

# 基于量子模型对非富勒烯受体分子内电荷转移的研究\*

郅亚琴 赵赓 孟欣钰 徐凌霞<sup>†</sup>

(山西大同大学物理与电子科学学院, 微结构电磁功能材料山西省重点实验室, 大同 037009)

## 摘要

本文通过紧束缚量子模型研究了非富勒烯受体分子中电荷转移的调控机理, 从推拉式电子结构、原子间耦合及电子-晶格相互作用三个方面揭示了影响分子内电荷转移的关键因素。研究发现, 增强中间基团的给电子能力或端基的吸电子能力, 可通过缩小能级差和增强分子内局域电场的协同效应, 显著提升电荷转移量并降低电荷转移态束缚能, 从而促进激发态自解离。中间基团原子间跃迁积分(包括杂原子和碳原子)的增大会因轨道局域化或体系刚性化导致电荷转移量出现先减少后趋于平稳的非单调响应; 而端基碳原子间跃迁积分增强则能优化给体-受体单元间的相互作用, 使电荷转移量单调递增。此外, 电子-晶格耦合强度的提升会加剧极化子局域束缚与非辐射能量损失, 显著抑制电荷转移。结果表明, 高效的非富勒烯分子设计需协同优化推拉式电子结构以最小化电荷转移态束缚能, 通过精确调控中间基团的适度离域与端基的强耦合, 并辅以分子修饰策略抑制过强的电子-晶格相互作用, 从而实现高效的分子内电荷转移与分离。

**关键词:** 有机光伏, 非富勒烯受体, 电荷转移

\* 山西省基础研究计划项目(批准号: 202303021222210)、山西省高等学校科技创新项目(批准号: 2023L261, 2023L268) 和山西大同大学青年科学基金(批准号: 2022Q39)

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: xulx@sxdtu.edu.cn

## 1 引言

随着全球对清洁可再生能源的需求增长,发展高效、低成本的光伏技术已成为能源转型的关键途径。有机太阳能电池(organic solar cells, OSCs)因其材料来源广泛、制备工艺灵活、加工成本低等优势展现出广阔的应用前景。传统 OSCs 通常以富勒烯及其衍生物作为电子受体,然而此类材料存在可见光吸收范围小、能级调控不足以及形貌稳定性差等固有缺陷,限制了器件性能的进一步提升<sup>[1-3]</sup>。相比之下,非富勒烯受体(non-fullerene acceptors, NFAs)凭借其灵活可调的分子结构,在长程能量转移、高效激子解离及抑制电荷复合等关键光物理过程中表现优异<sup>[4]</sup>。典型的非富勒烯受体分子通常是由给体(donor, D)单元和受体(acceptor, A)单元组成 A-D-A 或 A-DA'D-A 型小分子,即以强给电子共轭稠环为中间基团,两端通过共轭  $\pi$  桥连接强吸电子端基,侧链则用烷基或功能化官能团修饰以调控溶解性及分子堆积行为<sup>[5-7]</sup>。这种独特的推拉式电子结构可以形成高效的分子内电荷转移(charge transfer, CT)通道,这不仅有效拓宽了光吸收范围,还可通过精准调控中间基团、端基及侧链等结构单元,实现吸收光谱、能级排布和分子聚集行为的系统优化,从而显著提升光伏器件的性能<sup>[8,9]</sup>。

在有机光伏器件的光电转换机制中,从光子吸收到电荷收集涉及激子产生、扩散、解离和电荷传输等一系列复杂过程。传统体异质结器件依赖于给体/受体界面处的能级差驱动激子解离,这一过程常受限于有限的扩散长度及界面复合导致的能量损失<sup>[10]</sup>。非富勒烯受体的出现引入了全新的载流子生成机制。研究表明,非富勒烯受体显著的分子内电荷转移特性,结合有序分子堆积和结晶相,可显

著降低分子内 CT 态的束缚能，甚至使其低于室温热能，从而在受体相内部实现不依赖于异质结界面的激子自解离<sup>[11,12]</sup>。这一“双通道”载流子生成机制（既可发生在界面，也可发生在 NFAs 相内部）为降低能量损失、提升电荷产率开辟了新路径<sup>[13,14]</sup>。研究表明，调控非富勒烯受体分子中间基团的给电子能力、端基的吸电子能力、共轭桥的共平面性、刚性以及电子性质将显著影响分子内 CT 过程，进而影响材料的光吸收特性、激发态解离以及电荷转移与分离效率<sup>[15]</sup>。因此，探究非富勒烯分子内电荷转移的调控机制，深刻理解其优异光电性能的本质，对于新一代高效有机光伏材料的设计指导至关重要。

尽管现有实验研究已取得显著进展，但关于非富勒烯分子内电荷转移的微观调控机制，尤其是从电子结构本源出发，系统阐明推拉式电子结构（体现为中间基团给电子能力与端基吸电子能力）、不同原子间的电子耦合以及电子-晶格相互作用如何协同影响电荷转移过程，仍缺乏全面且定量的理论研究。关于推拉式电子结构如何定量调节分子前沿轨道能级与波函数空间分布，进而影响电荷转移的驱动力与势垒；不同位置原子间的电子耦合（如中间基团内杂原子间和碳原子间的相互作用）如何差异化调控电荷离域与转移路径；以及电子-晶格相互作用如何通过极化子效应、非绝热耦合等机制影响电荷转移与分离效率，这些多尺度物理过程的相互作用尚未在统一理论模型中得以阐明。基于此，本文采用紧束缚量子模型，构建了非富勒烯受体分子的通用理论模型，系统研究了中间基团给电子能力/端基吸电子能力、不同原子间跃迁积分以及电子-晶格耦合强度等关键参数对分子内电荷转移量的具体影响，从而深化了对分子内电荷转移过程的理解，在此基础上，提出了从非富勒烯分子内部结构单元入手的多尺度差异化耦合调控策略，为高性能非富勒烯受体分子的结构设计提供了明确的理论依据。

## 2 模型与方法

图 1 (a) 和 1 (b) 分别展示了具有代表性的非富勒烯小分子 ITIC 和 Y6 的化学结构。ITIC 以茚并二噻吩并噻吩 (IDTT) 作为中间基团, 通过共轭  $\pi$  桥连接 1,1-二氰基亚甲基-茚酮 (IC) 端基, 形成经典的 A-D-A 结构<sup>[16]</sup>。而 Y6 分子则在 A-D-A 结构的基础上, 在中间基团中引入缺电子的苯并噻二唑 (BT) 单元, 端基采用氟代氰基茚酮 (FIC), 构成了更为复杂的 A-DA'D-A 型结构<sup>[17]</sup>。尽管它们化学结构存在差异, 但这类非富勒烯分子的共同特征在于都具有推拉式电子结构及准一维共轭骨架<sup>[18-21]</sup>。基于此, 图 1 (c) 给出了非富勒烯分子的简化结构模型。其中, 紫色、橙色和蓝色区域分别代表中间基团 (central groups, C)、共轭  $\pi$  桥 ( $\pi$ -bridges,  $\pi$ ) 和端基 (terminal groups, T)。如箭头所示, 其推拉式电子结构有助于促进分子内电荷从给电子的中间基团向吸电子的端基转移。该电荷转移过程对于实现有效的电荷分离, 进而提升非富勒烯 OSCs 的性能, 具有重要的研究意义。

