

聚合物给体和非富勒烯受体分子的激发态特性研究*

徐凌霞[†] 梁咏淇

(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)

(2025年6月19日收到; 2025年7月17日收到修改稿)

有机半导体材料的高激子束缚能限制了电荷分离效率, 研究聚合物给体和非富勒烯受体分子激发态特性对优化材料设计和提升有机光伏器件性能至关重要. 本文通过紧束缚量子模型, 对比两类材料的激发态性质, 发现非富勒烯比聚合物的晶格畸变更小, 带隙更窄, 束缚能更低, 并可以通过降低电子-晶格耦合强度来进一步减小聚合物和非富勒烯分子晶格畸变、带隙及束缚能. 除此之外, 还发现通过增强非富勒烯分子中间基团的给电子能力或端基吸电子能力, 可以优化能级结构, 进一步降低束缚能, 实现有效的电荷分离. 结果表明, 聚合物/非富勒烯有机光伏体系有效的电荷转移与分离源于其分子激发态特性的差异, 通过协同调控电子-晶格耦合作用和非富勒烯分子推拉式电子结构, 可设计高性能的有机光电材料并开发新型非富勒烯有机光伏器件.

关键词: 聚合物, 非富勒烯, 有机光伏, 激发态

PACS: 88.40.fh, 88.40.jr, 73.61.Ph, 78.47.da

CSTR: 32037.14.aps.74.20250798

DOI: 10.7498/aps.74.20250798

1 引言

有机太阳能电池 (organic solar cells, OSCs) 因轻薄柔性、低成本和环保的特点, 成为一种备受关注的新型太阳能电池技术^[1,2]. 聚合物作为给体材料在其中表现出独特的光电特性、可调的光学带隙和良好的溶液加工性, 非富勒烯受体材料具有分子结构可调性强、光谱吸收范围宽、能级易调控等优势, 使 OSCs 性能显著提升^[3,4]. 因此, 聚合物和非富勒烯有机材料成为了有机光伏领域研究的热点材料.

聚合物属于有机高分子材料, 是由许多小分子 (单体) 以共价键结合成大分子化合物, 具有一定的

柔韧性和延展性的长链结构. 聚合物材料具有高吸光系数, 改变它的主链结构、侧链修饰和共轭长度, 可以精确地调控光学带隙, 使其吸收光谱与太阳光谱更好地匹配, 有效捕获太阳光, 从而提高光电流^[5,6]. 通过分子设计可以调控最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级, 优化与受体的能级匹配, 提升电荷分离效率^[7,8]. 目前广泛研究的高效聚合物给体包括 PM6 和 D18 等, 通过与非富勒烯受体 Y6 结合, OSCs 的能量转换效率 (power conversion efficiency, PCE) 已超过 19%^[9,10]. 然而, 这类高效聚合物的合成工艺复杂且成本较高, 因此, 当前研究的核心挑战在于开发兼具低成本、简易加工特性

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

[†] 通信作者. E-mail: xulx@sxdtdx.edu.cn

和优异光伏性能的新型聚合物给体材料. Yang 等^[11]系统地总结了低成本聚合物给体材料的分子设计策略. 例如, 以苯并二噻吩 (BDT) 和噻吩并 [3, 4-*b*] 噻吩 (TT) 为基本结构单元的 PBDB-T 系列聚合物给体, 通过氟化 (PBDB-TF) 或氯化 (PBDB-TCL) 等卤化取代策略, 可有效地调控材料的能级结构和分子堆积行为, 从而显著提升其光伏性能. 特别是, 采用简单噻吩环与二氟取代喹啉单元构建的 PTQ10 聚合物, 因其合成步骤简单且原料成本低廉, 已成为低成本高效聚合物给体光伏材料的典型代表. 最近, 孙晨凯团队^[12]通过在聚合物 PTQ10 分子中引入三氟甲基 (CF_3) 基团, 合成了新型低成本聚合物给体 PTQ15, 并实现了接近 20% 的 PCE. 随着新型高效聚合物材料的进一步发展, 聚合物 OSCs 有望成为下一代光伏技术的重要组成部分.

