转变温度。根据 MD 模拟得到的自由体积与温度的关系曲线,可以得到 P3HT-PCBM-氯仿共混物的 T_g 为 315K, P3HT-PCBM-DCB 共混物 T_g 为 395K。与 P3HT-PCBM 共混体系的计算得到的玻璃化温度进行比较可以看出,氯仿存在时,导致 P3HT-PCBM 共混物的玻璃化温度降低了 10°C,而二氯苯的存在使得 P3HT-PCBM 共混物的玻璃化温度升高了 70°C,该计算结果说明了残留溶剂氯仿和二氯苯对 P3HT-PCBM 共混物玻璃化温度的不同影响,从某一方面对应了二者对介观尺度相分离的不同影响。

(3) 在 MD 计算模拟和 MSD 分析的基础上,根据 Einstein 法将扩散系数与均方位移 (MSD) 相关联,分别得到了残留溶剂氯仿和二氯苯在不同温度下的扩散系数。从扩散系数的整体趋势来看,无论是氯仿和二氯苯,温度较高时,溶剂的扩散系数较大,随着温度的降低,扩散系数越来越小。在其对应的玻璃化温度以上的橡胶态,其扩散系数的变化较大;在玻璃化温度以下的玻璃态,其扩散系

数的变化较小；以玻璃化温度为界，橡胶态区的扩散系数明显大于玻璃态区的扩散系数，且两种溶剂在相同温度下的扩散系数相差不大。

第 4 章 量子尺度的计算模拟

共混型有机聚合物太阳能电池以 P3HT: PCBM 为活性层的电池效率最高, 其中 P3HT 为电子供体, 失去电子, 形成空穴, PCBM 为电子受体, 得到电子, 形成电子流, 制备过程中经过退火处理的 P3HT: PCBM 共混物形成互连续网络这种最典型的大容量异质结结构, 从而更有利于电子的传递。目前大量的研究表明溶剂的选择、蒸发的快慢以及退火的温度等因素都会影响到电子的传递, 进而影响到电池的效率, 但影响的机理尚不清楚。

本章是在前面介观模拟和微观理化性质计算的基础上, 借助于溶剂化能计算方法 and 密度泛函理论, 从量子角度来计算模拟氯仿和氯苯等不同残留溶剂对 P3HT 电离能、PCBM 结合能以及其存在时的轨道能量变化和溶剂化能的影响, 从而进一步探索不同残留溶剂对有机太阳能电池效率影响的机理。该方面的研究论文出现的较少, 但对更深入的理解溶剂的选择等制备条件对电池效率影响有重大意义。

4.1 计算原理

4.1.1 密度泛函理论

密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 是一种完全基于量子力学的从头算 (Ab-Initio) 理论, 但是为了与其他的量子化学从头算方法区分, 人们通常把基于密度泛函理论的计算叫做第一性原理 (First-Principles) 计算。DFT 是通过构造电子密度的泛函来模拟电子相关的一种近似方法, 其基本思想是用电子密度取代波函数作为基本量来描述体系基态的物理性质^[83]。

DFT 不同于传统的量子计算方法 (Hartree-Fock 方法和后 Hartree-Fock 方法) 将波函数作为体系的基本量, 原因在于多电子波函数有 $3N$ 个变量 (N 为电子数, 每个电子包含三个空间变量), 而电子密度仅是空间坐标——三个变量的函数, 这使得密度泛函理论将 $3N$ 维波函数问题简化为 3 维粒子密度问题, 十分简单直观, 而且电子密度通常是可以通过实验直接观测的物理量, 因此, 密度泛函理论被广泛地应用在化学、物理、材料和生物等学科中, 是凝聚态物理和计算化学领域最常用的方法之一。

DFT 是在 Thomas-Fermi 模型理论的基础上发展起来的, 但直到 Hohenberg-Kohn 定理提出之后才有了坚实的理论依据^[84]。Hohenberg-Kohn 第一定理是指多电子系统在外场势 V_{ext} 作用下, 其基态的电子密度 $\rho(\vec{r})$, 与基态下任意

力学量 \hat{O} 的可观测量是一一对应的, 且是严格的基态电子密度 $\rho(\vec{r})$ 的泛函, 从而指出体系的基态能量仅仅是电子密度的泛函。Hohenberg-Kohn第二定理指出利用变分原理, 通过求能量极小值来获得基态的电子密度。Hohenberg-Kohn定理只是指出了一一对应关系的存在, 没有提供任何这种精确的对应关系, 正是在这种对应关系中产生了各种近似, 例如, Born-Oppenheimer绝热近似将原子核的运动和电子运动分开, Hartee-Fork近似将多电子问题简化为单电子问题。

DFT 最普遍的应用是通过 Kohn-Sham 方法实现的。在 Kohn-Sham DFT 的框架中, 复杂的多体问题被简化成一个没有相互作用的电子在有效势场中运动的问题, 将电子的能量分成动能, 电子-核吸引能, 库仑排斥能和交换-相关项几部分进行计算。DFT 是在 Hartee-Fork 近似的基础上进一步考虑了交换能和关联能, 从而更加准确的描述了多电子系统。通过各种近似的方法, 常用的泛函形式有: 局域密度近似泛函(Local Density Approximations, LDA)、广义梯度近似泛函 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 和杂化密度近似 (Hybrid Density Approximations)。

Kohn-Sham方程式是DFT计算的基础, Kohn-Sham方程的核心是用无相互作用粒子模型代替有相互作用粒子系统, 而将相互作用的全部复杂性归入交换关联势 $V_{ks}[\rho]$ 泛函, Kohn-Sham方程总的形式与HF方程相似, 主要近似在其势函数的表达式。以该方程为基础可以发展各种更高级别的近似, 从而得到不同的DFT类型。其中单电子形式的DFT方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_N(\vec{r}_1) + V_C(\vec{r}_1) + V_{XC}(\vec{r}_1) \right] \phi_i(\vec{r}_1) = \tilde{h}_{KS} \phi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \quad (4.1)$$

前面括号中四项统称 \tilde{h}_{KS} 算子, 其中核对电子相互作用势 $V_N(\vec{r}_1)$ 为

$$V_N(\vec{r}_1) = \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_1|} \quad (4.2)$$

库仑作用势 $V_C(\vec{r}_1)$ 为

$$V_C(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \quad (4.3)$$

其交换和相关势 $\tilde{V}_{XC}[\rho(\vec{r}_1)]$ 为

$$\tilde{V}_{XC}[\rho(\vec{r}_1)] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r}_1)]}{\delta \rho(\vec{r}_1)} \quad (4.4)$$

其密度可表示为Kohn-Sham轨道的形式

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_i^{\varepsilon l \varepsilon} \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i^*(\vec{r}_1) = \sum_i^{arb} n_i \phi_i(\vec{r}_1) \phi_i(\vec{r}_1) \quad (4.5)$$

由方程可解出 $\{\phi_i(\vec{r}_i), i = 1, 2, \dots, n\}$ ，然后利用自洽场方法（SCF）解方程，可从 ϕ_i 得到 ρ 。