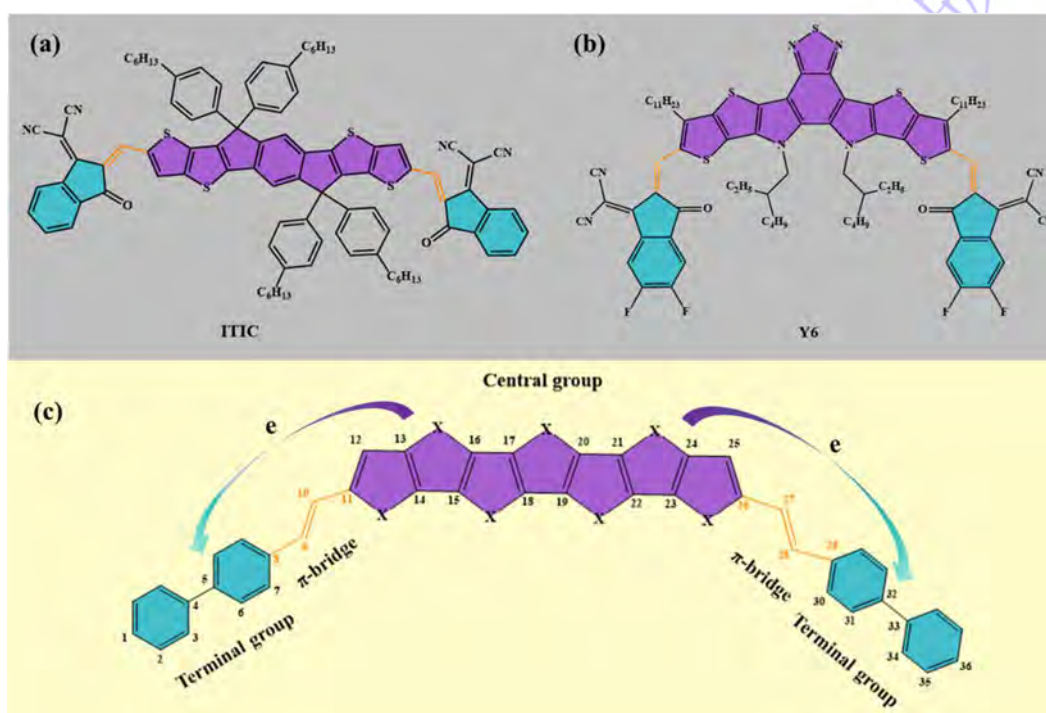


图 1 非富勒烯分子 (a) ITIC 和 (b) Y6 的结构式; (c) 非富勒烯小分子受体的简化结构模型

Fig. 1 Chemical structures of the non-fullerene molecules (a) ITIC and (b) Y6; (c) The simplified structural model of a non-fullerene small molecule acceptor.

为了研究非富勒烯分子中的分子内电荷转移特性, 采用扩展的一维 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 紧束缚模型来描述其电子结构和晶格特征<sup>[22,23]</sup>。总哈密顿量包括分子内 ( $H_{\text{intra}}$ ) 和分子间 ( $H_{\text{inter}}$ ) 两部分。其中  $H_{\text{intra}}$  分为电子和晶格两部分:

$$H_{\text{intra}} = H_{\text{elec}} + H_{\text{latt}} \quad (1)$$

对于非富勒烯分子电子部分的哈密顿量, 主要关注它分子内的推拉式电子结构, 可分为以下三部分:

$$H_{\text{elec}} = H_{\text{elec}}^{\text{C}} + H_{\text{elec}}^{\pi} + H_{\text{elec}}^{\text{T}} \quad (2)$$

$H_{\text{elec}}^{\text{C}}$  是描述中间基团的哈密顿量 ( $11 \leq n \leq 26$ ), 具体表示:

$$\begin{aligned} H_{\text{elec}}^{\text{C}} = & -\sum_{n,s} \left[ t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - (-1)^n t_1 \right] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s}) \\ & + \sum_{l=1}^4 t' (C_{4l+7,s}^+ C_{4l+10,s} + C_{4l+10,s}^+ C_{4l+7,s}) \\ & + \sum_{l=1}^3 t' (C_{4l'+9,s}^+ C_{4l'+12,s} + C_{4l'+12,s}^+ C_{4l'+9,s}) \\ & + \sum_{l=1}^4 \Delta_{\text{on}} (C_{4l+7,s}^+ C_{4l+7,s} + C_{4l+10,s}^+ C_{4l+10,s}) \\ & + \sum_{l=1}^3 \Delta_{\text{on}} (C_{4l'+9,s}^+ C_{4l'+9,s} + C_{4l'+12,s}^+ C_{4l'+12,s}) \\ & + U \sum_n (C_{n,\uparrow}^+ C_{n,\uparrow} - \frac{1}{2})(C_{n,\downarrow}^+ C_{n,\downarrow} - \frac{1}{2}) \\ & + V \sum_n (C_n^+ C_n - 1)(C_{n+1}^+ C_{n+1} - 1) \end{aligned} \quad (3)$$

$H_{\text{elec}}^{\pi}$  是描述共轭  $\pi$  桥的哈密顿量 ( $8 \leq n \leq 10$  和  $26 \leq n \leq 28$ ), 具体表示:

$$\begin{aligned}
H_{\text{elec}}^{\pi} = & -\sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s}) \\
& + U \sum_n (C_{n,\uparrow}^+ C_{n,\uparrow} - \frac{1}{2})(C_{n,\downarrow}^+ C_{n,\downarrow} - \frac{1}{2}) \\
& + V \sum_n (C_n^+ C_n - 1)(C_{n+1}^+ C_{n+1} - 1)
\end{aligned} \tag{4}$$

$H_{\text{elec}}^{\text{T}}$  是描述端基的哈密顿量 ( $1 \leq n \leq 8$  和  $29 \leq n \leq 36$ )，具体表示：

$$\begin{aligned}
H_{\text{elec}}^{\text{T}} = & -\sum_{n,s} \left[ t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - t_2 \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] (C_{n+1,s}^+ C_{n,s} + C_{n,s}^+ C_{n+1,s}) \\
& - \sum_n \Delta'_{\text{on}} C_{n,s}^+ C_{n,s} \\
& + U \sum_n (C_{n,\uparrow}^+ C_{n,\uparrow} - \frac{1}{2})(C_{n,\downarrow}^+ C_{n,\downarrow} - \frac{1}{2}) \\
& + V \sum_n (C_n^+ C_n - 1)(C_{n+1}^+ C_{n+1} - 1)
\end{aligned} \tag{5}$$