非富勒烯由给电子 (donor, D) 与吸电子 (acceptor, A) 单元构成的 A-D-A 型小分子, 可以通过中间基团、端基以及侧链等结构单元的设计修饰策略, 来调控非富勒烯分子结构. 非富勒烯分子的中间基团, 一般由共轭稠环组成, 具有较强的给电子能力, 因此可以通过改变中间基团的尺寸、引入杂环以及同分异构的策略进行调控^[13,14]. 非富勒烯分子的端基, 一般由吸电子能力较强的单元组成并分布在分子两端, 对分子的能级、光学带隙以及堆积程度都有影响, 常见的调控策略有卤代、甲基或甲氧基取代、芳香环扩展^[15,16]. 非富勒烯分子的侧链, 一般由烷基链构成, 用于增加分子的溶解性, 可以利用烷基链尺寸、引入烷氧基或芳香环以及同分异构等方式进行调控^[9,17]. 非富勒烯受体独特的分子结构对长程能量转移以及激子分离和电荷复合过程的影响, 使其成为突破富勒烯受体局限的关键因素. 理论和实验研究均表明, 非富勒烯受体具有推拉式电子结构和不同的聚集结构, 产生的激发态是分子内和分子间的电荷转移 (charge transfer, CT) 态^[18,19]. 非富勒烯受体较高的介电常数以及给体与非富勒烯受体之间的能量转移所引起的激子有效扩散对于高性能的非富勒烯器件来说是必不可少的^[20]. 在基于非富勒烯 OSCs 的空穴转移研究中, 人们证实存在超快的界面电荷转移 (约 100 fs) 和激子扩散介导的电荷转移 (10—100 ps) 两相动力学过程^[21]. 研究表明, 非富勒烯 OSCs 具有双生载流子途径: 界面 CT 态激子解离和非富勒烯受体

自发光生载流子, 双通道机制不仅依赖界面能阶差驱动电荷分离, 还能实现激发态自解离, 从而在激子解离和电荷分离过程中表现出更优异的性能^[22]. 通过深入地研究非富勒烯受体分子结构调控的有机光伏机制, 可以设计出更高效的非富勒烯有机材料和光伏器件.

光谱学作为研究有机材料分子内激发态特性的重要表征手段, 在研究材料的光物理过程和激发态动力学机制方面具有不可替代的作用. 实验上, 通过荧光光谱可以测定材料的激发态寿命和辐射复合效率; 吸收光谱能够反映材料的能带结构和光学带隙特征; 而瞬态吸收光谱则为研究超快激子动力学过程提供了时间分辨的技术支持^[23]. 这些光谱技术的综合运用, 能够分析材料的分子内激发态寿命、激子解离动力学、载流子迁移率以及非辐射复合损失等关键参数, 从而为建立材料结构-性能关系提供实验依据. 为了深入理解有机材料结构-性能的关系, 本文基于紧束缚理论模型, 从量子角度揭示聚合物和非富勒烯两类有机半导体材料分子内激发态特性的调控机理. 具体而言, 通过探讨分子内晶格位移分布, 分析材料的能级结构, 同时, 计算激子束缚能关键参数, 澄清电子-晶格耦合作用和电子结构与材料激发态特性之间的内在关联. 通过这些理论研究为新型高效有机光电材料的分子设计和有机光电器件的性能优化提供新的思路.

2 模型与方法

尽管聚合物和非富勒烯分子种类繁多, 但它们的分子结构具有一些共同特征, 例如聚合物分子是由 C—H 基团重复单元构成的长链结构, 具有准一维共轭骨架; 非富勒烯分子由电子给体中间基团、 π 桥和电子受体端基三部分组成, 具有准一维共轭骨架和推拉式电子结构. 本文以 P3HT 为代表的均聚物给体和 Y6 为代表的 A-D-A 型非富勒烯受体作为研究对象, 其中, P3HT 由单一噻吩单元构成, 具有均匀的电子结构; Y6 具有独特的 A-D-A 型分子构型和推拉式电子结构. 图 1(a) 展示了典型聚合物 (P3HT) 和非富勒烯受体 (Y6) 分子的化学式, 根据这些分子的共同特征为它们构建了一个通用的理论模型如图 1(b), 其中粉色代表聚合物, 红色、黑色和蓝色部分分别代表非富勒烯分子的中间基团、 π 桥和端基. 为了研究聚合物给体和