在密度泛函理论中，所有的近似都被集中到称为交换相关能的一项上，所以密度泛函理论的精度直接由交换相关能量泛函的近似形式决定。其中交换相关能可以分为交换泛函和相关泛函两个独立部分，分别对应于相同自旋和混合自旋相互作用。交换考虑到Fermi子的特性，即Pauli不相容原理，相同自旋的电子之间的排斥作用引起的能量，而相关是不同自旋电子之间的相关作用，DFT则是将交换泛函和相关泛函联合起来进行计算。

交换相关能量泛函的最初的简单近似是LDA，该近似仅仅采用空间点r处的电子密度 $n(\mathbf{r})$ 来决定那点交换-相关能密度的形式，用均匀电子气来计算体系的交换能（均匀电子气的交换能是可以精确求解的），用对自由电子气进行拟合的方法来处理关联能，即交换泛函仅和局域的电荷密度有关，而与密度的变化无关，基于局域密度近似的泛函是其它更复杂的泛函（如广义梯度近似泛函和杂化密度泛函）的基础。在广义梯度近似泛函（GGA）的近似下，交换相关能是电子密度及其梯度的泛函，在描述交换-相关能方面，梯度引入了非定域性，GGA泛函主要包含像PBE、PW91等通过无参数方法产生的形式和像BLYP等通过经验方法产生的形式。

这两种函数在第一性原理中都得到了广泛的应用，并且在大多数情况下得到了较好的结果，与实验结果相符合。但严格的说，LDA只适用于密度变化慢或者很高密度的情况，对类似二氧化硅这样的电子气分布极不均匀体系处理存在难题，同时LDA对光学跃迁带隙预测很差且对弱的结合键很难描述，而GGA会弥补这些缺点，并系统的提高计算结果，故一般情况下，对多分子体系采用GGA要多于LDA。但对某些体系和性质的计算采用LDA要比GGA好，特别是表面能和许多氧化物性质的计算，因此，要根据计算体系的不同来采用不同形式的泛函。

4.1.2 电离能及结合能计算原理

电离能是指基态的气态原子失去一个电子形成气态正离子时所需的能量，形成气态一价正离子时称为元素的第一电离能（I1），形成气态二价正离子时成为元素的第二电离能（I2），第三、第四电离能依此类推，并且 $I1 < I2 < I3 \dots$ 。电离能的缩写为IP，一般计算的为元素、团簇或物质基团的第一电离能，例如，氢原子的电离能为13.54eV，即1312 kJ/mol，氧原子的电离能为1313.9 kJ/mol，氮原子的电离能为 1402.3 kJ/mol，氢气分子的电离能为1493 kJ/mol。一般情况下，电离的过程是吸收能量的过程，电离能为正值，电离能数值越小，原子越容易失去一个电子；第一电离能数值越大，原子越难失去一个电子。

理论一认为，正确的计算电离能公式为， $\Delta E = I - A$ ，其中 $I = E(+)$ -

E_{atom} , $A = E_{atom} - E(-)$ 其中 $E(-)$ 为添加一个电子的能量, 这样 $\Delta E = E(+) + E(-) - 2 * E_{atom}$ 。在这里 I 是单原子最高占据轨道能级, A 是最低未占据轨道能级, 这样第一电离能就是从HOMO激发到LUMO所需的能量, 计算结果比较接近于实验值。

理论二认为, 在高斯中有两种求解电离能的方法, 方法一是定义法, 即分别计算基态原子和失去一个电子时的能量值, 然后根据公式 $IP = E(M+) + E(e) - E(M)$ 进行电离能的计算, 方法二为OVGF方法, 应用不如定义法广泛, 这里不作详细说明, 本次计算选用的是理论二中的定义法。

根据定义得到的电离能的计算公式中, 单个电子的能量项争议比较多。有的理解为狭义的能量表示, 即动能和势能的和; 有的认为是电子的质量能量, 可以根据爱因斯坦能量方程计算并得到0.511MeV的计算结果; 有的认为是原子能量的费米能级(一般计算模拟中设置费米能级为0eV, 但实际中并不是真的为0, 一般在MS的DOS或Band structure的BandStru或者DOS的输出文件中搜索Fermi Energy就可以找到真正的费米能值, 费米面会随着一些条件的改变而发生移动), 也就是最外层电子的轨道能量, 要由电子所处的能级决定; 也有的认为计算时的电子是共有化的, 考虑单个电子的能量没有意义。

本节计算P3HT电离能的意义在于通过对比有溶剂和没有溶剂时的电离能来考察溶剂对P3HT电离能的影响, 所以重要的是电离能之间的差值, 而不是确切的电离能的大小, 而且电子能量是一个常数项, 在计算电离能差值的过程中也会消去, 故为了简便起见, 本节中电离能的计算采用公式 $IP = E(M+) - E(M)$ (最好有ZPE矫正)直接进行计算。同理, PCBM结合能的计算采用 $E(M-) - E(M)$ 进行计算。

在P3HT与PCBM得失电子的过程中, 首先是电子供体P3HT吸收光子由基态转化为激发态, 即完成光电效应, 然后再经过分离过程完成电子的得失。因此, 在对P3HT、PCBM进行能量变化计算的同时, 分析其相应的轨道能量对该过程的理解具有重要的意义。

4.1.3 溶剂化能计算原理

对高分子聚合物而言, 溶剂化作用是指高分子聚合物与溶剂分子上的基团相互吸引, 从而促进聚合物的溶解。作用原理是高分子聚合物和溶剂接触时, 溶剂分子对聚合物分子相互产生的作用, 当此作用力大于聚合物分子间的内聚力时, 则可使聚合物分子彼此分离而溶于溶剂中。

根据Lewis酸碱反应, 无论是溶剂还是聚合物都可以分为弱的氢键受体(弱的亲电子性)、氢键接受体(给电子性)以及同时是氢键接受体和氢键给出体(含有羟基, 能够形成强的氢键), 而电子的接受体和给出体之间发生酸碱反应, 它

们相互之间作用力强，有利于相互均匀混合。通常，聚合物内的电子受体(亲电体)与溶剂内的电子给予体(亲核体)或聚合物内的电子给予体(亲核体)与溶剂内的电子受体(亲电体)起溶剂化作用而将聚合物溶解。

所以选择溶剂时首先要考虑溶解度参数，其次是氢键等级，最后是溶剂化作用。但对于聚合物来说，聚合物分子量越大，相互之间的溶解性就越差，故就算聚合物的溶解度参数、氢键等级、溶剂化很接近，也未必能够混溶在一起。此外，对于共混物膜的制备过程，除了满足上述基本原则之外，同时还要注意溶剂挥发速度及其反应性等。

对溶剂效应的静态模拟，通常我们关注的是溶剂效应的两个方面：一方面是短程作用，即溶剂分子反应中心有键的作用，包括配位键和氢键等；另一方面是远程作用，即极性溶剂的偶极距和溶质分子偶极距之间的静电相互作用。此外，对于非极性溶剂而言，溶剂和溶质之间的色散力作用也属于重要的远程作用，但是色散力的描述是量子化学模拟的一个难题。