其中， $C_{n,s}^+$  ( $C_{n,s}$ ) 是在格点  $n$  处的电子具有自旋  $s$  ( $s = \uparrow, \downarrow$ ) 的产生 (湮灭) 算符， $t_0$  指的是原子均匀排列的最近邻电子跃迁积分。 $\alpha$  是电子-晶格相互作用常数， $u_n$  是分子格点  $n$  的位移， $t_1$  和  $t_2$  是引入的对称破缺参数，分别描述了非富勒烯分子中间基团和端基的晶格特征。 $t'$  代表相邻杂原子格点之间的电子跃迁积分。一般来说，非富勒烯分子中间基团的给电子能力与杂原子的引入密切相关， $\Delta_{\text{on}}$  用来描述杂原子对中间基团在位能的影响， $\Delta'_{\text{on}}$  用来描述氟化或氯化格点的在位能，即分子端基的吸电子能力。因此，可以分别通过改变  $\Delta_{\text{on}}$  和  $\Delta'_{\text{on}}$  的值来调节分子中间基团的给电子能力和端基的吸电子能力。采用 Hartree-Fock 近似来描述电子-电子相互作用，其中， $U$  表示在位能格点电子-电子相互作用强度， $V$  表示最近邻格点电子-电子相互作用强度。

$H_{\text{latt}}$  表示分子晶格部分的哈密顿量 (弹性势能)，经典描述为

$$H_{\text{latt}} = \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 \tag{6}$$

$K$  为分子最近邻格点之间的弹性常数。

可以通过迭代求解电子的定态本征方程（式 7）和晶格平衡方程（式 8）得到非富勒烯分子内电荷转移量。

$$\begin{aligned}
& \left[ U \left( \rho_{n,n,-s} - \frac{1}{2} \right) + V \left( \rho_{n+1,n+1} + \rho_{n-1,n-1} - 2 \right) \right] Z_{\mu,s}(n) \\
& - t_{n,n+1} Z_{\mu,s}(n+1) - t_{n,n-1} Z_{\mu,s}(n-1) \\
& + [t' Z_{\mu,s}(n+3)] \left[ \delta \left( \frac{n-7}{4}, \text{int} \right) + \delta \left( \frac{n-9}{4}, \text{int} \right) \right] \\
& + [t' Z_{\mu,s}(n-3)] \left[ \delta \left( \frac{n-10}{4}, \text{int} \right) + \delta \left( \frac{n-12}{4}, \text{int} \right) \right] \\
& + \Delta_{\text{on}} Z_{\mu,s}(n') - \Delta'_{\text{on}} Z_{\mu,s}(n'') \\
& = \varepsilon_{\mu} Z_{\mu,s}(n)
\end{aligned} \tag{7}$$

$$u_{n+1} - u_n = \frac{2\alpha}{K} \left( \frac{1}{(N-1)} \sum_{n=1}^{N-1} \rho_{n,n+1} - \rho_{n,n+1} \right) \tag{8}$$

其中， $\rho_{n,m} = \sum_{\mu,s} Z_{\mu,s}^*(n) f_{\mu,s} Z_{\mu,s}(m)$  是密度矩阵，这里  $f_{\mu,s} (=0,1)$  是一个与时间无关的分布函数，由电子本征态  $|Z_{\mu,s}\rangle$  的初始占据决定的。当  $l = \frac{n-7}{4}$  或者  $l = \frac{n-10}{4}$ ，并且  $\text{int} = 1, 2, 3, 4$  时，如果  $l = \text{int}$  则  $\delta(l, \text{int}) = 1$ ；如果  $l \neq \text{int}$  则  $\delta(l, \text{int}) = 0$ 。当  $l' = \frac{n-9}{4}$  或者  $l' = \frac{n-12}{4}$ ，并且  $\text{int} = 1, 2, 3$  时，如果  $l' = \text{int}$  则  $\delta(l', \text{int}) = 1$ ；如果  $l' \neq \text{int}$  则  $\delta(l', \text{int}) = 0$ 。 $n'$  和  $n''$  分别代表中间基团的格点 ( $11 \leq n' \leq 26$ ) 和端基的格点 ( $1 \leq n'' \leq 8$  和  $29 \leq n'' \leq 36$ )。 $\varepsilon_{\mu}$  是本征态  $Z_{\mu,s}(n)$  的本征能量。

为研究不同物理参数对电荷转移的影响，我们调节了给电子能力 ( $\Delta_{\text{on}}$ )、吸电子能力 ( $\Delta'_{\text{on}}$ )、不同跃迁积分 ( $t'$ 、 $t_1$  和  $t_2$ ) 及电子-晶格耦合常数 ( $\alpha$ ) 的数值，分别探究了它们的作用机制。在某一影响因素研究中，除所探究的物理参数外，其它参数均保持为以下参考值： $t' = 0.1 \text{ eV}$ ， $t_1 = 0.02 \text{ eV}$ ， $t_2 = 0.05 \text{ eV}$ ，

$\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$  以确保变量分析的独立性。在本模型中,  $t_0 = 2.5 \text{ eV}$ ,  $K = 21 \text{ eV/\AA}^2$ ,  $N = 36$ ,  $U = 1.5 \text{ eV}$ ,  $V = U / \sqrt{1 + \kappa(r/r_0)^2}$  为固定参数, 其中  $\kappa$  是屏蔽因子,  $r_0$  是晶格常数, 分别为  $\kappa = 2$ ,  $r = r_0 = 1.22 \text{ \AA}$ 。

模型的固定参数 (如  $t_0$ ,  $K$  和  $U$  等) 参考了经典的 SSH 模型。虽然这些参数最初源于聚乙炔体系, 但大量研究证明, 其在定性层面能普遍描述有机共轭体系 (包括非富勒烯受体) 共有的电子结构与晶格响应特性<sup>[24-27]</sup>。对于其它的关键参数的确定, 首先通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算非富勒烯分子的电子结构, 反向标定模型中的参数, 确保其在量子力学层面与第一性原理结果保持一致。在此基础上, 将模型预测的光电性质 (如能隙、激子束缚能) 与实验数据进行对比, 进一步验证了本模型对实际物理过程的有效描述。我们前期工作也证实了该模型在描述非富勒烯分子内电荷转移过程的准确性<sup>[12]</sup>。在模型构建过程中, 对非富勒烯分子的长烷基侧链进行了简化处理, 其物理影响并未被忽略, 而是将侧链对电子结构的调控作用间接地反映在经过 DFT 和实验对比后的关键参数取值中, 在突出分子内推拉式电子结构及共轭骨架特征的同时, 保证了模型的简洁性和可靠性。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分子推拉式电子结构对电荷转移的影响

非富勒烯受体分子特有的推拉式电子结构是决定其分子内 CT 态形成与解离的关键因素, 直接影响着其光电转换性能。如图 2 (a) 和 2 (b) 所示, 在固定其它参数的前提下, 中间基团的给电子能力 ( $\Delta_{\text{on}}$ ) 与端基的吸电子能力 ( $\Delta'_{\text{on}}$ ) 对分子内电荷转移量 ( $Q$ ) 展现出一致的调控规律:  $Q$  随给电子能力、吸电子能力增强均呈现出单调递增趋势。这一现象主要源于两种机制的协同作用: 其一,