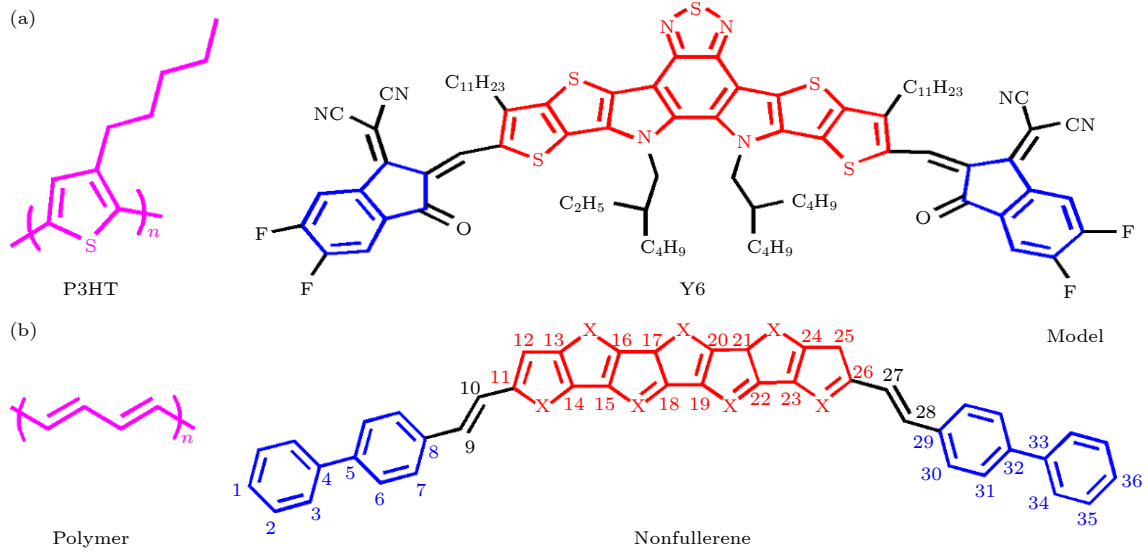


图 1 (a) 聚合物 (P3HT) 和非富勒烯 (Y6) 的化学式; (b) 聚合物和非富勒烯简化的分子模型

Fig. 1. (a) Chemical structures of the polymer donor (P3HT) and the non-fullerene acceptor (Y6); (b) simplified molecular models of the polymer donor and the non-fullerene acceptor.

非富勒烯受体分子的激发态特性,特别是晶格位形(结构畸变)、电子结构(带隙调控)以及激子解离(束缚能调控)等关键科学问题,采用了扩展的紧束缚 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型进行理论建模. 该模型在传统 SSH 哈密顿量基础上引入了电子-电子相互作用,通过求解耦合的电子本征方程和晶格平衡方程能够准确得到电子和晶格特征,这一理论框架已应用于聚合物给体/非富勒烯受体有机光伏体系的研究^[24-26]. 这为本文计算聚合物给体和非富勒烯受体晶格位形、分子带隙和束缚能提供了可靠的理论依据.

2.1 聚合物分子

聚合物分子的哈密顿由两部分构成,分别为

$$\begin{aligned}
 & H_{D,\text{elec}} \\
 &= - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{D,n+1} - u_{D,n}) - (-1)^n t_c] \\
 &\quad \times (C_{D,n+1,s}^+ C_{D,n,s} + C_{D,n,s}^+ C_{D,n+1,s}) \\
 &\quad + U \sum_n \left(C_{D,n,\uparrow}^+ C_{D,n,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \\
 &\quad \times \left(C_{D,n,\downarrow}^+ C_{D,n,\downarrow} - 1/2 \right) \\
 &\quad + V \sum_n (C_{D,n}^+ C_{D,n} - 1)(C_{D,n+1}^+ C_{D,n+1} - 1), \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$H_{D,\text{latt}} = \frac{K_D}{2} \sum_n (u_{D,n+1} - u_{D,n})^2. \quad (2)$$

$H_{D,\text{elec}}$ 表示聚合物分子电子部分的哈密顿量,其中

D 表示聚合物分子的指标, t_0 是原子均匀排列时最近邻电子跃迁积分, a 为电子-晶格相互作用常数, $u_{D,n}$ 是聚合物分子第 n 个原子偏离平衡位置发生的位移, t_c 是简并破缺参数来描述聚合物晶格特征, $C_{D,n,s}^+$ ($C_{D,n,s}$) 是聚合物分子位于第 n 个格点且自旋为 s ($s = \uparrow, \downarrow$) 的电子的产生(湮灭)算符, U 表示在位能格点电子-电子相互作用, V 表示最近邻格点电子-电子相互作用. $H_{D,\text{latt}}$ 表示聚合物分子晶格部分的哈密顿量,其中 K_D 为聚合物分子最近邻格点之间的弹性常数.

聚合物分子的薛定谔方程为

$$\begin{aligned}
 & - [t_0 - \alpha(u_{D,n} - u_{D,n-1}) - (-1)^n t_c] Z_{D,\mu,s}(n-1) \\
 & - [t_0 - \alpha(u_{D,n+1} - u_{D,n}) - (-1)^n t_c] Z_{D,\mu,s}(n+1) \\
 & = \varepsilon_{D,\mu} Z_{D,\mu,s}(n). \quad (3)
 \end{aligned}$$

其中 $Z_{D,\mu,s}(n)$ 是聚合物分子的本征态; $\varepsilon_{D,\mu}$ 是聚合物分子的本征能量.

聚合物分子的晶格平衡方程为

$$\begin{aligned}
 & u_{D,n+1} - u_{D,n} \\
 &= \frac{2\alpha}{K_D(N_D - 1)} \sum_{\mu,s,n=1}^{N_D-1} Z_{D,\mu,s}(n) Z_{D,\mu,s}(n+1) \\
 &\quad - \frac{2\alpha}{K_D} \sum_{\mu,s} Z_{D,\mu,s}(n) Z_{D,\mu,s}(n+1). \quad (4)
 \end{aligned}$$

N_D 是聚合物分子的总格点数. 通过联立聚合物分子薛定谔方程 (3) 和晶格平衡方程 (4) 求解,可以得到聚合物分子的激发态性质.