对于以短程作用为主的体系，通常直接考虑溶剂分子和反应中心的作用，采用真实溶剂模型 (explicit Solvation model, 也称为micro-solvation model)。短程作用的模拟，考虑成键对反应区域和反应过渡态结构和能量的影响，直接采用量子力学方法研究溶剂分子作用了的活性中心。对于远程作用为主的体系，采用的是虚拟溶剂模型 (Implicit Solvation Model)，该模型是把溶剂效应看成是溶质分子分布在具有均一性质的连续介质(Continuum)当中，也称为反应场(Reaction Field)，其模拟需要做一些物理上的近似处理，常用的是最早于1981年由Tomasi教授(意大利比萨大学)提出的极化连续介质模型 (Polarized Continuum Model, PCM)。

PCM 模型将溶液的自由能分为三部分贡献：

$$\Delta G_{\text{solvation}} = \Delta G_{\text{cavity}} + \Delta G_{\text{dispersion-repulsion}} + \Delta G_{\text{electrostatic}} \quad (4.6)$$

该公式提到三个能量概念，分别为空穴形成能 (cavity formation energy)，分散-排斥能 (dispersion-repulsion energy) 和静电能 (electrostatic interaction energy)。其中，空穴形成能 (cavity formation energy) 是指在溶剂分子中建立一个容纳溶质分子的空穴导致体系升高的能量，因为该过程是一个能量升高的过程，所以该能量值永远为正值。分散-排斥能 (dispersion-repulsion energy) 是指将溶质分子放入空穴中后，溶质和溶剂之间的范德华力作用和一些比较弱的排斥作用(不包括静电排斥)，该值一般为负值。静电能 (electrostatic interaction energy) 是指溶质分子的非均匀电荷分布会通过静电作用使连续介质(溶剂)产生极化，而溶剂的极化作用反过来又会影响到溶质分子的电荷分布，这种通过静电的相互作用贡献的能量，该过程使得体系的能量降低。

空穴形成能 (cavity formation energy) 和分散-排斥能 (dispersion-repulsion energy) 的能量与空穴表面积接近成正比关系, 在 PCM 模型中, 这两项能量由表面积结合一些与原子特性相关的半经验参数计算而得。而计算静电能的基本原理为构建空穴并产生表面碎片后, 首先进行气态下溶质分子的量子化学计算得到空穴表面各碎片的电荷, 然后将该电荷对溶质分子的静电作用作为一个势能项加到哈密顿算符中, 重新求解, 得到新的电荷分布之后, 进行叠代直至自洽, 该方法叫做自洽反应场(Self-Consistent Reaction Field)模型。

在 PCM 模型中加入了很多的假设和半经验参数, 为了提高 PCM 计算的精确度, 对 PCM 进行了多方面的改进, 发展了多种基于 PCM 模型的理论, 常见的有: 极化绝缘连续介质模型(Dielectric PCM, DPCM)、等密度表面极化连续介质模型 (Isodensity Surface PCM, IPCM)、自洽等密度表面极化连续介质模型 (Self-Consistent Isodensity Surface PCM, SCIPCM)、CPCM 或 COSMO 模型 (COnductor-like Screening Model)、IEFPCM 模型 (PCM using the Integral Equation Formalism model)等。

其中, DPCM 是指 Tomasi 提出的原始 PCM 模型; IPCM 是采用分子的等(电子)密度面作为空穴, 并进行自洽反应场叠代, 直至等密度面不再变化为止; SCIPCM 同样采用分子的等(电子)密度面作为空穴, 与 IPCM 不同的是 SCIPCM 除了考虑静电效应对等密度面的影响之外, 还将体系总能量(包括溶解能)包括进来, 以优化到具有最低能量的等密度面; CPCM 或者 COSMO^[31]准确的说应该不算 PCM 方法的一种, 因为 COSMO 采用原子电荷而不是电子密度来计算静电势, 由于采用了这个近似, COSMO 比 PCM 计算速度快很多, 但精度也有所降低; IEFPCM 是采用不同数学模型的 PCM 模型, 计算在各项异性介质(例如液晶)或非绝缘溶液(离子溶液)中的溶剂效应。

4.2 计算方法

对 15 个聚合度的 P3HT 分子和 PCBM 分子进行了几何优化后, 接着进行电离能及结合能的计算。本次模拟中采用 DFT 方法, 首先分别对 P3HT 不包含溶剂、溶剂氯仿存在和溶剂氯苯存在下的原子态和激发态进行能量值的计算, 同时计算了 LUMO 和 HUMO 的轨道能量, 然后根据有溶剂和没有溶剂时的能量值得到相应的电离能、结合能、轨道能量以及溶剂化能, 从而观察溶剂氯仿和溶剂氯苯存在时对 P3HT 电离能及 PCBM 结合能的影响, 进而讨论不同溶剂对有机聚合物太阳能电池效率影响的机理。为了更全面地理解不同溶剂对电池效率的影响, 本次研究选用了有机聚合物太阳能电池中使用比较广泛的溶剂氯仿和氯苯

密度泛函法计算时选用广义梯度近似泛函 (Generalized Gradient

Approximation, GGA), 在 GGA 的各种泛函形式中选用在计算反应焓方面更接近实验值的 BLYP 泛函和 DNP 基组, 在进行不同状态下能量总值计算的同时计算了相应状态下的轨道能量 (Orbitals) 并分析其 HOMO 和 LUMO 的能量, 其收敛精度为 1.0×10^{-5} Ha。

溶剂化能的计算选用的 COSMO 模型, 计算模拟过程中, 设置 SCF 收敛精度为 1.0×10^{-6} 且使用了尺寸为 6 的 DIIS (Direct Inversion in an Iterative Subspace, DIIS) 和 0.005 Ha 的 Smearing 来加快收敛速度。所有优化好的构型都作了频率分析, 都没有虚频, 这说明得到的优化构型都是极小值, 而不会是过渡态或高阶鞍点, 从而提高了计算结果的可靠性。

4.3 计算结果与讨论

根据溶剂化能原理, 采用下面的公式 $\Delta G = (E + \Delta G_{\text{nonelectrostatic}}) - E^0$, 进行不同溶剂存在时 P3HT 和 PCBM 溶剂化能的计算。其中 E^0 是真空中分子的总能量, E 是分子在溶剂中的总能量, $\Delta G_{\text{nonelectrostatic}}$ 是由于洞穴形成和扩散而产生的非静电力的贡献。基于该思路分别计算了不含溶剂、氯仿以及氯苯等不同残留溶剂存在时 P3HT 和 PCBM 的基态原子和激发态能量值, 并得到了相应的电离能、结合能、轨道能量和溶剂化能, 在此基础上讨论了不同残留溶剂氯仿和氯苯对 P3HT-PCBM 共混型有机太阳能电池效率的影响机理。

4.3.1 氯仿对 P3HT 电离能的影响

根据计算得到的原子态和激发态下不含溶剂以及氯仿存在时的 P3HT 的能量值, 可以进行相应电离能的计算, 计算结果如表 4.1 所示:

表 4.1 氯仿存在时 P3HT 的电离能与溶剂化能

Table 4.1 Ionization and solvation energy of P3HT with CF

	Ground state (Ha)	Excited state (Ha)	Ionization (Ha)
Non-CF	-11815.835	-11815.669	0.166
With-CF	-11815.864	-11815.710	0.154
Solvation (Ha)	-0.029	-0.041	

首先, 由上表可以看出, 有氯仿和没有氯仿时计算得到的电离能均为正值, 这与电离过程中需要吸收能量的结论一致, 且没有溶剂存在时 P3HT 的电离能为 0.166 Ha, 溶剂氯仿存在时的电离能为 0.154 Ha, 减小了 0.012 Ha, 因此可以说明溶剂氯仿的存在有利于 P3HT 的电离, 从而影响共混型有机太阳能电池的效率。

其次, 对于基态原子而言, 有氯仿和没有氯仿时的能量值分别为

-11815.864Ha和-11815.835Ha，计算得到溶剂化能为-0.029Ha；对于激发态而言，有氯仿和没有氯仿时的能量值分别为-11815.710 Ha和-11815.669Ha，计算得到溶剂化能为-0.041Ha，其绝对值明显大于基态下得到的溶剂化能。一方面，计算得到的溶剂化能为负值，这与溶剂化过程会释放能量的结论相一致；另一方面，该结果充分显示无论是对P3HT的基态原子还是激发态而言，溶剂的存在均增大了其能量值，但激发态下释放的溶剂化能更多。

4.3.2 氯仿对 PCBM 结合能的影响

(1) 氯仿存在下PCBM的结合能及溶剂化能计算

根据计算得到的原子态和激发态下不含溶剂以及氯仿存在时的PCBM的能量值，可以进行相应结合能的计算，计算结果如表4.2所示：

表4.2 氯仿存在时PCBM的结合能与溶剂化能

Table 4.2 Binding and solvation energy of PCBM with CF

	Ground state (Ha)	Excited state (Ha)	Binding (Ha)
Non-CF	-2902.239	-2902.318	-0.079
With-CF	-2902.250	-2902.459	-0.209
Solvation (Ha)	-0.011	-0.141	

首先，由上表可以看出，有氯仿和没有氯仿时计算得到的结合能均为负值，这与结合过程中会释放能量的结论一致，且没有溶剂氯仿时PCBM的结合能为-0.079Ha，溶剂氯仿存在时的结合能为-0.209 Ha，增加了0.130Ha，因此可以说明溶剂氯仿的存在有利于PCBM结合电子，从而提高共混型有机太阳能电池的效率。

其次，对于基态原子而言，氯仿存在时计算得到的溶剂化能为-0.011Ha；对于激发态而言，氯仿存在时计算得到的溶剂化能为-0.141Ha，其绝对值明显大于基态下得到的溶剂化能。一方面，计算得到的溶剂化能为负值，这与溶剂化过程会释放能量的结论相一致；另一方面，该结果充分显示无论是对PCBM的基态原子还是激发态而言，溶剂的存在均增大了其能量值，但激发态下释放的溶剂化能更多，即溶剂的存在对激发态下的PCBM具有较大的影响。

(2) 氯仿存在下PCBM轨道能量的计算

在对氯仿存在时PCBM基态原子和激发态能量值进行计算的同时，计算分析了PCBM的LUMO轨道能量和HUMO轨道能量的变化，结果如表4.3所示。

由该表可以看出，上述各状态下 LUMO 和 HUMO 的轨道没有发生变化，但 LUMO 和 HUMO 轨道能量是发生变化。此外，虽然原子态和激发态下 LUMO

和 HOMO 之间的轨道能量差值会不同，但溶剂的存在并不影响同一状态下 LUMO 和 HOMO 之间的轨道能量差值，这说明电子的得失会改变 PCBM 的 LUMO 与 HOMO 之间轨道能量差值，但溶剂的存在则不会。而 LUMO 与 HOMO 的轨道能量差值与物质吸收光谱的范围相关，因此可以推断出溶剂氯仿的存在不影响 P3HT 吸收光谱的范围。

表4.3 PCBM的LUMO和HUMO轨道能量

Table 4.3 Orbital energy of LUMO and HOMO of PCBM

		Ground state (Ha)	Excited state (Ha)
Non-CF	LUMO (231)	-0.1384	0.0754
	HUMO (232)	-0.1935	0.0246
	HUMO-LUMO	-0.0551	-0.0508
With-CF	LUMO (231)	-0.1379	-0.0577
	HUMO (232)	-0.1928	-0.1081
	HUMO-LUMO	-0.0551	-0.0508

4.3.3 氯苯对 PCBM 结合能的影响

根据计算得到的原子态和激发态下不含溶剂以及氯苯存在时的PCBM的能量值，可以进行相应结合能的计算，计算结果表4.3所示：

表4.4 氯苯存在时PCBM的结合能与溶剂化能

Table 4.4 Binding and solvation energy of PCBM with CB

	Ground state (Ha)	Excited state (Ha)	Binging (Ha)
Non-CB	-2902.002	-2902.025	-0.023
With-CB	-2902.011	-2902.139	-0.128
Solvation (Ha)	-0.009	-0.114	

首先，由上表可以看出，没有氯仿时计算得到的结合能为负值，这与结合过程中会释放能量的结论一致；但没有氯仿且没有溶剂存在时PCBM的结合能为-0.023Ha，溶剂氯仿存在时的电离能为-0.128 Ha，增加了0.105Ha，因此可以说明溶剂氯仿的存在有利于PCBM结合电子，从而提高共混型有机太阳能电池的效率。

其次，对于基态原子而言，氯苯存在时计算得到的溶剂化能为-0.009Ha；对于激发态而言，氯苯存在时计算得到的溶剂化能为-0.114Ha，其绝对值明显大于

基态下得到的溶剂化能。一方面，计算得到的溶剂化能为负值，这与溶剂化过程会释放能量的结论相一致；另一方面，该结果充分显示无论是对PCBM的基态原子还是激发态而言，溶剂的存在均增大了其能量值，但激发态下释放的溶剂化能更多，即溶剂的存在对激发态下的PCBM具有较大的影响。

4.4 小结

采用溶剂化能计算方法和 DFT 方法，计算了不含溶剂、溶剂氯仿、溶剂氯苯存在时 P3HT、PCBM 原子态和激发态的能量值，得到了不同溶剂存在下 P3HT 的电离能、PCBM 的电子结合能以及不同状态下的溶剂化能，并分析了不同状态下的 LUMO 和 HUMO 轨道能量，从而从量子角度考察了不同残留溶剂对 P3HT 电离能的影响，进而推断不同溶剂对有机聚合物太阳能电池效率影响的机理。主要结论如下：

(1) 氯仿对 P3HT 电离能的影响。无论是对于基态原子还是激发态原子而言，溶剂氯仿的存在都使得 P3HT 的能量值增大。P3HT 在没有氯仿存在时的电离能为 0.166Ha，有氯仿存在时的电离能为 0.154 Ha，明显小于没有溶剂时的电离能，该结果表明，氯仿的存在有利于 P3HT 的电离，更容易失去一个电子，从而影响太阳能电池的效率。

