



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

## 《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 受体分子侧基对非富勒烯受体和聚合物给体界面处激子解离速率的影响  
作者: 洪巢升, 刘芋秀, 赵仪  
收稿日期: 2018-05-23  
网络首发日期: 2018-09-26  
引用格式: 洪巢升, 刘芋秀, 赵仪. 受体分子侧基对非富勒烯受体和聚合物给体界面处激子解离速率的影响. 厦门大学学报(自然科学版).  
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20180921.0949.004.html>



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

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

# 受体分子侧基对非富勒烯受体和聚合物给体界面处激子解离速率的影响

洪巢升, 刘芋秀, 赵仪

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

✉通信作者: yizhao@xmu.edu.cn

**摘要** 最近兴起的以非富勒烯为受体的有机太阳能电池中, 给体和受体分子可同时吸收可见太阳光而在各自分子上产生光诱导的激子, 这些激子的解离是决定太阳能电池效率的关键因素之一。因此, 选取了 HXSC12 分子为电子给体, 6 种具有不同侧基的 1,8-萘酰亚胺小分子作为电子受体, 利用 Marcus 电子转移速率理论和电子结构计算研究了给体和受体分子上激子在其构成界面上的解离过程, 着重分析了受体分子侧基对两种激子解离速率的影响。结果发现给体和受体分子吸收光频率互补, 且两种分子上激子解离速率具有相同量级, 表明在收集太阳能方面给体和受体具有同等重要的作用。在受体中引入吸电子侧基后, 可使得受体吸光强度增加, 同时增加了给体-受体界面上激子解离的耦合强度和驱动力从而明显提高激子解离速率。而引入给电子侧基后, 吸光强度明显降低, 也降低了激子解离的耦合强度, 导致激子解离速率降低。本文计算结果与实验观测一致, 可为制备高效的有机太阳能电池提供一种思路。

**关键词** 电荷迁移; 电子耦合; 吸收光谱; 电子受体; 密度泛函理论

中图分类号 O 641 文献标志码 A DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.201805027

## Effect of Side Group on the Acceptoron Exciton Dissociation Rate at the Interface Between Non-Fullerene Acceptors and Polymer Electron Donor

HONG Chaosheng, LIU Yuxiu, ZHAO Yi✉

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** For recently emerging non-fullerene Organic Solar Cells (OSCs), both electron donor and acceptor can absorb visible sunlight and thus generate photo-induced excitons, which is one of the key factors that influence the efficiency of OSCs. In this article, two kinds of exciton dissociation rates, which correspond to the excitons generated from donor (ED1) and acceptor (ED2), respectively, at the interfaces of organic solar cells were calculated for electron donor molecule HXSC12 and several 1,8-naphthalimides-based electron acceptor molecules by Marcus formula, including evaluations of three factors, reorganization energy, driving force and coupling. This article is focused on the relationship between side group and exciton dissociation rate. The results indicate that the absorption frequency of HXSC12 and electron acceptors complement each other. Meanwhile, the dissociation rates of excitons from both ED1 and ED2 are in the same order of magnitude, which means that HXSC12 and electron acceptor have the same impact on the collection of solar energy. If an electron-withdrawing side group is introduced into the backbone of electron acceptor, the absorption spectra will shift towards the shorter wavelength region, the intensity of the maximum absorption peak will increase, and the dissociation rate of excitons at the donor-acceptor interface will also increase because of greater coupling and driving force. However, the introducing of electron-donating side group to the acceptor will cause a decrease in the intensity of the maximum absorption peak and coupling, which results in a slower exciton dissociation rate. The results of this article are consistent with those of experiments and provide new insights in the preparation of high efficiency OSCs.

**Key words** charge transfer; electronic coupling; absorption spectra; electron acceptor; density functional theory

收稿日期: 2018-05-23

基金项目: 国家自然科学基金 (21573175, 21773191)

网络首发时间: 2018-09-26 13:25:51 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20180921.0949.004.html>

有机太阳能电池是一类容易制备、成本低、轻质灵活性好的电池设备,在最近的数十年中受到了越来越多的关注。虽然目前有机太阳能电池离大规模工业化还有一定的距离<sup>[1, 2]</sup>,但是其光电转化效率已经超过了 10%<sup>[3, 4]</sup>,具有非常广阔的前景。之前主流的有机太阳能电池的电子受体材料是富勒烯及其衍生物,如 PC<sub>61</sub>BM ([6,6]-苯基 C<sub>61</sub>丁酸甲酯)和 PC<sub>71</sub>BM ([6,6]-苯基 C<sub>71</sub>丁酸甲酯)等。但是富勒烯材料存在价格昂贵,电子亲和能的可调性不好<sup>[5]</sup>,在可见光和近红外区域的吸收较弱,热稳定性和光稳定性差<sup>[6]</sup>等缺点。为了解决这些问题,人们逐渐将目光转向了非富勒烯受体分子的研究上。