中间基团给电子能力的提升会使其最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级升高, 而端基吸电子能力的增强则会导致其最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级下降。这种能级重排显著缩小了分子内给体与受体单元间的能级差, 有效降低了分子内电荷转移的能量势垒, 从而促进了分子内电荷的有效转移<sup>[12]</sup>。其二, 强推拉电子效应会在分子内部诱导产生显著的局部偶极矩, 在分子内给体与受体单元间形成局域电场, 从而为分子内电荷转移提供驱动力。因此, 在非富勒烯分子中同时增强中间基团给电子能力和端基吸电子能力, 能够通过能级重排与局域电场增强的双重效应, 有效提升分子内电荷转移效率。

非富勒烯分子的推拉式电子结构可诱导产生分子内 CT 态, 其推拉电子效应所诱导的电荷分布极化会进一步促使 HOMO 与 LUMO 的空间分离, 即 HOMO 主要局域在中间基团给体单元, 而 LUMO 则主要定域于端基受体单元。尽管两轨道在空间上发生位移, 但得益于非富勒烯分子  $\pi$  共轭骨架提供的有效离域通道, 仍维持了足够的重叠积分, 从而在保证有效电荷分离的同时赋予了体系较高的吸光系数。这种给体-受体单元间的相互作用与轨道离域的平衡, 是实现高效激发态产生与分离的关键<sup>[28,29]</sup>。实验表明, 非富勒烯结晶相中存在自发激发态解离的途径, 该过程不依赖于传统给体/受体界面处的激子解离, 这代表一种新的载流子形成机制<sup>[11]</sup>。理论研究进一步证实, 随着非富勒烯分子中间基团的给电子能力或端基的吸电子能力增强, 分子内 CT 态束缚能可降至室温热能以下, 这为该激发态自解离机制提供了理论支撑<sup>[12]</sup>。非富勒烯分子内 CT 态的束缚能降低主要归因于两方面: 一方面分子整体电子云的离域程度显著提高, 有效减弱了电子-空穴对之间的库仑相互作用; 另一方面, 给体与受体单元之间电子耦合的增强,

降低了电荷从中间基团向端基转移的势垒，有效抑制了载流子的复合，促进了高效电荷分离。因此，强化分子的推拉式电子结构不仅能降低电荷转移的阻碍，还能通过降低束缚能，使分子内 CT 态更接近自由载流子状态<sup>[30]</sup>，这为进一步深刻理解非富勒烯受体材料的光物理机制提供了可能。

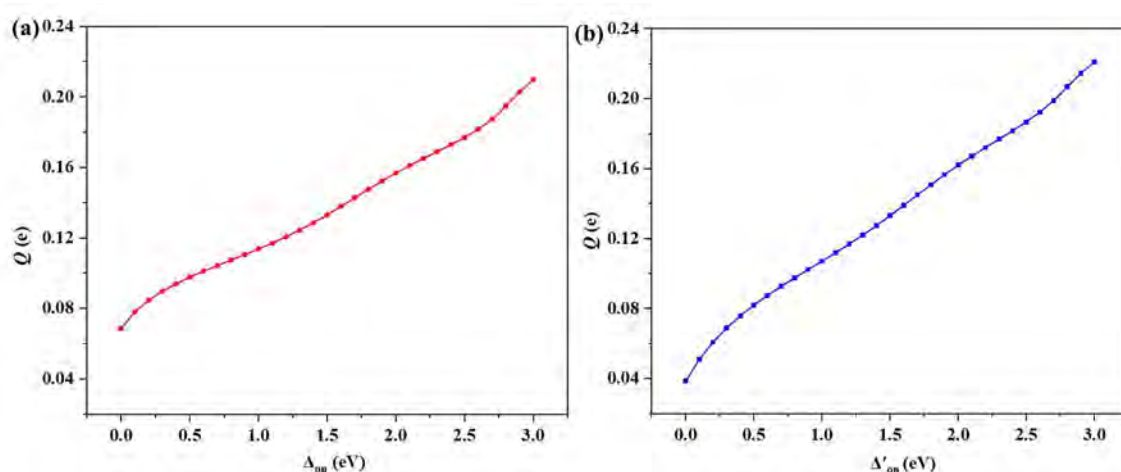


图 2 非富勒烯分子内电荷转移量 ( $Q$ ) 随 (a) 中间基团给电子能力 ( $\Delta_{\text{on}}$ ) 和 (b) 端基吸电子能力 ( $\Delta'_{\text{on}}$ ) 的变化

Fig. 2 The non-fullerene intramolecular charge transfer amount ( $Q$ ) as a function of (a) the electron-donating ability of the central group ( $\Delta_{\text{on}}$ ) and (b) the electron-withdrawing ability of the terminal group ( $\Delta'_{\text{on}}$ ).

### 3.2 不同原子间跃迁积分对电荷转移的影响

为了从电子耦合的微观层面揭示电荷转移的调控机制，为高性能有机光伏材料的设计提供理论依据，本文研究了不同原子间跃迁积分对非富勒烯分子内电荷转移的影响。如图 3 (a) 所示，非富勒烯分子中间基团杂原子（如 S、N 原子等）间跃迁积分 ( $t'$ ) 的增大导致  $Q$  急剧下降再趋于平稳的非单调变化。当  $t'$  从 0 eV 增至 0.5 eV 时， $Q$  的迅速下降主要源于杂原子引入导致的轨道局域化效应增强。跃迁积分增大使得杂原子轨道（如孤对电子或极性键）在中间基团内形成较

强的局域势阱，破坏了  $\pi$ -共轭体系的离域连续性，并在中间基团内产生电子定域中心。这种局域化作用不仅减弱了中间基团给体到端基受体的有效电子耦合，还会引起局部能级升高，在电荷转移上形成能量势垒，因而显著抑制了电荷转移过程。随着跃迁积分继续增大，体系逐渐进入电子结构重组与耦合再平衡阶段。此时杂原子与周围碳骨架之间的相互作用趋于饱和，增强的轨道重叠促使整个共轭体系的电子云重新离域化。同时，分子通过结构弛豫效应和轨道能级调整会形成更有利的电荷转移。若杂原子引起的极性效应与分子内局域电场方向一致，还可能在一定阈值后辅助电荷分离。在这些机制的共同作用下，被抑制的电荷转移过程得到部分恢复和补偿，最终达到平衡，使得电荷转移量趋于平稳。