2.2 非富勒烯分子

非富勒烯分子的电子部分的哈密顿量分为三个部分, 表示为

$$H_{A,\text{elec}} = H_{A,\text{elec}}^{\text{C}} + H_{A,\text{elec}}^{\pi} + H_{A,\text{elec}}^{\text{T}}, \quad (5)$$

其中 A 表示非富勒烯分子的指标. $H_{A,\text{elec}}^{\text{C}}$ 描述中间基团的哈密顿量 (格点数 $11 \leq n \leq 25$), 表示为

$$\begin{aligned} H_{A,\text{elec}}^{\text{C}} = & - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha (u_{A,n+1} - u_{A,n}) - (-1)^n t_1] (C_{A,n+1,s}^+ C_{A,n,s} + C_{A,n,s}^+ C_{A,n+1,s}) \\ & + \sum_{l=1}^4 t' (C_{A,4l+7,s}^+ C_{A,4l+10,s} + C_{A,4l+10,s}^+ C_{A,4l+7,s}) + \sum_{l'=1}^3 t' (C_{A,4l'+9,s}^+ C_{A,4l'+12,s} + C_{A,4l'+12,s}^+ C_{A,4l'+9,s}) \\ & + \sum_{l=1}^4 \Delta_{\text{on}} (C_{A,4l+7,s}^+ C_{A,4l+7,s} + C_{A,4l+10,s}^+ C_{A,4l+10,s}) + \sum_{l'=1}^3 \Delta_{\text{on}} (C_{A,4l'+9,s}^+ C_{A,4l'+9,s} + C_{A,4l'+12,s}^+ C_{A,4l'+12,s}) \\ & + U \sum_n \left(C_{A,n,\uparrow}^+ C_{A,n,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(C_{A,n,\downarrow}^+ C_{A,n,\downarrow} - \frac{1}{2} \right) + V \sum_n (C_{A,n}^+ C_{A,n} - 1) (C_{A,n+1}^+ C_{A,n+1} - 1). \end{aligned} \quad (6)$$

$u_{A,n}$ 是非富勒烯分子第 n 个原子偏离平衡位置发生的位移, t_1 为对称破缺参数, 用来描述中间基团的晶格特征, t' 是相邻杂原子 (硫和氮) 间电子跃迁积分, Δ_{on} 表示中间基团的给电子能力, 描述的是杂原子对中间基团在位能的贡献. $H_{A,\text{elec}}^{\pi}$ 描述 π 桥的哈密顿量 (格点数 $8 \leq n \leq 10$ 和 $26 \leq n \leq 28$), 表示为

$$\begin{aligned} H_{A,\text{elec}}^{\pi} = & - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha (u_{A,n+1} - u_{A,n})] (C_{A,n+1,s}^+ C_{A,n,s} + C_{A,n,s}^+ C_{A,n+1,s}) \\ & + U \sum_n \left(C_{A,n,\uparrow}^+ C_{A,n,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(C_{A,n,\downarrow}^+ C_{A,n,\downarrow} - \frac{1}{2} \right) + V \sum_n (C_{A,n}^+ C_{A,n} - 1) (C_{A,n+1}^+ C_{A,n+1} - 1). \end{aligned} \quad (7)$$

$H_{A,\text{elec}}^{\text{T}}$ 描述端基的哈密顿量 (格点数 $1 \leq n \leq 7$ 和 $29 \leq n \leq 35$), 表示为

$$\begin{aligned} H_{A,\text{elec}}^{\text{T}} = & - \sum_{n,s} \left[t_0 - \alpha (u_{A,n+1} - u_{A,n}) - t_2 \cos \left(\frac{n\pi}{2} \right) \right] (C_{A,n+1,s}^+ C_{A,n,s} + C_{A,n,s}^+ C_{A,n+1,s}) - \sum_n \Delta'_{\text{on}} C_{A,n,s}^+ C_{A,n,s} \\ & + U \sum_n \left(C_{A,n,\uparrow}^+ C_{A,n,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(C_{A,n,\downarrow}^+ C_{A,n,\downarrow} - \frac{1}{2} \right) + V \sum_n (C_{A,n}^+ C_{A,n} - 1) (C_{A,n+1}^+ C_{A,n+1} - 1). \end{aligned} \quad (8)$$

t_2 为对称破缺参数, 用来描述端基的晶格特征, Δ'_{on} 表示端基的吸电子能力, 描述的是引入卤素元素 (氟和氯等) 对端基在位能的贡献.