非富勒烯受体材料已经成为当前异质结有机太阳能电池研究的重心,与之前广泛应用的富勒烯受体材料相比,它们的化学结构和亲电子性质具有较高的可调节性,在可见光及近红外区域有较好的吸收,而且大部分非富勒烯受体分子的合成过程更加简单,成本也更加低廉。在过去的几十年中,非富勒烯有机太阳能电池的发展实际上明显落后于富勒烯有机太阳能电池,然而,最近以非富勒烯为受体的有机太阳能电池却取得了重大的突破,其光电转化效率达到 13%<sup>[7]</sup>,超越了富勒烯有机太阳能电池,这表明在下一代更高性能的有机太阳能电池的研究中非富勒烯受体将非常有可能会取代富勒烯受体,故而对非富勒烯受体性质的研究具有重要的意义<sup>[8]</sup>。

当前,人们对于非富勒烯有机太阳能电池的研究主要集中在给体分子的研发上,高效率的受体材料仍然不多,比较常用的有酰亚胺类<sup>[9]</sup>和稠环类<sup>[10-12]</sup>两种。虽然已有研究表明受体分子的侧基对太阳能电池的效率有重要的影响,但是受体分子侧基的电负性与有机太阳能电池效率之间的关系却仍然不是很清楚。为此本文中选取了 6 种侧基电负性不同的小分子作为受体的有机太阳能电池体系,研究了电子给体和受体在界面上的激子解离速率常数和吸收光谱等性质,从理论上讨论了侧基对激子解离速率产生的影响。

## 1 计算方法

本研究选取 6 种基于 1,8-萘酰亚胺的小分子化合物 (SM1~SM6<sup>[13]</sup>,见图 1,该 6 种分子均已由实验合成)作为受体材料,其中 SM3 和 SM4 相对于 SM1 和 SM2 多了吸电子侧基-F; SM5 相对于 SM1 多了给电子侧基-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> 和吸电子侧基-F, SM6 相对于 SM1 多了两个-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub> 侧基,选取的电子给体材料是聚合物 HXSC12 (Poly[(9-octyl-9H-carbazole-2,7-diyl)-2,5-thiophenediyl][5,6-bis(dodecyloxy)-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl]-2,5-thiophenediyl]),运用密度泛函理论并结合 Marcus 公式<sup>[14-16]</sup>,探索了这些体系的激子解离速率常数的变化规律。

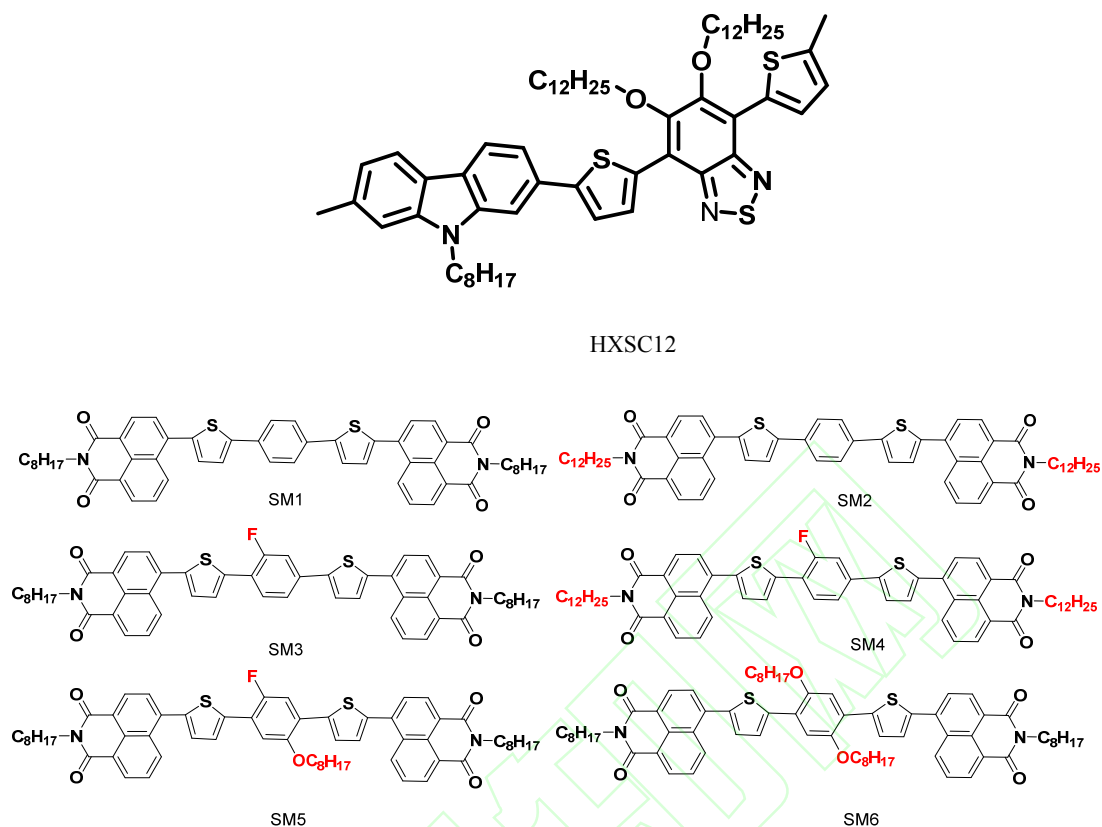


图 1 电子给体 HXSC12 和电子受体 (SM1~SM6) 的分子构型  
Fig.1 The structures of electron donor HXSC12 and electron Acceptors (SM1~SM6)