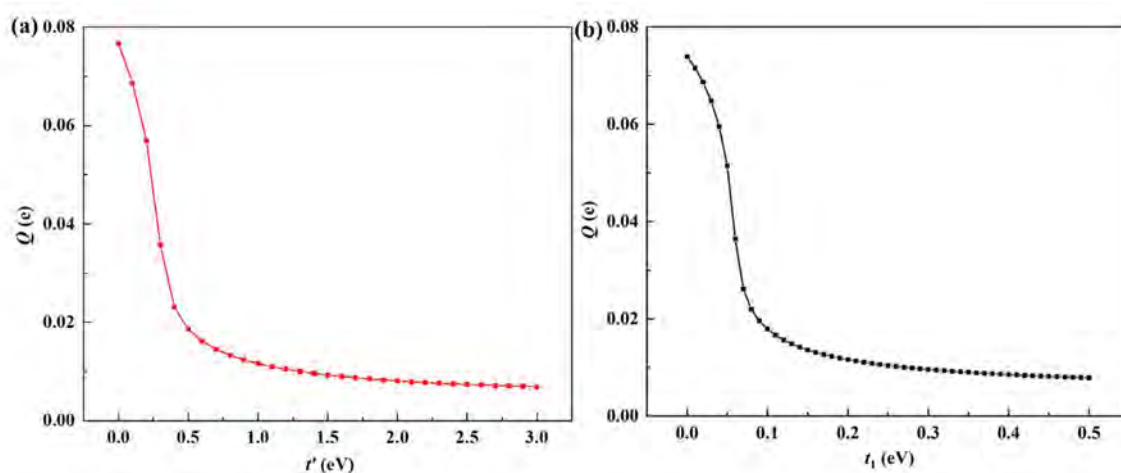


图 3 非富勒烯分子内电荷转移量 ( $Q$ ) 随 (a) 中间基团杂原子间跃迁积分 ( $t'$ ) 和 (b) 中间基团碳原子间跃迁积分 ( $t_1$ ) 的变化

Fig. 3 The non-fullerene intramolecular charge transfer amount ( $Q$ ) as a function of (a) the transitions integral ( $t'$ ) between heteroatoms of the central group and (b) the transition integral ( $t_1$ ) between carbon atoms of the central group.

我们进一步研究了非富勒烯分子中间基团相邻碳原子间跃迁积分对电荷转移量的影响。如图 3 (b) 所示，相邻碳原子间跃迁积分 ( $t_1$ ) 的增大同样导致  $Q$

呈现先下降后平稳的变化。当  $t_1$  从 0 eV 增至 0.1 eV 时,  $Q$  值的减小主要源于  $\pi$ -共轭体系的过度刚性化与能带结构的局部重整化。增强的碳-碳耦合强化了局域  $\pi$  轨道的重叠, 使得电子在中间基团给体单元内的局域束缚增强, 阻碍了其向端基受体单元的离域。同时, 这种耦合改变可能引起中间基团局部能带的平坦化或载流子有效质量增大, 进而阻碍了电荷有效转移。与杂原子间跃迁积分影响机制不同, 碳骨架耦合增强不会引入强局域势阱或极性扰动, 其主要作用在于电子离域能力的调控上。当耦合进一步增强时, 体系通过电子-晶格相互作用诱导结构弛豫, 从而重建了离域通道, 使电荷转移得以重新优化<sup>[31,32]</sup>。此时, 增强的轨道重叠开始促进沿分子骨架的离域恢复, 直到局域束缚与电荷转移能力之间达到新的竞争平衡, 表现为电荷转移量变化逐渐平稳。

为了通过端基调控实现高效的电荷转移过程, 图 4 展示了端基相邻碳原子间跃迁积分对非富勒烯分子内电荷转移的影响。端基相邻碳原子间跃迁积分 ( $t_2$ ) 的增强 (从 0 eV 增大至 0.5 eV) 导致电荷转移量单调上升, 这与中间基团跃迁积分增大时的非单调行为明显不同。这种差异主要源于端基作为电子受体单元, 其原子间跃迁积分变化本质上调控了端基与中间基团间的电子耦合强度。耦合的增强会有效降低电荷转移的势垒, 从而加速了电荷向端基转移的过程, 这有利于克服分子内的电荷复合。同时, 增大耦合也能提高端基对电子的捕获和稳定作用, 使得离域电子更容易被端基轨道定域而实现有效转移。整个过程中, 端基并未出现因过度耦合引起的电子局域化或离域通道受阻现象, 反而优化了电荷转移, 使得电荷转移量得以持续上升。

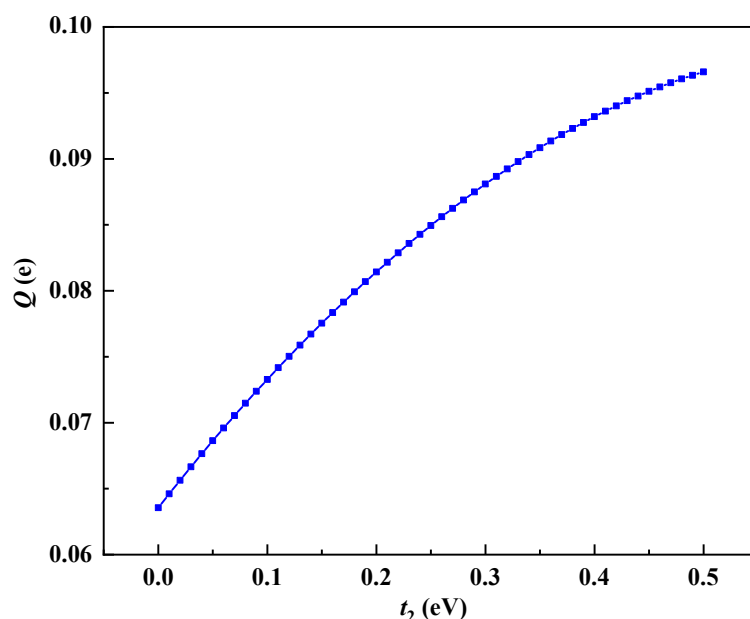


图 4 非富勒烯分子内电荷转移量 ( $Q$ ) 随端基碳原子间跃迁积分 ( $t_2$ ) 的变化

Fig. 4 The non-fullerene intramolecular charge transfer amount ( $Q$ ) as a function of the transition integral between carbon atoms of the terminal group ( $t_2$ ).

通过系统研究中间基团杂原子、碳原子以及端基碳原子间的跃迁积分变化, 揭示了非富勒烯受体分子内不同结构单元对电荷转移行为的差异化调控机制。其中, 中间基团原子间跃迁积分的增大会因局域轨道重叠增强与能带重整化, 先引起电荷转移量下降, 随后在结构弛豫与离域重建过程中趋于平稳, 反映了分子骨架中离域与局域化之间的平衡。相比之下, 杂原子跃迁积分增大的影响机制核心在于轨道杂化与电负性差异引起的局部极化与能级扰动, 更集中于改变电荷分布与建立局部势垒, 而碳原子耦合变化则主要体现为整体离域能力与电荷转移之间的竞争与重整。因此, 为优化分子内电荷转移性能, 需精确调控中间基团的原子类型与共轭结构, 实现原子间耦合强度的适中匹配, 使其在增强离域与抑制过局域化之间取得平衡, 既能有效促进电荷转移与分离, 又不会因过度耦合导致电荷复合。而端基则需通过增强碳原子间耦合以持续强化给体-受体单元间的相互作用。