非富勒烯分子晶格部分的哈密顿量表示为

$$H_{A,\text{latt}} = \frac{K_A}{2} \sum_n (u_{A,n+1} - u_{A,n})^2. \quad (9)$$

K_A 为非富勒烯分子最近邻格点之间的弹性常数.

非富勒烯分子的薛定谔方程为

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

其中 $\rho_{A,n,m} = \sum_{\mu,s} Z_{A,\mu,s}^*(n) f_{\mu,s} Z_{A,\mu,s}(m)$ 是密度矩阵, $f_{\mu,s} (= 0, 1)$ 是取决于非富勒烯分子的电子

本征态 $Z_{A,\mu,s}(n)$ 的电子占据函数. $t_{A,n,n+1}$ 是非富勒烯分子相邻碳原子格点 n 和 $n+1$ 的电子跃迁积

分. 当 $l = \frac{n-7}{4}$ 或 $l = \frac{n-10}{4}$ 且 $\text{int} = 1, 2, 3, 4$ 时, 如果 $l = \text{int}$, 那么 $\delta(l, \text{int}) = 1$, 如果 $l \neq \text{int}$, 那么 $\delta(l, \text{int}) = 0$. 当 $l' = \frac{n-9}{4}$ 或 $l' = \frac{n-12}{4}$ 且 $\text{int} = 1, 2, 3$ 时, 如果 $l' = \text{int}$, 那么 $\delta(l', \text{int}) = 1$, 如果 $l' \neq \text{int}$, 那么 $\delta(l', \text{int}) = 0$. n' 和 n'' 分别表示中间基团的格点数 ($11 \leq n' \leq 26$) 和端基的格点数 ($1 \leq n'' \leq 8$ 和 $29 \leq n'' \leq 36$). $\varepsilon_{A,\mu}$ 是非富勒烯分子的本征能量.

非富勒烯分子的晶格平衡方程为

$$u_{A,n+1} - u_{A,n} = \frac{2\alpha}{K_A(N_A-1)} \sum_{\mu,s,n=1}^{N_A-1} Z_{A,\mu,s}(n) Z_{A,\mu,s}(n+1) - \frac{2\alpha}{K_A} \sum_{\mu,s} Z_{A,\mu,s}(n) Z_{A,\mu,s}(n+1). \quad (11)$$

N_A 是非富勒烯分子的总格点数. 通过求解耦合的非富勒烯分子薛定谔方程 (10) 和晶格平衡方程 (11), 得到非富勒烯分子的激发态性质.

模型选取的参数为: $t_0 = 2.5 \text{ eV}$, $t_e = 0.05 \text{ eV}$, $K_D = 21 \text{ eV/\AA}^2$, $N_D = 36$, $t_1 = 0.05 \text{ eV}$, $t_2 = 0.02 \text{ eV}$, $t' = 0.1 \text{ eV}$, $K_A = 21 \text{ eV/\AA}^2$, $N_A = 36$, $U = 1.5 \text{ eV}$. $V = U/\sqrt{1 + \kappa(r/r_0)^2}$, 其中 κ 是屏蔽因子, r_0 是晶格常数, 分别为 $\kappa = 2$, $r = r_0 = 1.22 \text{ \AA}$.

虽然采用的扩展 SSH 紧束缚模型在描述 π 共轭有机材料的电子-晶格耦合效应方面具有独特优势, 其参数化的哈密顿量可高效预测晶格畸变、带隙等性质, 但需明确指出, 该模型的电子相互作用仅通过紧束缚近似描述, 未包含库仑排斥等多体效应, 而且晶格振动采用线性耦合近似, 可能低估非谐效应. 这导致其在处理多体相互作用和强关联效应时仍存在一定局限性.

3 结果与讨论

3.1 电子-晶格耦合作用对激发态特性的影响

有机共轭聚合物给体和非富勒烯受体分子作为有机太阳能电池的核心组分, 其激发态性质 (如晶格结构、带隙和束缚能) 直接决定了有机光伏器件的性能. 基于此, 利用扩展的 SSH 模型研究了电子-晶格耦合作用对聚合物和非富勒烯分子激发态特性的影响. 图 2 展示了聚合物和非富勒烯分子在不同电子-晶格相互作用下激发态的晶格位形. 结果表明, 增强电子-晶格耦合会导致聚合物和非富勒烯分子激发态的晶格结构产生明显畸变. 在相同电子-晶格相互作用下, 聚合物分子的晶格畸变程度明显大于非富勒烯分子. 这主要是因为聚合物分子具有较高的分子量和延展的分子链结构, 同时分子链之间存在多种非共价相互作用 (如氢键、 π - π 堆积和范德华力等), 这些因素共同导致聚合物分子晶格结构产生显著畸变. 非富勒烯分子通常表现出更为规整且热力学稳定的晶体结构, 因此其晶格畸变程度相对较小. 分析表明, 聚合物的长链拓扑结构及其复杂的分子间作用可能导致其激发态电子云分布高度局域化, 而非富勒烯分子则得益于其独特的共轭分子骨架和推拉式电子结构, 使其激发态电子云分布更加离域化. 因此, 这种电子结构的差异是导致聚合物和非富勒烯分子晶格畸变程度不同的根本原因. 聚合物较强的晶格弛豫会形成局域化势阱, 而非富勒烯稳定的晶格结构则提供了良好的电荷传输通道, 从而可以保证在聚合物/非富勒烯 OSCs 中电荷转移所需的驱动力, 这为设计高效有机光伏器件提供了理论依据.