已有研究表明, 选择不同的密度泛函方法对激发态能量的计算结果影响非常显著<sup>[17-19]</sup>。虽然 Fisher 等<sup>[20]</sup>指出当体系存在电荷转移态时, CAM-B3LYP 计算的最低垂直激发态相比 B3LYP 预测出的结果更加接近实验值, 但是经过测试发现 CAM-B3LYP 计算的吸收光谱的峰强度与实验值明显不符。因此本文中采用 CAM-B3LYP 作为主要的泛函进行基态构型优化, 采用泛函 (TD) B3LYP 计算吸收光谱, 使用的主要基组是 6-31G\*\*, 在计算电子亲和能的时候, 使用 6-311+G\*\* 基组做能量修正。溶剂化模型采用极化连续介质模型 (PCM)<sup>[21, 22]</sup>, 指定溶剂环境为 1,2,4-三氯苯, 该溶剂的静态介电常数是 2.24, 光学介电常数是 2.34。本文采用 Gaussian09 软件包<sup>[23]</sup>完成计算。

本研究采用半经典的 Marcus 公式计算激子解离速率:

$$k = \frac{1}{\hbar} V^2 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp \left[ -\frac{(\lambda + \Delta G)^2}{4\lambda k_B T} \right],$$

其中,  $\lambda$  为重组能,  $\Delta G$  为驱动力,  $V$  为耦合强度,  $T$  为温度,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $\hbar$  为约化普朗克常数。

计算重组能采用两种方法, 第 1 种是由 S.F.Nelsen 提出的四点模型法<sup>[24]</sup>, 第 2 种是振动模贡献法<sup>[25]</sup>, 振动模贡献法的表达式为:

$$\lambda = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 \Delta Q_i^2$$

其中,  $\omega_i$  为体系中每一个特征振动模所对应的频率,  $\Delta Q_i$  为每个特征振动模对应的电荷转移反应前后振动模正则坐标的改变。

计算驱动力采用 Rehm-Weller 方程<sup>[26]</sup>:

$$\Delta G = E(D^+ / D) - E(A / A^-) - \Delta E_{00} + E_{cb}$$

其中： $E_{cb}$  为  $D^+$ 和  $A^-$ 之间的库仑势， $E(D^+/D)$  表示电子给体的氧化电势；对于  $D^*A \rightarrow D^+A^-$ 过程， $\Delta E_{00}$  表示电子给体 0-0 带跃迁能，对于  $DA^* \rightarrow D^+A^-$ 过程， $\Delta E_{00}$  表示电子受体 0-0 带跃迁能； $E(A/A^-)$  表示受体的还原电势。值得说明的是本文未直接通过 **dimer** 计算电荷转移态，而是分别计算电子给体的氧化电势和电子受体的还原电势同时加上库伦相互作用能量间接计算电荷转移态能量。

计算耦合强度采用简化两态模型法 (RTM) [27-29]。该方法近似将电荷转移前后所涉及的轨道的耦合作为初态和末态之间的耦合，在计算电子耦合强度的过程中，先把体系分成两个中性单体分子进行计算，得到相应轨道的波函数，然后再将轨道波函数作用于整个体系的 Kohn-Sham Fock 矩阵，得到所需的耦合值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电子结构计算

在理论计算过程中,分子的构型是至关重要的,图 2 中是电子给体 (HXSC12) 的单体分子和 6 种电子受体小分子优化后的几何构型,其对应的已占有电子的能级最高的轨道 (HOMO) 和未占有电子的能级最低的轨道 (LUMO) 轨道分布图见附录中的图 S1。可以看出,6 种受体分子的主链基本都保持着比较平面的共轭结构,侧基的不同并没有使其主链结构产生较大的差异。

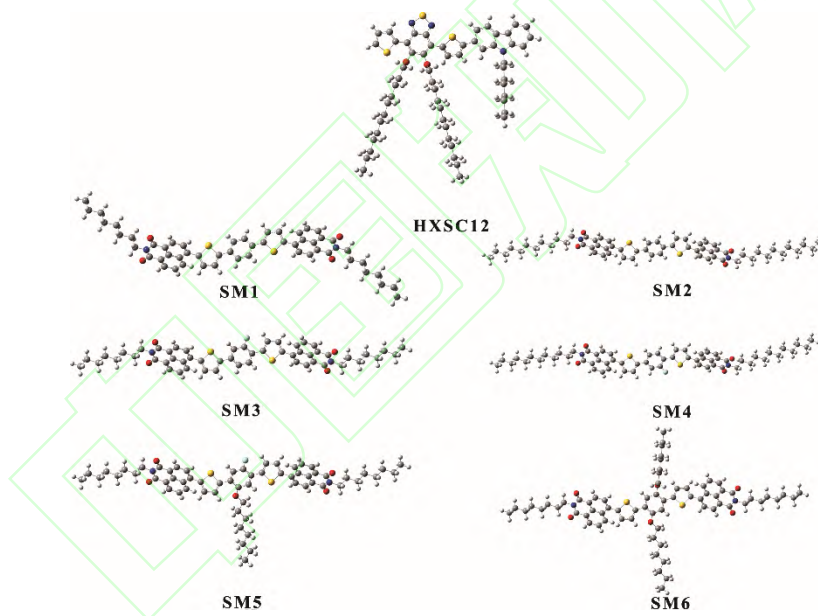


图 2 电子给体 HXSC12 和电子受体 (SM1~SM6) 优化后的几何构型  
Fig.2 The optimized geometry of electron donor HXSC12 and electron acceptors (SM1-SM6)