用，从而优化端基对离域电子的捕获与稳定能力，提升电荷转移效率。这也表明要实现高效分子内电荷转移与分离，需进一步协同优化中间基团的适度离域与端基的强耦合特性。

### 3.3 电子-晶格耦合强度对电荷转移的影响

电子-晶格耦合强度 ( $\alpha$ ) 作为描述电子运动与原子核空间位移相互作用的核心参量，对非富勒烯受体分子内的电荷转移过程具有显著影响。适度的耦合强度是诱导分子光吸收及激发过程的前提，但过强的耦合效应往往会限制电荷有效转移与分离，这在图 5 中也得以证实。随着  $\alpha$  增大，分子内的电荷转移量  $Q$  呈现规律性减小。进一步分析可知：增强的电子-晶格相互作用会加剧局域极化子效应，使得载流子（电子或空穴）与周围晶格畸变形成更强的局域束缚态，从而增加了载流子在分子内转移的有效质量，阻碍了其沿共轭骨架或跨结构单元的转移。同时，强化的电子-晶格耦合（其动态表现为电子-声子耦合）提高了非绝热相互作用强度，使得激发态能量倾向于通过声子发射等非辐射路径耗散，这种竞争性的能量损耗过程直接减弱了电荷转移的有效几率。此外，电子-晶格耦合作用会重新调整分子内给体与受体单元的能级排列，缩小两者间的有效能级偏移，减小电荷转移驱动力，导致分子内 CT 态易与局域激子态发生轨道共混，使激发态更倾向于形成束缚激子而非离域化的自由电荷态，进而增加激子的复合概率，抑制电荷转移与分离效率<sup>[33]</sup>。因此，在非富勒烯受体分子的设计中，需要通过调控共轭平面性、优化侧链排布等策略实现对电子-晶格耦合强度的精确调控，以避免过强的局域束缚对激发态解离产生不利影响。

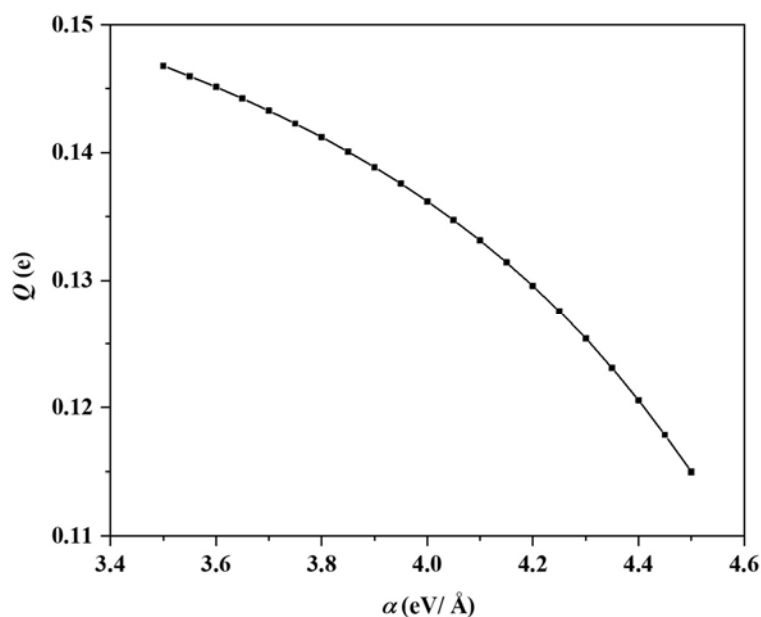


图 5 非富勒烯分子内电荷转移量 ( $Q$ ) 随电子-晶格耦合强度 ( $\alpha$ ) 的变化

Fig. 5 The non-fullerene intramolecular charge transfer amount ( $Q$ ) as a function of the electron-lattice coupling strength ( $\alpha$ ).

以上研究表明，高效 NFAs 的设计本质上是中间基团给电子能力、端基吸电子能力、原子间跃迁积分与电子-晶格耦合等因素的协同优化。本工作通过采用包含侧链的完整分子构型，基于 DFT 进行电子结构计算，确保了模型分子内耦合参数的准确性，并同时参考了溶液态或薄膜态下的宏观光学性质，将分子取向、侧链位置等凝聚态效应间接纳入理论模型。该模型的有效性已通过与实际分子（Y6）数据对比得以验证，发现模型计算得到的晶体结构与 Gaussian 计算结果高度吻合<sup>[12]</sup>。此外，通过机器学习与量子化学方法对 Y6 分子及其衍生物的报道，进一步证实了强推拉式电子结构在优化能级、降低激子束缚能方面的重要作用<sup>[34]</sup>。这种理论预测与实验数据的一致性，不仅验证了模型物理机制的可靠性，也证明了其在预测新型受体分子光电特性方面的普适性。

基于模型揭示的微观物理机制，本文归纳了上述关键因素在实际分子中的设

计策略：（1）强化分子内推拉电子效应。可通过扩展稠环核心共轭长度或引入 N、O 等给电子能力强的杂原子，同时结合端基卤化（氟化、氯化）增强吸电子能力。这种强推拉电子效应能有效缩小给-受体单元能级差、优化共轭骨架电子云分布，进而促进电荷转移<sup>[30,35]</sup>；（2）适度调控跃迁积分。利用稠环结构诱导的醌式特性，可显著增强分子平面性与  $\pi$  电子离域（在模型中等效于中间基团跃迁积分的增大），诱导形成紧密的 face-on 堆积并构建三维电荷传输网络，促进高效电荷转移<sup>[36-38]</sup>。然而，若在稠环中采用原子半径较大的 S 或 Se 杂原子进行取代，则需配合精细的侧链或形貌优化，以规避因跃迁积分过度增大而引发的非单调抑制效应<sup>[39]</sup>；（3）优化电子-晶格耦合强度。引入稠环结构、螺环等刚性单元，提升骨架刚性，通过抑制分子内振动与旋转，减少非辐射能量损失，有效降低电子-晶格耦合强度，从而规避过度耦合对极化子的局域束缚，促进电荷转移与分离<sup>[33,40]</sup>。尽管本工作参数取值已间接包含了实际材料体系的综合影响，但在非富勒烯分子中，分子取向无序和侧链分布不均对模型的具体影响仍需要更完善的理论描述。未来我们将综合考虑这些因素，从单一分子的电子结构特性扩展到多尺度聚集行为，通过建立从分子内电子耦合到分子间聚集形态的系统理论模型，为高性能有机光伏材料的开发提供更全面的设计思路。

## 4 结 论

本文基于紧束缚量子模型构建了非富勒烯受体分子通用模型，从电子结构、原子间耦合与电子-晶格相互作用三个方面，系统阐明了非富勒烯受体分子内电荷转移的调控机制。首先，非富勒烯分子的推拉式电子结构是决定电荷转移效率的基础：通过增强中间基团给电子与端基吸电子能力，能够有效缩小给体-受体