(2) 氯仿和氯苯对 PCBM 结合能的影响。无论是对于基态原子还是激发态原子而言，氯仿的存在都使得 PCBM 的能量值增大，且溶剂存在时释放更多的能量，虽然不同状态下 LUMO 和 HUMO 的轨道能量发生变化，但其轨道之间的能量差值并没有改变。该结果表明，氯仿的存在有利于 PCBM 与电子结合，更容易得到一个电子，从而影响太阳能电池的效率。同样，氯苯的计算结果类似于氯仿，也有利于 PCBM 与电子的结合。

第 5 章 总结与展望

5.1 结论

本文通过分子动力学、耗散粒子动力学、杂化蒙特卡洛、密度泛函理论等方法建立起一种介观-微观-量子的多尺度关联模拟计算方法，借助于相关计算软件，对 P3HT-PCBM-残留溶剂共混物进行介观尺度相分离、微观尺度玻璃化温度等理化性质和量子尺度能量变化的计算模拟，从而来探讨残留溶剂对有机太阳能电池共混物活性层的介观结构分布、玻璃化温度以及 P3HT、PCBM 得失电子过程能量变化的影响并为更深入的理解 P3HT-PCBM 有机太阳能电池活性层的相分离情况以及溶剂选择、退火处理等操作条件对 P3HT-PCBM 有机太阳能电池效率影响机理提供参考资料。主要内容和结论如下：

(1) 建立并优化了 P3HT 单体、PCBM 以及氯苯等溶剂的分子模型，计算了 DPD 模拟需要的参数并对 P3HT-PCBM-溶剂共混体系进行了介观模拟和分析，从而探讨了不同残留溶剂对 P3HT-PCBM 共混体系介观结构分布的影响。

首先，利用分子动力学方法，依据溶解度参数不变原则，计算了不同聚合度下 P3HT 的溶解度参数，分析结果显示聚合度为 15 时可以代表整个 P3HT 聚合物，从而确定了 P3HT 聚合物的模型化合物。同样利用分子动力学方法，对 PCBM、氯苯等溶剂进行了溶解度参数的计算并考察了 PCBM 与 P3HT 溶解度参数随温度、非晶分子个数、模拟时间和系综选择的变化规律，得到的模拟值与实验值相差不大，从而确定了各物质的分子模型。

然后，分别用内聚能法和溶解度参数法计算了 P3HT-PCBM-二氯苯共混体系的斥力参数，相差不大，故采用简单的溶解度参数法计算了 P3HT-PCBM-氯仿、P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-硝基苯共混体系的斥力参数并通过课题组编写的软件程序成功实现了不同共混体系从微观到介观的投影，计算了 P3HT 分子内及各共混体系组分间的距离、角度和作用强度，确定了截断半径、珠子个数、微观与介观之间长度与时间的转换参数等 DPD 模拟需要的其它参数。

最后，利用 DPD 方法，分别对 P3HT-PCBM、P3HT-PCBM-氯仿、P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-二氯苯和 P3HT-PCBM-硝基苯共混体系进行了介观模拟，得到了不同共混体系的介观结构分布和密度分布。计算结果显示，不考虑残留溶剂时，P3HT-PCBM 共混体系呈现均匀相分离的互连续网络结构，而溶剂氯苯、硝基苯的残留不会对这种结构产生较大的影响，残留溶剂主要集中在相分离界面处，但溶剂二氯苯、氯仿的残留则使得模拟得到的介观结构分布表现出极不均匀的 P3HT 相分布和 PCBM 相分布，具有明显的分层现象，且残留溶剂主要分布在 PCBM

相中。这充分说明不同的溶剂对 P3HT-PCBM 共混物的相分离会产生不同的影响，有的溶剂，像氯苯、硝基苯对其相分离几乎没有影响，而有的溶剂，比如氯仿、二氯苯则使其出现严重的分层现象，但作用机理还有待进一步探讨。

(2) 在介观结构分布及其密度分布的基础上，借助于 HMC 方法实现了介观到微观的投影，利用 MD 方法计算了 P3HT、P3HT-PCBM、P3HT-PCBM-DCB、P3HT-PCBM-氯仿共混物体系的玻璃化温度以及溶剂存在时溶剂的扩散系数等理化性质，从而考察了残留溶剂氯仿和二氯苯对 P3HT-PCBM 共混体系玻璃化温度等理化性质的影响。

首先，计算了 P3HT 和 P3HT-PCBM 的玻璃化温度，得到 P3HT 的玻璃化温度为 300K，P3HT-PCBM 共混物的玻璃化温度为 325K，与文献资料中实验数据 12°C 和 47°C 有较好的吻合性。该结果一方面说明本论文建立的 P3HT 高分子模型具有一定的真实性和代表性，另一方面也说明该分子动力学计算玻璃化温度的方法也适用于共混物玻璃化温度的计算。

然后，计算分析了少量残留溶剂氯仿和二氯苯存在下 P3HT-PCBM 共混物的玻璃化转变温度，到 P3HT-PCBM-氯仿共混物的 T_g 为 315K，P3HT-PCBM-DCB 共混物 T_g 为 395K。与 P3HT-PCBM 共混体系的计算得到的玻璃化温度进行比较可以看出，氯仿存在时，导致 P3HT-PCBM 共混物的玻璃化温度降低了 10°C，而二氯苯的存在使得 P3HT-PCBM 共混物的玻璃化温度升高了 70°C，该计算结果说明了残留溶剂氯仿和二氯苯对 P3HT-PCBM 共混物玻璃化温度具有不同的影响。

最后，在 MD 计算模拟和 MSD 分析的基础上，根据 Einstein 法将扩散系数与均方位移 (MSD) 相关联，分别得到了残留溶剂氯仿和二氯苯在不同温度下的扩散系数。从扩散系数的整体趋势来看，无论是氯仿和二氯苯，温度较高时，溶剂的扩散系数较大，随着温度的降低，扩散系数越来越小。橡胶态，其扩散系数的变化较大；玻璃态，其扩散系数的变化较小；以玻璃化温度为界，橡胶态区的扩散系数明显大于玻璃态区的扩散系数，且两种溶剂在相同温度下的扩散系数相差不大。

(3) 采用溶剂化能计算方法和 DFT 方法，计算了不含溶剂、溶剂氯仿、溶剂氯苯存在时 P3HT、PCBM 原子态和激发态的能量值，得到了不同溶剂存在下 P3HT 的电离能、PCBM 的电子结合能以及不同状态下的溶剂化能，并分析了不同状态下的 LUMO 和 HOMO 轨道能量，从而从量子角度考察了不同残留溶剂对 P3HT 电离能的影响，进而推断不同溶剂对有机聚合物太阳能电池效率影响的机理。

首先，对各种状态下 P3HT 的能量值进行计算，结果发现无论是对于基态原子还是激发态原子而言，溶剂氯仿的存在都使得 P3HT 的能量值增大。计算得到

P3HT 在没有氯仿存在时的电离能为 0.1664Ha, 有氯仿存在时的电离能为 0.1546 Ha, 明显小于没有溶剂时的电离能, 从而说明氯仿的存在有利于 P3HT 的电离, 使 P3HT 更容易失去一个电子, 从而影响太阳能电池的效率。