### 2.2 侧基对吸收光谱的影响

通过数种泛函 (CAM-B3LYP,  $\omega$ B97, M062X,  $\omega$ B97XD, B3LYP, PBE1PBE) 的测试计算吸收光谱 (以效率较高的 SM4 体系为例,其计算结果见表 1),并与实验结果 [11] 进行比较发现 B3LYP 的计算结果与实验光谱较为接近,所以最终选择了 TD-B3LYP 得到的吸收光谱 (图 3) 进行分析。



表1 6种不同方法对SM4吸收光谱的测试结果  
Tab. 1 The test results of absorption spectra of SM4 with 6 different methods

泛函	吸收峰/nm	振子强度	吸收峰/nm	振子强度
CAM-B3LYP	272	0.23	361	2.40
$\omega$ B97	207	1.27	326	2.66
M062X	276	0.33	361	2.32
$\omega$ B97XD	223	1.13	353	2.50
B3LYP	352	0.68	451	1.39
PBE1PBE	333	0.82	427	1.61
实验值	350	\	458	\

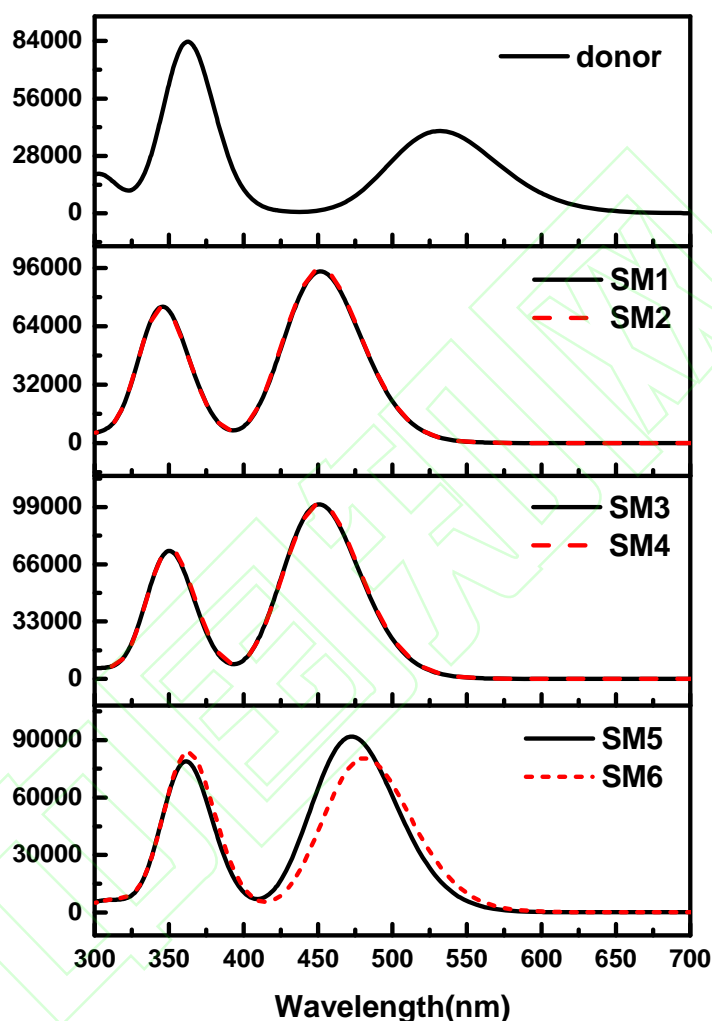


图3 电子给体 HXSC12 和电子受体 (SM1~SM6) 的吸收光谱  
Fig.3 The absorption of electron donor HXSC12 and electron acceptors (SM1~SM6)

计算结果显示, HXSC12 和 SM1~SM6 在 300~700nm 中都有两个吸收峰, 其中较强的吸收峰在可见光区, 较弱的吸收峰在紫外区。SM1 和 SM2 的吸收光谱几乎重合, 表明烷基侧链的长度对吸收几乎没有影响。与 SM1 相比, SM5 和 SM6 由于引入了强的给电子基团, 使得其吸收峰发生了红移, 最大吸收的强度明显降低, 并且最大吸收峰的强度随着给电子基团数目的增加而降低。结合实验中 SM3 和 SM4 的光电转化效率较高, SM5 和 SM6 的光电转化效率较低的现象, 吸收峰强度较低可能是 SM5 和 SM6 效率较低的一个因素。而 SM3 和 SM4 相对于 SM1 和 SM2 引入了吸电子基团, 吸收峰的位置几乎不变, 但是吸电子基团的引入使得最大吸收峰的强度有了明显的提高。SM6 相对于 SM5 而言将一个吸电子基团换成了给电子基团, 其峰强度大大下降, 并且发生较为明显的红移。