单元间的能级差并增强分子内局域电场。这一机制不仅显著提升了电荷转移量，更诱导分子内电荷转移态的束缚能降至室温热能以下，为实现不依赖界面的自发激子解离提供了理论支撑。其次，不同原子间耦合对电荷转移的影响展现出显著差异：中间基团（给体单元）内部原子间耦合增强（杂原子通过局域化势垒，碳原子通过体系刚性化与能带重整化）会导致电荷转移量呈现先下降后平稳的非线性响应，需要适度的耦合强度以平衡电子离域相干与局域化效应；而端基（受体单元）内部耦合增强则能直接优化给体-受体单元间相互作用，使电荷转移量单调上升，是提升电荷转移效率的有效途径。此外，电子-晶格耦合强度在电荷转移过程中存在竞争机制，过强的耦合会加剧极化子局域束缚、增加非辐射损耗及降低电荷转移驱动力，从而抑制电荷转移与分离。因此，高性能非富勒烯受体的分子设计应遵循多尺度协同策略：构建强推拉式电子结构的同时，实施中间基团适度与端基增强的差异化耦合调控；并通过结构优化抑制过强的电子-晶格相互作用，这一研究为开发新一代高效有机光伏材料提供了坚实的理论依据与精确的分子设计指导。

## 参考文献

- [1] Xin J M, Li W C, Zhang Y T, Liang Q J, Song C P, Zhao Y Z, He Z M, Liu J G, Ma W 2023 *Bat. Energy* **2** 20220040
- [2] Meng J, Gao B W 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 128801 (in Chinese) [孟婧, 高博文 2023 物理学报 **72** 128801]
- [3] Zhang G, Lin F R, Qi F, Heumüller T, Distler A, Egelhaaf H J, Li N, Chow P C Y, Brabec C J, Jen A K Y, Yip H L 2022 *Chem. Rev.* **122** 14180

- [4] Karuthedath S, Paleti S H K, Sharma A, Yin H, De Castro C S P, Chen S, Xu H, Alshehri N, Ramos N, Khan J I, Martin J, Li G, Laquai F, Baran D, Gorenflot J 2023 *Adv. Energy Mater.* **13** 2203464
- [5] Lu H, Li D, Liu W, Ran G, Wu H, Wei N, Tang Z, Liu Y, Zhang W, Bo Z 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202407007
- [6] Yao H, Wang J, Xu Y, Hou J 2023 *Chem. Mater.* **35** 807
- [7] Ye L L, Weng K K, Xu J Q, Du X Y, Chandrabose S, Chen K, Zhou J D, Han G C, Tan S T, Xie Z Q, Yi Y P, Li N, Liu F, Hodgkiss J M, Brabec C J, Sun Y M 2020 *Nat. Commun.* **11** 6005
- [8] Zhang G C, Chen X K, Xiao J Y, Chow P C Y, Ren M, Kupgan G, Jiao X C, Chan C C S, Du X Y, Xia R X, Chen Z M, Yuan J, Zhang Y Q, Zhang S F, Liu Y D, Zou Y P, Yan H, Wong K S, Coropceanu V, Li N, Brabec C J, Bredas J L, Yip H L, Cao Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 3943
- [9] Tang A L, Cong P Q, Dai T T, Wang Z T, Zhou E J 2023 *Adv. Mater.* **36** e2300175
- [10] Lee D, Hwang H, Sin D H, Park C, Han S G, Mun J, Noh J, Kim S H, Kim H, Lee H, Lee C, Rho J, Cho K, Jeong M S 2021 *Adv. Mater.* **33** 2618
- [11] Xu J Q, Jo S B, Chen X K, Zhou G Q, Zhang M, Shi X L, Lin F, Zhu L, Hao T Y, Gao K, Zou Y C, Su X, Feng W, Jen A K Y, Zhang Y M, Liu F 2022 *Adv. Mater.* **34** 2108317
- [12] Ji Y W, Xu L X, Yin H, Cui B, Zhang L L, Hao X T, Gao K 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 16834
- [13] Wu Z Y, Xie J Q, Zhang X X, Liang Z Q 2025 *Adv. Mater.* e09697

- [14] Li P D, Fang J, Wang Y S, Manzhos S, Cai L, Song Z H, Li Y J, Song T, Wang X C, Guo X, Zhang M J, Ma D L, Sun B Q 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 15054
- [15] Wadsworth A, Moser M, Marks A, Little M S, Gasparini N, Brabec C J, Baran D, McCulloch I 2018 *Nat. Mater.* **48** 1625
- [16] Lin Y Z, Wang J Y, Zhang Z G, Bai H T, Li Y F, Zhu D B, Zhan X W 2015 *Adv. Mater.* **27** 1170
- [17] Yuan J, Zhang Y Q, Zhou L Y, Zhang G C, Yip H L, Lau T K, Lu X H, Zhu C, Peng H J, Johnson P A, Leclerc M, Cao Y, Ulanski J, Li Y F, Zou Y P 2019 *Joule* **3** 1140
- [18] Jiang P, Liu Y, Song J, Bo Z 2024 *Acc. Chem. Res.* **57** 3419
- [19] Gao Y, Chen Q, Wang L, Huang H, Zhang A, Li C, Xu X, Bo Z 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 10389
- [20] Jiang Y, Sun S, Xu R, Liu F, Miao X, Ran G, Liu K, Yi Y, Zhang W, Zhu X 2024 *Nat. Energy* **9** 975
- [21] Kim B, Lee Y S, Um D H, Jeong W, Lee S, Kim K, Nam G, Hwang H, Kim S, Kim T, Lee K, Kang H, Kim B 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2407403
- [22] Xu L X, Qie Y Q, Jia X 2025 *J. Phys. Chem. C* **129** 10775
- [23] Xu L X, Liang Y Q 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 208801 (in Chinese) [徐凌霞, 梁咏淇 2025 物理学报 **74** 208801]
- [24] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [25] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J R, Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [26] Li C, Li Y, Zhang M M, Xu L X, Qin W, Gao K 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 2746
- [27] Ji Y W, Xu L X, Mu X Y, Wang W J, Gao K 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 10106

- [28] Zhugayevych A, Lin K H, Andrienko D 2023 *J. Chem. Phys.* **159** 024107
- [29] Zhu L Y, Zhang J Q, Guo Y, Yang C, Yi Y P, Wei Z X 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **133** 15476
- [30] Wang J Y, Xie Y, Chen K, Wu H B, Hodgkiss J M, Zhan X W 2024 *Nat. Rev. Phys.* **6** 365
- [31] Coughlin E, Zhugayevych A, Wang M, Bazan G C, Tretiak S 2017 *Chem. Sci.* **8** 1146
- [32] Liu Y, Ji D Y, Hu W P 2024 *DeCarbon* **3** 100035
- [33] Luo Y M, Hai Y L, Li Y, Ma R J, Wu L B, Fan K Z, Chan Y, Peña T A D, Dong F L, Wang M, Lam Y M, Yan H, Wong K S, Jia T, Li G, Wu J Y 2026 *Nat. Commun.* **17** 2026
- [34] Zhang Q, Zheng Y J, Sun W B, Ou, Z P, Odunmbaku O, Li M, Chen S S, Zhou L, Li J, Qin B, Sun K 2022 *Adv. Sci.* **9** 2104742
- [35] Hu Y Z, Zhang Q, Arramel A, Yuan Y H, Chen S S, Zheng Y J, Sun K 2025 *Solar RRL* **9** 2400875
- [36] Wang J, Chen X, Huo J Y, Yang J, Li L Y, Shi W D, Bian R B, Zhao W K, Long G K, Yao Z Y, Li C X, Wan X J, Chen Y S 2026 *Energy Environ. Sci.* **19** 2333
- [37] Wei W K, Zhou X, Pang S T, Zhou J D, Yuan X Y, Li J Y, Chen Y T, Pan L H, Xie Z Q, Wu H B, Huang F, Cao Y, Duan C H 2024 *Aggregate* **5** e488
- [38] Chen Y, Zhou W L, Li Y F, Liao C T, Xu X P, Yu L Y, Peng Q 2025 *Small* **21** 2500602
- [39] Qi F, Fan B, Fan Q, Jen A K Y 2024 *InfoMat* **6** e12595