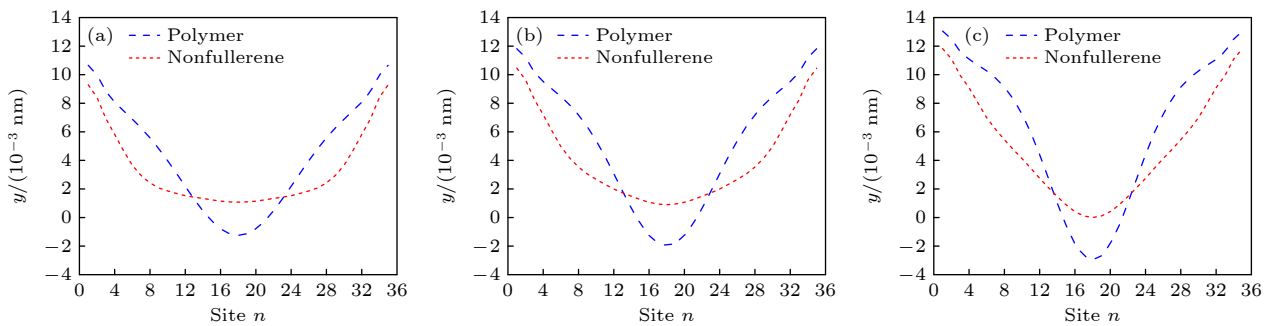


图 2 不同电子-晶格相互作用常数时, 聚合物和非富勒烯分子激发态的晶格位形 (a) $\alpha = 3.9 \text{ eV/\AA}$; (b) $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$; (c) $\alpha = 4.3 \text{ eV/\AA}$

Fig. 2. Lattice configurations of excited states in the polymer and non-fullerene molecule for different electron-lattice interaction constant: (a) $\alpha = 3.9 \text{ eV/\AA}$; (b) $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$; (c) $\alpha = 4.3 \text{ eV/\AA}$.

带隙是影响有机半导体光吸收和发射特性的关键参数, 决定了材料与太阳光谱的匹配程度. 研究电子-晶格耦合作用与激发态带隙的关系有助于更准确地预测有机半导体的激发态行为. 图 3 结果表明, 聚合物和非富勒烯分子激发态的带隙随着电子-晶格常数的增大而增大, 这归因于电子-晶格相互作用对激发态晶格结构的显著影响. 增强的电子-晶格耦合会加剧激发态的结构重组 (如图 2 所示), 根据 SSH 模型和 Peierls 失稳理论, 导致更大的自陷能, 进而影响电子能级排布 [27,28]. 具体而言, 更强的电子-晶格相互作用会增强 HOMO 能级的局域化, 同时使 LUMO 能级因晶格畸变而上移, 从而导致带隙的展宽. 此外, 这一结果也与 Marcus 电荷转移理论中重组能的作用一致, 即较大的电子-晶格耦合会阻碍电子离域化, 增强激子束缚能, 使激发态带隙增大 [29]. 在相同电子-晶格耦合作用下, 聚合物表现出较宽的带隙, 这主要归因于其长链共轭体系中离域 π 电子的分布以及较强的分子间相互作用, 从而形成了较高的载流子迁移率和较宽的电子态密度分布. 相比之下, 非富勒烯的带隙较窄, 这与其 A-D-A 型分子结构密切相关, 该结构通过分子内电荷转移效应降低了能级简并度, 从而缩小了 HOMO 与 LUMO 能级之间的能隙. 这种能带结构的差异直接影响了两类材料的光电性能: 宽带隙聚合物通常具有较高的光吸收系数和电荷传输能力, 而窄带隙非富勒烯材料则更有利于实现低电压损失和高开路电压, 从而在聚合物/非富勒烯 OSCs 中表现出高的 PCE [30].

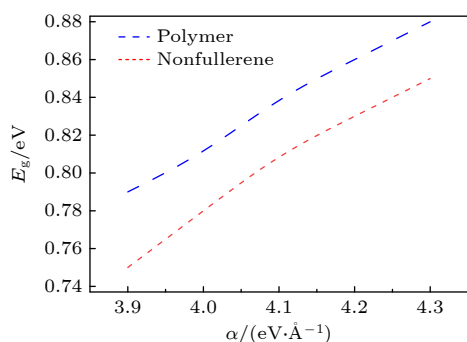


图 3 聚合物和非富勒烯分子激发态的带隙 (E_g) 随电子-晶格常数 (α) 的变化
Fig. 3. The bandgap (E_g) of excited states in the polymer and non-fullerene molecule as a function of the electron-lattice constant (α).