## 2.3 激子解离速率的计算

与传统的富勒烯体系相比,小分子受体吸光也会产生激子,在界面发生激子解离,事实上这也是非富勒烯有机太阳能电池相对于富勒烯有机太阳能电池的优势之一。因此在本文选择的体系中,激子解离过程分为两种,第1种是聚合物电子给体受光激发后产生激子,激子运动到给体材料和受体界面处,给体分子的电子迁移到受体分子,发生激子解离(ED1,  $D^*A \rightarrow D^+A^-$ ),第2种是受体分子受光激发后产生激子,激子迁移到界面处,空穴从受体分子运动到给体分子,发生激子解离(ED2,  $DA^* \rightarrow D^+A^-$ )。接下来将分别计算这两种激子解离过程的速率常数。

### 2.3.1 重组能的计算

总的重组能包含内重组能和外重组能两部分,本文中只考虑体系的内重组能,内重组能又包括两个部分,分别是电子给体部分产生的重组能  $\lambda_1$  和电子受体部分产生的重组能  $\lambda_2$ ,对于ED1过程,考虑到目前DFT方法优化激发态存在困难, $\lambda_1$ 采用振动模贡献法计算, $\lambda_2$ 采用四点模型法计算;对于ED2过程, $\lambda_1$ 采用四点模型法计算, $\lambda_2$ 采用振动模贡献法计算。由于SM1-SM6所采用的给体分子相同,所以 $\lambda_1$ 的值是一样的,具体重组能的结果见图4。详细的内重组能结果见附录中的表S1和表S2。

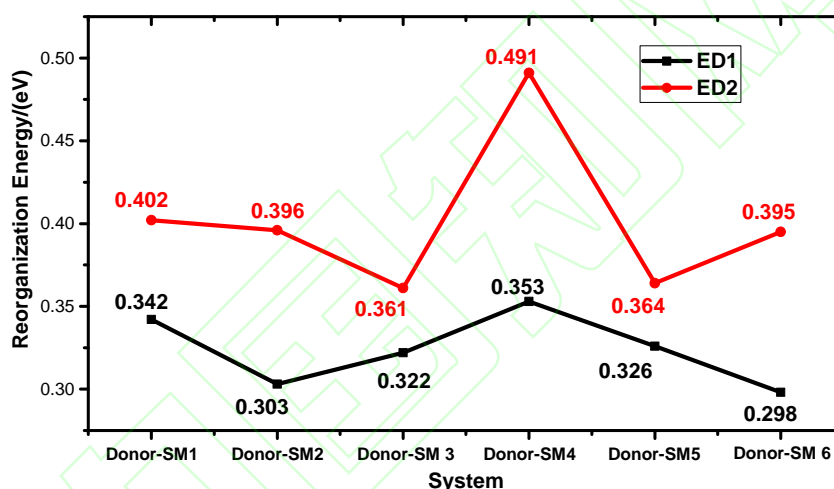


图4 重组能  
Fig.4 Reorganization energy

从结果可知,对于ED1过程,体系SM4拥有最大的重组能,重组能最小的是SM6,而SM4和SM6的最大差别在于SM4的侧基是强吸电子基团,而SM6的侧基是强给电子基团。进一步计算了SM4和SM6分子的半占据轨道(SOMO)和LUMO分布图,研究电子转移前后两个体系的结构变化,结果如图5所示。从图中可以明显观察到SM4分子的LUMO轨道图是离域分布的,但SM4的SOMO轨道却是局域分布的,这说明SM4在引入一个较强的吸电子基团-F之后,使得它的构型发生了较大的变化,导致SM4分子的电荷转移过程需要更多重组能;而SM6由于连接了两个强给电子基团,电荷分布相比中性分子的LUMO轨道仍然离域在整个主链上,故而SM6分子在电荷转移过程中的重组能较小。