然后, 计算氯仿和氯苯存在时 PCBM 在各状态下的能量值。结果发现, 无论是对于基态原子还是激发态原子而言, 溶剂的存在都使得 PCBM 的能量值增大, 溶剂存在时释放更多的能量, 虽然不同状态下 LUMO 和 HOMO 的轨道能量发生变化, 得失电子会改变其轨道之间的能量差值, 但溶剂的存在对其轨道间的能量差值则没有影响。该结果表明, 氯仿的存在有利于 PCBM 与电子结合, 使 PCBM 更容易得到电子, 从而影响太阳能电池的效率。

最后, 采用同样的方法, 对氯苯存在时的 PCBM 进行各状态下的能量值计算, 结果类似于氯仿, 有利于 PCBM 与电子的结合。

5.2 展望

有机太阳能电池的性能主要取决于共混物活性层的形态, 而其形态分布又与各组分的配比、溶剂的使用、旋涂方式、蒸发条件以及各组分的稳定性等因素密切相关, 其中各种操作条件导致的残留溶剂的影响不容忽视。本文主要是以实验数值为参照, 从理论计算的角度, 通过对不同溶剂存在下 P3HT-PCBM 有机太阳能电池共混物活性层的介观-微观-量子多尺度模拟分析, 从而来探讨残留溶剂对有机太阳能电池共混物活性层的介观结构分布、玻璃化温度以及 P3HT、PCBM 得失电子过程能量变化的影响。

计算模拟过程中, 根据溶解度参数不变原则得到了研究对象的分子模型, 通过斥力参数的计算和微观到介观的投影得到了 DPD 模拟需要的参数, 从而建立了一套可靠的 P3HT-PCBM 共混物计算分析的方法与模型。该模型的改进及研究体系的完善可以从以下几个方面进行考虑:

(1) 利用内聚能法计算 P3HT-PCBM-氯苯、P3HT-PCBM-氯仿、P3HT-PCBM-硝基苯的斥力作用参数, 并与溶解度参数法的计算结果作比较, 从而增加 DPD 模拟得到的介观结构分布的可靠性。

(2) 对 DPD 模拟得到的介观结构分布下的径向分布函数、序参数、键长、键角、二面角等进行分析, 并与微观尺度分子动力学计算得到的相应物理量进行比较, 从而为该介观模拟方法提供更多的依据。

(3) 在微观尺度上, 对不同含量残留溶剂存在时的 P3HT-PCBM-残留溶剂体系进行径向分布函数的计算分析, 更详细地了解残留溶剂在 P3HT-PCBM 共混物中的分布及存在形式, 和不同含量对其分布及存在形式的影响。

(4) 进一步探讨残留溶剂对相分离影响的机理、对玻璃化温度影响的机理

以及对电子得失过程能量变化影响的机理。

利用该模型进行更多的研究可以从以下几个方面考虑：

(1) 通过研究更多溶剂的介观、微观及量子方面的性质,从而从退火处理、溶剂蒸发、旋涂方式等操作条件方面寻求改善有机太阳能电池效率的方法。

(2) 探索电场存在下 P3HT-PCBM 共混物活性层中电荷的迁移规律,从而更深入的理解电场、光照强度等操作条件对 P3HT-PCBM 共混型有机太阳能电池效率的影响及作用机理。

(3) 研究 MDMO-PPV:PCBM、OCC-PPV:PCBM 等高分子聚合物-富勒烯衍生物形成的大容量异质结有机太阳能电池相分离情况与热稳定性问题,从而比较活性层物质选择对有机太阳能电池效率的影响及作用机理。

致谢

在此论文即将完成之际，心里百感交集，激动的情绪难以平复。回想两年半以来的研究生生活——从刚开始的资料收集和选题、不停的整理和思索、直到修改出最终令人满意的硕士毕业论文，整个过程充满了艰辛与不易，同时也得到了很多老师、师兄师姐、同学、朋友和亲人的支持与帮助。在此，特向他们致以最真诚的谢意！

首先，感谢导师黄民副教授的悉心指导，黄老师批判性的思维方式、精益求精的工作作风、大胆创新的进取精神，深深地感染和激励着我。黄老师从课题的选择到项目的最终完成都始终给予我细心的指导和不懈的支持，同时在生活上给予很大的帮助，在此特向黄老师致以诚挚的谢意和深深的祝福。

然后，非常感谢实验室的师兄师姐、师弟师妹和同门在过去的两年半时间里陪我一起度过，对我的学习和科研工作都给予了很大的帮助与支持，正是由于他们的帮助和支持，我才能克服一个一个的困难和疑惑，直至本文的顺利完成。在我的科研工作和论文撰写中，他们都给我提出了宝贵的意见和建议，在此表示深深的谢意。

接着，感谢研究生班的每一位同学，在这个团结友爱的班集体中，我感到了温暖和信任，有了他们的陪伴，求学路上我的心中充满了力量。同时感谢同宿舍的三位室友陪我一起走过我的研究生生活，他们的鼓励与支持是我前进的动力。

最后，要特别感谢养育我的父母和支持我的兄弟姐妹，正是她们在生活和精神上的支持，使我能够顺利完成学业。

衷心感谢曾经教育和帮助过我的所有老师。

衷心感谢在百忙之中牺牲宝贵时间评阅本文的各位专家。

感谢答辩委员会的各位专家对本论文提出的宝贵意见和建议。

最后的最后想说，研究生学习生活的结束是又一个新的开始，在今后的岁月里，都要认真地努力不断地成就自己的梦想和更加精彩的人生！

.....