聚合物分子显著的晶格畸变会导致较大的激子束缚能和电荷局域化效应, 非富勒烯分子相对较

小的晶格畸变则反映了其更刚性的共轭骨架和更离域的电子态, 有利于降低激子束缚能, 促进电荷分离. 为定量表征这一差异, 计算了聚合物和非富勒烯分子激发态的束缚能. 如图 4 所示, 在相同电子-晶格耦合作用下, 聚合物分子的激发态束缚能高于非富勒烯分子, 这一结果与晶格位形的分析结果完全一致. 这也说明, 聚合物材料中产生的激发态需要克服更高的能量势垒才能实现电荷分离, 形成自由的电子和空穴, 进而完成光电转换过程. 而非富勒烯材料表现出较低的激发态束缚能, 这意味着其激发态更容易解离为自由载流子, 有利于提高光电转换效率. 研究表明, 在 PM6:Y6 体系的 OSCs 中, 光激发诱导的非富勒烯受体 Y6 分子能在 D-A 界面实现高效的电子-空穴对完全解离, 表现出自发激子态解离特性 [31]. 因此, 从器件应用的角度来看, 非富勒烯材料较低的激发态束缚能特性更有利于实现高效的光电转换, 这为其在有机光电器件中的应用提供了重要优势.

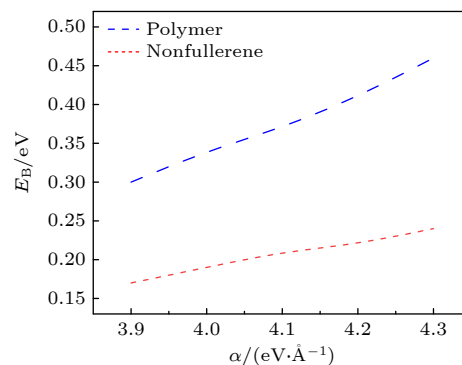


图 4 聚合物和非富勒烯分子激发态的束缚能 (E_B) 随电子-晶格常数 (α) 的变化
Fig. 4. The binding energy (E_B) of excited states in the polymer and non-fullerene molecule as a function of the electron-lattice constant (α).

3.2 非富勒烯分子推拉电子结构对激发态特性的影响

通过调控分子结构可以为有机光电材料的设计与优化提供理论指导, 是实现高效有机光电器件的重要途径之一. 因此, 研究了非富勒烯分子推拉式电子结构对分子内激发态特性的影响. 图 5 和图 6 分别展示了在不同电子-晶格耦合作用下非富勒烯分子激发态的 HOMO 和 LUMO 能级随中间基团给电子能力和端基吸电子能力变化的规律. 从图 5 和图 6 中可以看出, 随着非富勒烯受体分子中

间基团给电子能力的增强, HOMO 和 LUMO 能级均呈现上移的趋势, 而当非富勒烯受体分子端基的吸电子能力增强时, HOMO 和 LUMO 能级均呈现下移的趋势. HOMO 和 LUMO 能级上移可归因于给电子基团 (如烷氧基、氨基或富电子芳环) 的引入, 由于给电子基团的孤对电子或成键轨道能量较高, 当与非富勒烯分子的 π 体系共轭时, 会通过杂化作用导致 HOMO 能级上升, 同时给电子效应会降低 LUMO 能级的电子亲和性, 使 LUMO 能级上移. HOMO 和 LUMO 能级下移主要是因为吸电子基团 (如氰基、氟代或羰基等) 的引入, 其一方面通过降低分子的静电势, 增强原子核对外层电子的库仑吸引作用, 使 HOMO 能级电子云更局域化, 从而降低 HOMO 能级; 另一方面通过扩大 π -共轭体系的电子离域范围, 增强分子内电荷转移效应, 导致 HOMO 能级下降. 另外, 由于吸电子基团对 π^* 反键轨道的极化作用, 诱导的电子密度重分布降低了反键轨道的能量, 并通过共振效应增强轨道杂化, 使 LUMO 能级下移. 能级上移会伴随着分子

极化率的增大和重组能的降低, 而能级下移会伴随着分子偶极矩的增大和电子亲和能的提高, 这对优化非富勒烯 OSCs 中的激子解离和电荷分离过程具有重要影响.