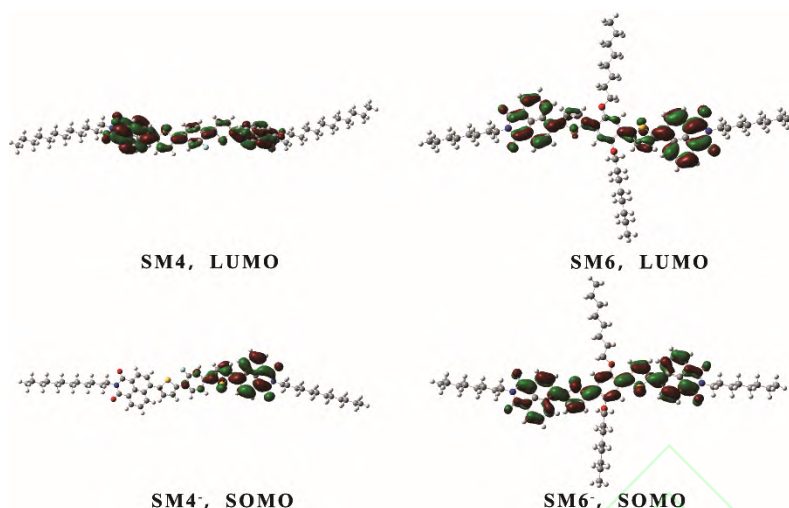


图 5 SM4 和 SM6 的前线轨道图  
Fig.5 The frontier orbitals of SM4 and SM6

### 2.3.2 驱动力的计算

由于 HXSC12 分子较大, 比较难以直接优化其激发态构型, 所以对于  $\Delta E_{00}$  能量的计算, 首先利用振动模贡献法计算出  $D^+$  和  $D^*$  之间的重组能  $\lambda_1$ , 基于正离子态的优化构型, 计算第一单重激发态的垂直激发能, 减去重组能, 可以得到第一激发态的绝热能量。为了标定这个方法的精度, 采用 H 取代 HXSC12 分子的所有侧基, 优化其激发态, 对比 H 取代之后的 HXSC12 分子优化得到的第一激发态能量和上述方法得到的激发态能量, 发现它们之间的误差仅为 0.001 eV, 该误差大小可以忽略不计, 说明用前面所述的方法计算的 HXSC12 分子的绝热能量是可靠的。最后的计算结果见图 6, 计算驱动力所涉及的 Rehm-Weller 方程中其余参数的结果见附录中的表 S3 和表 S4。根据图中数据可知, 虽然光电转化效率较高的 SM3 和 SM4 体系的驱动力比其他体系大, 但是效率较低的 SM5 和 SM6 体系的驱动力并不明显小于 SM1 和 SM2, 说明驱动力因素并不能完全决定激子解离速率常数的大小。

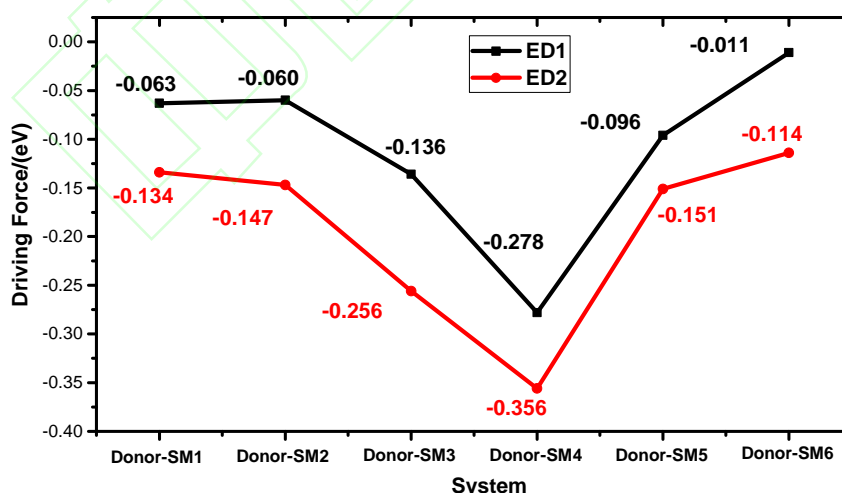


图 6 驱动力  
Fig.6 Driving force

### 2.3.3 耦合强度的计算

计算耦合强度时, 给体和受体分子的相对构型是十分重要的, 因此对每一个体系, 本文选取了数



十种相对稳定的相对构型进行结构优化, 并采用零阻尼的 DFT-D 矫正(密度泛函色散矫正), 最后选出能量最低的相对构型用来计算耦合强度。图 7 中表示的是计算时所选用的 HXSC12 和 SM4 的相对构型, 其余体系的相对构型见附录中的图 S2。可以看出计算得出的能量最低的相对构型是面对面平行堆叠的结构, 这种堆叠的结构又称为  $\pi$ - $\pi$  堆积, 它有利于电子给体和电子受体之间发生电荷迁移。

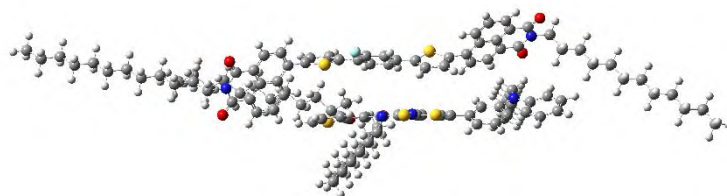


图 7 HXSC12 和 SM4 的相对构型  
Fig.7 The relative geometry of HXSC12 and SM4

本文中计算了 ED1 过程中 LUMO-LUMO 的耦合强度, 以及 ED2 过程中 HOMO-HOMO 的耦合强度。计算结果如表 2 所示, 可以看出对于 ED2 过程, 效率较高的 SM3 体系和 SM4 体系的耦合强度绝对值较大, 而效率较低的 SM5 和 SM6 体系的耦合强度绝对值是较小的, 其耦合强度和光电转化效率之间具有非常好的一致性。而 ED1 过程的耦合强度和光电转化效率之间并没有什么具体的相关性。由此推测, ED2 过程可能是本研究体系发生激子解离的主要过程, 当然激子解离过程是由重组能, 驱动力和耦合强度三者共同影响的, 所以这个猜想还需要后面的激子解离速率常数的计算结果来验证。

表 2 电子耦合强度  
Tab.2 Electronic coupling eV

体系	$V_{ED1}$	$V_{ED2}$
Donor-SM1	0.005	0.028
Donor-SM2	0.025	-0.017
Donor-SM3	0.037	-0.038
Donor-SM4	0.029	-0.042
Donor-SM5	-0.007	0.002
Donor-SM6	0.017	0.004