2013 年 1 月

参考文献

- [1] 罗贞礼.有机光电材料的宏观应用走势与近期典型产品开发分析.透视,2009,11: 55-59
- [2] 董建华. 有机光电材料研究进展.自然科学进展,2000,10(7):608-614
- [3] Yasuhiko Shirota. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. J. Mater. Chem. 2000, 10: 1-25
- [4] Yun-hi Kim, et al. Synthesis and Characterization of Highly Hindered and Thermally Stable Poly (1,4-Spirobifluorenylenevinylene) Derivative. Polymer Chemistry, 2007, 45: 900-907
- [5] Dierschke F, Grimsdale A C, Mullen K. Novel Carbazole-Based Ladder-Type Polymers for Electronic Applications. Macromol Chem Phys, 2004, 205(9), 1147-1154
- [6] Morin J F, Leclerc M. Syntheses of conjugated polymers derived from N-alkyl-2,7-carbazoles. Macromolecules 2001,34(2), 4680-4687
- [7] Shin D C, Kim Y H, Ahn J H, et al. Synthesis and electroluminescent properties of a novel 1,3,4-oxadiazole-containing polymer. JPolym Sci Polym Chem 2000, 38(17), 3086-3091
- [8] Shaheen S E, Brabec C J, Sariciftci N S, et al. 2.5% efficient organic plastic solar cells. Appl. Phys. Lett. 2001, 78(6), 841-843
- [9] Brabec C J. Organic photovoltaics: technology and market. The development of organic and polymer photovoltaics.2004, 83(3), 273-292
- [10] van Duren J K, Yang J, Loos J X, et al. Relating the Morphology of Poly(p-phenylene vinylene) /Methanofullerene Blends to Solar-Cell Performance. Advanced Functional Materials,2004,14(5): 425-434
- [11] Mihailetschi V D, Koster L J, Blom P W M, et al. Compositional Dependence of the Performance of Poly(p-phenylene vinylene):Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. Advanced Functional Materials,2005,15(5): 795-801
- [12] 於黄忠. 不同比例的 P3HT 与 PCBM 共混体系光电池性能分析. 高分子材料科学与工程,2009,25(10):57-59
- [13] Bertho S, Janssen G, Thomas J. Effect of temperature on the morphological and photovoltaic stability of bulk heterojunction polymer:fullerene solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells,2008,92(7): 753-760
- [14] Chiu Maoyuan, Jeng User, Su Chiu hun, et al. Simultaneous Use of Small - and Wide - Angle X - ray Techniques to Analyze Nanometerscale Phase Separation in Polymer Heterojunction Solar Cells. Advanced Materials,2008,20(13): 2573-2578
- [15] Karagiannidis P G, Georgiou D, Pitsalidis C, et al. Evolution of vertical phase separation in P3HT:PCBM thin films induced by thermal annealing. Materials Chemistry and Physics, 2011,129(3): 1207-1213
- [16] Wei-Ru Wu, U-Ser Jeng, Chun-Jen Su, et al. Competition between Fullerene Aggregation and Poly(3-hexylthiophene) Crystallization upon Annealing of Bulk Heterojunction Solar Cells. ACS.nano, 2011,5(8): 6233-6243
- [17] Chen Fang-Chung, Ko Chu-Jung, Wu Jyh-Lih, et al. Morphological study of P3HT:PCBM blend films prepared through solvent annealing for solar cell applications. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(12): 2426-2430

- [18] Chen Dian, Liu Feng, Wang Cheng, et al. Bulk Heterojunction Photovoltaic Active Layers via Bilayer. *Nano Lett.* 2011, 11(5):2071–2078
- [19] Chen Dian, Liu Feng, Wang Cheng, et al. P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics: correlating efficiency and morphology. *Nano letters*, 2011, 11(2):561-567
- [20] Parnell A J, Cadby A J, Mykhaylyk O O, et al. Nanoscale Phase Separation of P3HT PCBM Thick Films As Measured by Small-Angle X-ray Scattering. *Macromolecules*, 2011, 44(16): 6503–6508
- [21] Tsoi W C, Spencer S J, Yang Li, Et al. Effect of Crystallization on the Electronic Energy Levels and Thin Film Morphology of P3HT:PCBM Blends. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 2944-2952
- [22] Baek Woon-Hyuk, Yang Hyun, Yoon Tae-Sik. Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(8): 1263-1267
- [23] Ruderer M A, Guo Shuai, Meier Robert, et al. Solvent-Induced Morphology in Polymer-Based Systems for Organic Photovoltaics. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(17): 3382-3391
- [24] Lee J U, Jung J W, Emrick T, Et al. Morphology control of a polythiophene-fullerene bulk heterojunction for enhancement of the high-temperature stability of solar cell performance by a new donor-acceptor diblock copolymer. *Nanotechnology*, 2010, 21(10): 105201
- [25] Li Hung-Chang, Koteswara R K, Jeng Jun-Yuan, et al. Nano-scale mechanical properties of polymer/fullerene bulk hetero-junction films and their influence on photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(11): 2976-2980
- [26] Yin Wen, Dadmun Mark. A New Model for the Morphology of P3HT/PCBM Organic Photovoltaics from Small-Angle Neutron Scattering : Rivers and Streams. *ACS.nano*, 2011, 5(6): 4756-4768
- [27] Liao Hsueh-Chung, Tsao Cheng-Si, Lin Tsung-Han, et al. Quantitative nanoorganized structural evolution for a high efficiency bulk heterojunction polymer solar cell. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(33): 13064-73
- [28] Huang David M, Faller Roland, Do Khanh, et al. Coarse-Grained Computer Simulations of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunctions for Organic Photovoltaic Applications. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2010, 6(2): 526-537
- [29] Lee Cheng-Kuang, Pao Chun-Wei, Chu Chih-Wei. Multiscale molecular simulations of the nanoscale morphologies of P3HT:PCBM blends for bulk heterojunction organic photovoltaic cells. 2011, 4(10):4124-4132
- [30] John A Carr, Yuqing Chen, Moneim Elshobaki. Controlling nanomorphology in plastic solar cells. *Nanomaterials and Energy*. 2011, 1(1):18-26
- [31] 陈维霞. 甲基丙烯酸甲酯-丙烯酰胺杯芳烃聚合物膜的多尺度模拟:[硕士学位论文].上海: 同济大学化学系, 2008
- [32] 杨小震编著. 分子模拟与高分子材料. 北京: 科学出版社, 2002
- [33] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics Letters*. 1992(19): 155-160
- [34] Koelman J M V A, Hoogerbrugge P J. Dynamic Simulations of Hard-Sphere Suspensions under Steady State Shear. *Europhysics Letters*. 1993(21): 363-368
- [35] Español P, Warren P B. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics*

- Letters. 1995,30(4): 191-196
- [36] Groot R D, Warren P B. Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap between Atomistic and Mesoscopic Simulation. *Journal of Chemical Physics*. 1997(107):4423-4435
- [37] Groot R D, Madden T J. Dynamic Simulation of Diblock Copolymer Microphase Separation. *Journal of Chemical Physics*. 1998, (108): 8713-8724
- [38] Doi M, Edwards S F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Oxford Science Publications, 1986
- [39] Li Y Y, Hou T J, Guo S L, et al. The MesoDyn simulation of fluoronic water mixtures using the equivalent chain method. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 2749—2753
- [40] Doros N, Theodorou. Hierarchical modeling of amorphous polymers. *Computer Physics Communications*, 2005(169):82-88
- [41] Andzelm J, Kömle Ch, Klamt A. "Incorporation of solvent effects into the density functional calculations of molecular energies and geometries". *J. Chem. Phys*,1995(103) : 9312-9320
- [42] Andzelm J, Kömle Ch, Klamt A. "Incorporation of solvent effects into the density functional calculations of molecular energies and geometries". *J. Chem. Phys*,1995(103) : 9312-9320
- [43] Deborah L. Measuring the Forces That Control Protein Interactions. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*,2000,29(6):1-26
- [44] Motte L, Lacaze E, Maillard M, et al. Self-Assemblies of Silver Sulfide Nanocrystals on Various Substrates. *Langmuir*,2000,16(1): 3803-3812
- [45] 庄昌清,岳红,张慧军等.杜仲胶玻璃化转变温度的分子模拟. *功能高分子学报*, 2010, 23(4):409-412
- [46] Deborah L. Measuring the Forces That Control Protein Interactions. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, 2000(29):1-26
- [47] Stephen L, Mayo, Barry D. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulation. *Phys. Chem*,1990,94(2): 8897-8909
- [48] Brooks C L, Montgomery, Pettitt B, Karplus M. Structural and energetic effects of truncating long range interactions in ionic and polar fluids. *Chem. Phys*, 1985, 83(1):5897-5908
- [49] Brooks C L, Montgomery, Pettitt B, Karplus M. Structural and energetic effects of truncating long range interactions in ionic and polar fluids[J]. *Chem. Phys*, 1985, 83(1):5897-5908
- [50] 陈正隆,徐为人,汤立达. *分子模拟的理论与实践*.北京:化学工业出版社,2007
- [51] Fraaije J G E M, Vlimmeren B A C, Maurits N M, et al. The Dynamic Mean-field Density Functional Method and Its Application to the Mesoscopic Dynamics of Quenched Block Copolymer Melts. *Journal of Chemical Physics*. 1997(106): 4260-4269
- [52] 郭森立, 候廷军, 徐筱杰. 用介观动力学模拟 Pluronic L64/水/p-Xylene 体系的相分离. *化学学报*. 2001, 59(12): 2093-2098.
- [53] Hoogerbrugge P J, Koelman J M V A. Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics Letters*, 1992(19): 155-160
- [54] Koelman J M V A, Hoogerbrugge P J. Dynamic Simulations of Hard-Sphere Suspensions under Steady State Shear. *Europhysics Letters*. 1993(21): 363-368
- [55] Español P, Warren P B. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics Letters*. 1995(30): 191
- [56] Groot R D, Warren P B. Dissipative Particle Dynamics: Bridging the Gap between Atomistic and Mesoscopic Simulation. *Journal of Chemical Physics*. 1997(107): 4423-4435