[40] Zhang J, Ma R J, Li R P, Tang J, Luo D, Chen L, Chen Z X, Wang Y Y, Chen H Y, Feng J T, Zhang G Y, Yu L Y, Ye L, Li Y W, Li G, Yang C L, Luo Z H 2025 *Nat. Commun.* **16** 11480

录用稿件，非最终出版稿

# Investigation of intramolecular charge transfer in non-fullerene acceptors based on quantum models\*

QIE Yaqin   ZHAO Geng   MENG Xinyu   XU Lingxia†

(College of Physics and Electronic Science, Shanxi Province key Laboratory of Microstructure

Electromagnetic Functional Materials, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

## Abstract

In this paper, the regulation mechanism of intramolecular charge transfer in non-fullerene acceptors was investigated through a tight-binding quantum model. The key factors influencing intramolecular charge transfer were elucidated from three aspects: push-pull electronic structure, interatomic coupling, and electron-lattice interaction. The study has demonstrated that improving the electron-donating ability of the central group or the electron-withdrawing ability of terminal group can significantly increase the charge transfer amount and reduce the binding energy of the charge transfer state through the synergistic effect of narrowing energy

---

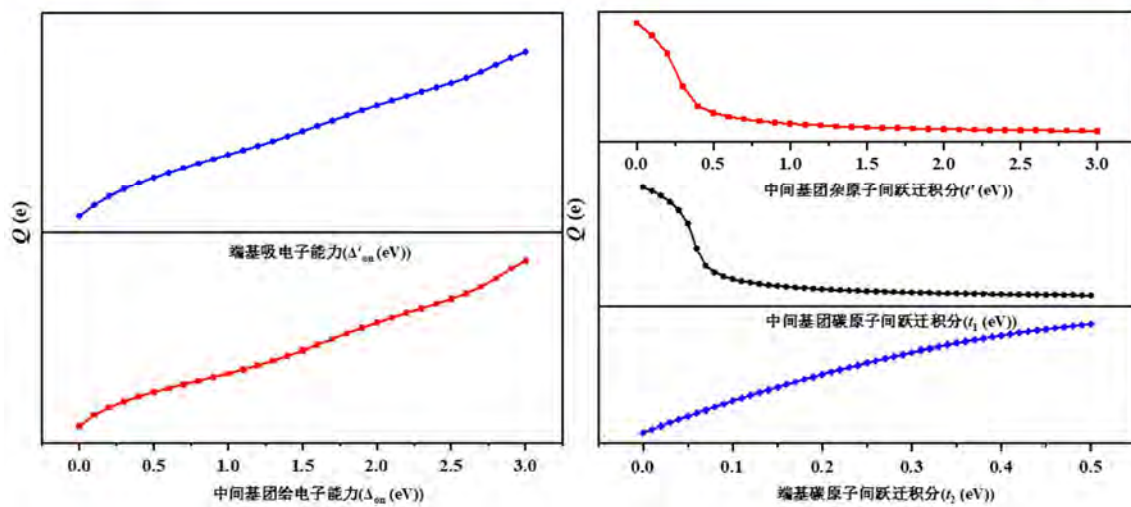
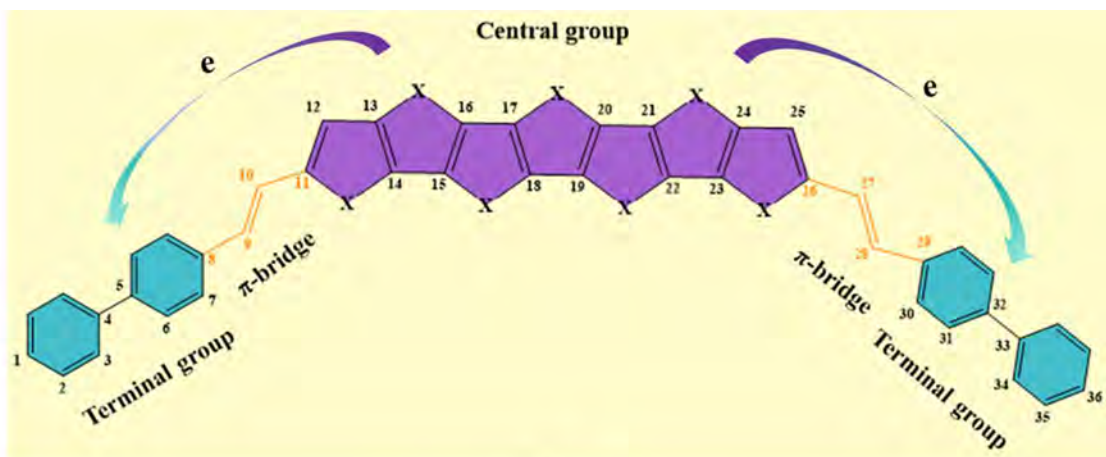
\* Project supported by the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (Grant No. 202303021222210), the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi, China (Grant No. 2023L261, No.2023L268), and the Youth Science Foundation Program of Shanxi Datong University, China (Grant No. 2022Q39).

† Corresponding author. E-mail: xulx@sxdtdx.edu.cn

level gaps and strengthening the intramolecular local electric field, thereby facilitating self-dissociation of the excited state. The increase in the interatomic transition integral of the central group (including heteroatoms and carbon atoms) leads to a non-monotonic response of the charge transfer amount, firstly decreasing and then stabilizing. This behavior arises from either orbital localization or system rigidification. However, the increase in the interatomic transition integral of carbon atoms in the terminal group can optimize the interaction between the donor and acceptor units, resulting in monotonically increasing charge transfer amount. In addition, the increase in the electron-lattice coupling strength will intensify polaron localization and non-radiative energy loss, thereby significantly suppressing charge transfer process. The results indicate that the design of high-performance non-fullerene molecules requires coordinated optimization of the push-pull electronic structure to minimize the binding energy of the charge transfer state. By finely tuning the moderate delocalization of central group and the strong coupling of terminal group, along with employing molecular modification strategies to mitigate excessively strong electron-lattice interaction, efficient intramolecular charge transfer and separation can be accomplished.

**Keywords:** organic photovoltaics, non-fullerene acceptors, charge transfer

**PACS:** 88. 40. jr, 73. 61. Ph, 71. 35. -y



录用稿件，非最终出版稿