### 2.3.4 电子转移速率常数的计算

将计算得到的重组能, 驱动力和耦合强度的值代入半经典 Marcus 公式当中就可以得到 ED1 和 ED2 的过程中的激子解离速率常数。具体计算结果如表 3 所示。

表 3 激子解离速率常数  
Tab.3 Electronic transfer rate constant  $10^{11} \text{ s}^{-1}$

体系	$K_{ED1}$	$K_{ED2}$
Donor-SM1	0.7	35.5
Donor-SM2	28.6	35.5
Donor-SM3	140.0	294.0
Donor-SM4	198.0	293.0
Donor-SM5	3.0	0.2
Donor-SM6	6.2	0.5

根据表 3 中的计算结果可以看出, SM1~SM4 的 ED2 过程的激子解离速率大于 SM5 和 SM6 的速率, 产生这样的结果主要是因为 SM5 和 SM6 的 ED2 过程耦合强度远远小于 SM1~SM4 的耦合强度。

研究发现, 对于本文中的所有体系, ED1 和 ED2 过程均存在, 对于 SM1~SM4, ED1 过程的激子解离速率小于 ED2 过程的激子解离速率常数, 说明对于这 4 种体系的 ED2 是主要过程。而对于 SM5 和 SM6, 虽然 ED1 的激子解离速率大于 ED2 的速率, 但是 ED1 速率依然远小于 SM1~SM4 体系的速率。所以可以得出结论: SM1~SM4 体系起主导作用的是 ED2 过程, 而 SM5 和 SM6 体系的 ED1 和 ED2 激子解离速率都非常小, 这也与实验中 SM5 和 SM6 制备的有机太阳能电池器件的效率不佳的结果吻合。对于体系 SM1~SM6, 耦合强度  $V$  是影响 ED2 过程激子解离速率常数的主要原因。

### 3 结 论

本文从理论上研究了侧基对 1,8-萘酰亚胺小分子受体的吸收光谱及电子给体-电子受体界面上激子解离率常数的影响。结果表明,引入吸电子侧基,最大吸收峰的位置不变,但是吸收峰的强度会增加;引入给电子基团,吸收光谱会发生红移,最大吸收的强度明显降低,并且最大吸收峰的强度随着给电子基团的增加而降低。吸电子侧基会导致主链电荷分布的局域化,这会导致在中性分子平衡构型和带负电荷的分子平衡构型之间的变化变得更加困难,从而增加体系在激子解离过程中的重组能。在激子解离过程中,起主导作用的是 ED2 过程,同时在本文研究体系中对 ED2 过程激子解离速率影响最大的因素是耦合强度。总结上述结果,通过计算体系的激子解离速率和吸收光谱,对各个体系的评估与实验所得的光电转化效率相吻合,这对有机太阳能电池受体分子的实验研究具有一定的指导作用。



附录：



图 S1 HXSC12 和 SM1~SM6 的分子轨道图  
Fig.S1 The molecule orbitals of HXSC12 and SM1-SM6



图 S2 SM1-SM6 和 HXSC12 的相对构型  
Fig.S2 The relative geometry of HXSC12 and SM1-SM6

表S1  $D^*A \rightarrow D^+A^-$  (ED1) 过程的重组能

Tab. S1 The results of reorganization energy for ED1 eV

体系	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda$
HXSC12-SM1	0.130	0.212	0.342
HXSC12-SM2	0.130	0.173	0.303
HXSC12-SM3	0.130	0.192	0.322
HXSC12-SM4	0.130	0.223	0.353
HXSC12-SM5	0.130	0.196	0.326
HXSC12-SM6	0.130	0.168	0.298

表S2  $DA^* \rightarrow D^+A^-$  (ED2) 过程的重组能

Tab. S2 The results of reorganization energy for ED2 eV

体系	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda$
HXSC12-SM1	0.285	0.117	0.402
HXSC12-SM2	0.285	0.111	0.396
HXSC12-SM3	0.285	0.076	0.361
HXSC12-SM4	0.285	0.206	0.491
HXSC12-SM5	0.285	0.079	0.364
HXSC12-SM6	0.285	0.110	0.395

表S3  $D^*A \rightarrow D^+A^-$  (ED1) 过程的驱动力

Tab. S3 The driving force for ED1 eV

体系	$E(D^+/D)$	$E(A/A^*)$	$\Delta E_{00}$	$E_{cb}$	$\Delta G$
HXSC12-SM1	5.587	3.010	2.451	-0.189	-0.063
HXSC12-SM2	5.587	3.002	2.451	-0.194	-0.060
HXSC12-SM3	5.587	3.057	2.451	-0.215	-0.136
HXSC12-SM4	5.587	3.223	2.451	-0.191	-0.278
HXSC12-SM5	5.587	3.043	2.451	-0.189	-0.096
HXSC12-SM6	5.587	2.915	2.451	-0.232	-0.011

表S4  $DA^* \rightarrow D^+A^-$  (ED2) 过程的驱动力

Tab. S4 The driving force for ED2 eV

体系	$E(D^+/D)$	$E(A/A^*)$	$\Delta E_{00}$	$E_{cb}$	$\Delta G$
HXSC12-SM1	5.587	3.010	2.522	-0.189	-0.134
HXSC12-SM2	5.587	3.002	2.538	-0.194	-0.147
HXSC12-SM3	5.587	3.057	2.571	-0.215	-0.256
HXSC12-SM4	5.587	3.223	2.529	-0.191	-0.356
HXSC12-SM5	5.587	3.043	2.506	-0.189	-0.151
HXSC12-SM6	5.587	2.915	2.554	-0.232	-0.114