- [57] Groot R D, Madden T J. Dynamic Simulation of Diblock Copolymer Microphase Separation. *Journal of Chemical Physics*. 1998, 108(20): 8713-8724
- [58] Groot R D, Madden T J, Tidesley D J. On the Role of Hydrodynamic Interactions in Block Copolymer Microphase Separation. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(19): 9739-9749
- [59] Groot R D. Mesoscopic simulation of polymer-surfactant aggregation. *Langmuir*, 2000 (16): 7493-7502
- [60] Fraaije J G E M, Vlimmeren B A C, Maurits N M, et al. The Dynamic Mean-field Density Functional Method and Its Application to the Mesoscopic Dynamics of Quenched Block Copolymer Melts. *Journal of Chemical Physics*. 1997(106): 4260-4269
- [61] Deborah L. Measuring the Forces That Control Protein Interactions. *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, 2000(29):1-26
- [62] Motte L, Lacaze E, Maillard M, Pileni M P. Self-Assemblies of Silver Sulfide Nanocrystals on Various Substrates. *Langmuir*. 2000(16): 3803-3812
- [63] 付一政, 胡双启, 刘亚青等. HTPB/增塑剂玻璃化转变温度及力学性能的分子动力学模拟. *化学学报*, 2010, 68(8): 809~813
- [64] 付一政, 刘亚青, 兰艳花. 端羟基聚丁二烯/增塑剂共混物相容性的分子动力学模拟. *物理化学学报*, 2009, 25(7): 1267-1272
- [65] 荆杰, 乔青安等. 1, 2. 丙二醇水溶液玻璃化温度的理论预测. *鲁东大学学报 (自然科学版)*, 2009, 25(4): 372—375
- [66] 庄昌清, 岳红, 张慧军等. 杜仲胶玻璃化转变温度的分子模拟. *功能高分子学报*, 2010, 23(4): 409-412
- [67] 李晓颖, 李福田等. HTPB/增塑剂共混物玻璃化转变温度的 MD 模拟. *哈尔滨工业大学学报*, 2009, 41(11): 152-156
- [68] 付一政, 刘亚青等. 不同构型聚丙烯的玻璃化转变温度的分子模拟. *分子科学学报*, 2009, 25(1): 2-4
- [69] 李红霞, 强洪夫, 武文明. 丁羟胶玻璃化温度的模拟计算. *中国胶粘剂*, 2009, 18(3): 17-20
- [70] Groot R D, Madden T J. Dynamic Simulation of Diblock Copolymer Microphase Separation. *Journal of Chemical Physics*. 1998, 108(20): 8713-8724
- [71] Florian Machui, Stefan Langner, Xiangdong Zhu, et al. Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012 (100) 138–146
- [72] Florian Machui, Steven Abbott, David Waller, et al. Determination of Solubility Parameters for Organic Semiconductor Formulations. *Macromolecular chemistry and Physics*, 2011, (212): 2159-2165
- [73] David M. Huang, Roland Faller, Khanh Do. Coarse-grained computer simulations of polymer/fullerene bulk heterojunctions for organic photovoltaic applications. *J. Chem. Theory Comput.* 2010, 6(2), 526–537
- [74] Marcus G, Martin J, Ilja Siepmann. Novel Configurational-bias Monte Carlo Method using United-Atom Description of Branched Alkanes. *J. Chem. Phys.*, 2001 (105): 14564-14569
- [75] ElPzbieta Malinowska, Lidia Gawart. Novel approach of immobilization of calix[4]arene type ionophore in 'self-plasticized' polymeric membrane. *Analytica Chimica Acta*, 2000, 4(21): 93–101

- [76] 方志平, 姜忠义.聚环糊精填充 PDMS 渗透蒸发膜分离苯酚水溶液.化工学报, 2006,57(4):843-848
- [77] Doudevski I, William A H, John T W. Atomic Force Microscope Imaging of Molecular Aggregation during Self-Assembled Monolayer Growth. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000(174): 233-243
- [78] Meunier M. Diffusion coefficients of small gas molecules in amorphous cis-1,4-polybutadiene estimated by molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*,2005,123(13):134906
- [79] Hugger S, Thomann R, Heinzl T, et al.Semicrystalline morphology in thin films of poly(3-hexylthiophene). *Colloid Polym Sci*, 2004(282): 932–938
- [80] Jun Zhao, Ann Swinnen, Guy Van Assche, et al.Phase Diagram of P3HT/PCBM Blends and Its Implication for the Stability of Morphology. *J. Phys. Chem. B* 2009, 113, 1587–1591
- [81] Swinnen A, Zhao J, Van Assche G, et al.Elucidating the aspect of “phase separation” in organic blends by means of thermal analysis. *Proc of SPIE*, 6656:665619-3
- [82] Armand Soldera. Comparison Between the Glass Transition Temperatures of the Two PMMA Tacticities:A Molecular Dynamics Simulation Point of View. *Macromol. Symp.* 1998, 133(3): 21-32
- [83] 李震宇,贺伟,杨金龙.密度泛函理论及其数值方法新进展.化学进展,2005,17(2):192-202
- [84] 黄美纯.密度泛函理论的若干进展.物理学进展,2000,20(3):199-219

附录

个人简历、在读期间发表的学术论文与研究成果

个人简历:

刘满华, 女, 1986 年 7 月生。

2010 年 7 月毕业于吉林师范大学 环境工程专业 获学士学位。

2010 年 9 月入同济大学读硕士研究生。

待发表论文:

[1] 刘满华, 陈维霞, 黄民*. 残留溶剂在 PMMA-CA 聚合物膜中行为及影响的多尺度分析. 高校化学工程学报 (已接收)