## 参考文献:

- [1] LIANG Y, XU Z, XIA J, et al. For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(20): E135-E138.
- [2] PEREZ M D, BOREK C, FORREST S R, et al. Molecular and morphological influences on the open circuit voltages of organic photovoltaic devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(26): 9281-9286.
- [3] BARAN D, KIRCHARTZ T, WHEELER S, et al. Reduced voltage losses yield 10% efficient fullerene free organic solar cells with >1 V open circuit voltages[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(12): 3783-3793.
- [4] LIU X, WANG H Q, LI Y, et al. Regular organic solar cells with efficiency over 10% and promoted stability by ligand - and thermal annealing - free Al - doped ZnO cathode interlayer[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(8): 1700053.
- [5] LI W, HENDRIKS K H, FURLAN A, et al. High quantum efficiencies in polymer solar cells at energy losses below 0.6 eV[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(6): 2231-2234.
- [6] DISTLER A, SAUERMAN T, EGELHAAF H J, et al. The effect of PCBM dimerization on the performance of bulk heterojunction solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 4(1): 1300693.
- [7] ZHAO W, LI S, YAO H, et al. Molecular optimization enables over 13% efficiency in organic solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(21): 7148-7151.
- [8] LIN Y, WANG J, ZHANG Z G, et al. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(7): 1170-1174.
- [9] JIANG W, LI Y, WANG Z. Heteroarenes as high performance organic semiconductors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(14): 6113-6127.
- [10] CHANG HE J H. Advances in solution-processed all-small-molecule organic solar cells with non-fullerene electron acceptors[J]. *Acta Phys - Chim Sin*, 2018, 34(11): 1202-1210.
- [11] LIN Y, WANG J, DAI S, et al. A twisted dimeric perylene diimide electron acceptor for efficient organic solar cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(13): 1400420.
- [12] QIU B, XUE L, YANG Y, et al. All-small-molecule nonfullerene organic solar cells with high fill factor and high efficiency over 10%[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(17): 7543-7553.
- [13] ZHANG J, ZHANG X, XIAO H, et al. 1,8-naphthalimide-based planar small molecular acceptor for organic solar cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5475-5483.
- [14] MARCUS R A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. v. comparison and properties of electrochemical and chemical rate constants[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1963, 67(4): 853-857.



- [15] MARCUS R A. Chemical and electrochemical electron-transfer theory[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1964, 15(1): 155-196.
- [16] MARCUS R A. On the theory of electron - transfer reactions. vi. unified treatment for homogeneous and electrode reactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1965, 43(2): 679-701.
- [17] CHENG X, WAN Q, WU Y, et al. Toward high open-circuit voltage by smart chain engineering in 2D-conjugated polymer for polymer solar cells[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 149(162-169).
- [18] CUI C, HE Z, WU Y, et al. High-performance polymer solar cells based on a 2D-conjugated polymer with an alkylthio side-chain[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(3): 885-891.
- [19] CUI C, WONG W-Y, LI Y. Improvement of open-circuit voltage and photovoltaic properties of 2D-conjugated polymers by alkylthio substitution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2276-2284.
- [20] LONG X, DING Z, DOU C, et al. Polymer acceptor based on double B←N bridged bipyridine (BNBP) unit for high - efficiency all - polymer solar cells[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(30): 6504-6508.
- [21] BADER R F W, CARROLL M T, CHEESEMAN J R, et al. Properties of atoms in molecules: atomic volumes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(26): 7968-7979.
- [22] BADER R F W, PRESTON H J T. Determination of the charge distribution of methane by a method of density constraints[J]. *Theoretica chimica acta*, 1970, 17(5): 384-395.
- [23] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. *Gaussian 09 Rev. B.01*[M]. Wallingford, CT. 2009.
- [24] NELSEN S F, BLACKSTOCK S C, KIM Y. Estimation of inner shell Marcus terms for amino nitrogen compounds by molecular orbital calculations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(3): 677-682.
- [25] SOLIMANNEJAD M, ALKORTA I, ELGUERO J. A comparative ab initio study of SF<sub>6</sub>...X<sup>-</sup> and CF<sub>4</sub>...X<sup>-</sup> complexes (X= H, F, Cl, CN, NC, N<sub>3</sub> and NCO)[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2007, 819(1): 136-141.
- [26] VALEEV E F, COROPCEANU V, DA SILVA FILHO D A, et al. Effect of electronic polarization on charge-transport parameters in molecular organic semiconductors[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(30): 9882-9886.
- [27] REHM D, WELLER A. Kinetics of fluorescence quenching by electron and H - atom transfer[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 1970, 8(2): 259-271.
- [28] SENTHILKUMAR K, GROZEMA F C, GUERRA C F, et al. Absolute rates of hole transfer in DNA[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(42): 14894-14903.
- [29] ZHANG W, LIANG W, ZHAO Y. Non-Condon effect on charge transport in dithiophene-tetrathiafulvalene crystal[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(2): 024501.