图 7(a) 和图 7(b) 分别展示了非富勒烯分子激发态束缚能随中间基团给电子能力和端基吸电子能力变化的趋势. 结果表明, 随着电子-晶格耦合常数的增大, 分子的极化子效应增强, 导致激发态电荷分布局域化程度提高, 束缚能增大. 然而, 当非富勒烯受体的中间基团给电子能力增强时, 其 HOMO 和 LUMO 能级上移, 分子内电荷转移效应增强, 电子-空穴波函数重叠程度减小, 从而降低了库仑束缚作用. 与此同时, 端基吸电子能力的增强会促进电荷分离, 使激发态电子分布更加离域化, 降低激子束缚能. 这种电子-晶格耦合减小与分子结构修饰 (给/吸电子基团调控) 的协同作用, 使得激发态束缚能明显减小. 这表明, 电子-晶格耦合强度和中间基团的给电子能力/端基的吸电子能力与激子解离效率密切相关, 通过增强中间基团的给电

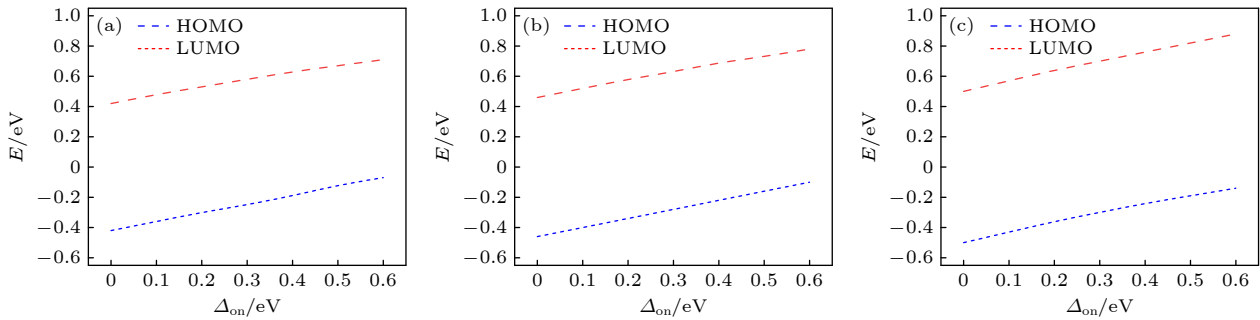


图 5 不同电子-晶格相互作用常数时, 非富勒烯分子的 HOMO 和 LUMO 能级随中间基团给电子能力 (Δ_{on}) 的变化 (a) $\alpha = 3.9 \text{ eV/\AA}$; (b) $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$; (c) $\alpha = 4.3 \text{ eV/\AA}$

Fig. 5. HOMO and LUMO energy levels of the non-fullerene molecule as a function of the electron-donating ability of the central group (Δ_{on}) for different electron-lattice interaction constant: (a) $\alpha = 3.9 \text{ eV/\AA}$; (b) $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$; (c) $\alpha = 4.3 \text{ eV/\AA}$.

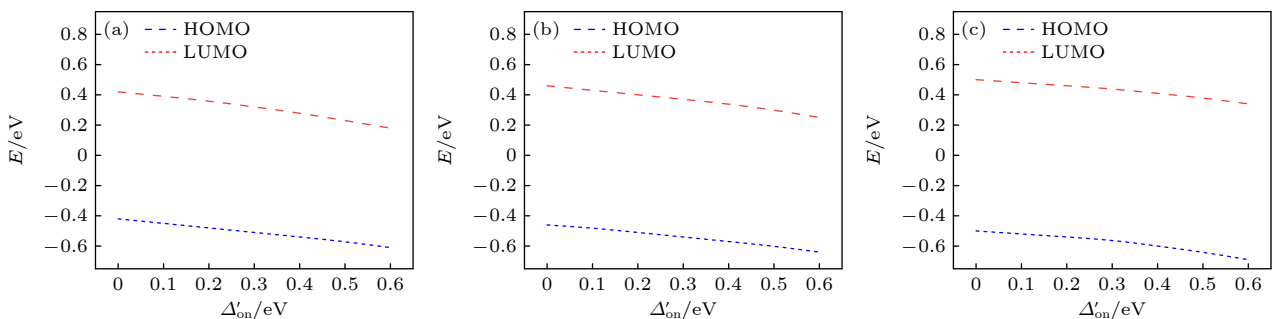


图 6 不同电子-晶格相互作用常数时, 非富勒烯分子的 HOMO 和 LUMO 能级随端基吸电子能力 (Δ'_{on}) 的变化 (a) $\alpha = 3.9 \text{ eV/\AA}$; (b) $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$; (c) $\alpha = 4.3 \text{ eV/\AA}$

Fig. 6. HOMO and LUMO energy levels of the non-fullerene molecule as a function of the electron-withdrawing ability of the end group (Δ'_{on}) for different electron-lattice interaction constant: (a) $\alpha = 3.9 \text{ eV/\AA}$; (b) $\alpha = 4.1 \text{ eV/\AA}$; (c) $\alpha = 4.3 \text{ eV/\AA}$.

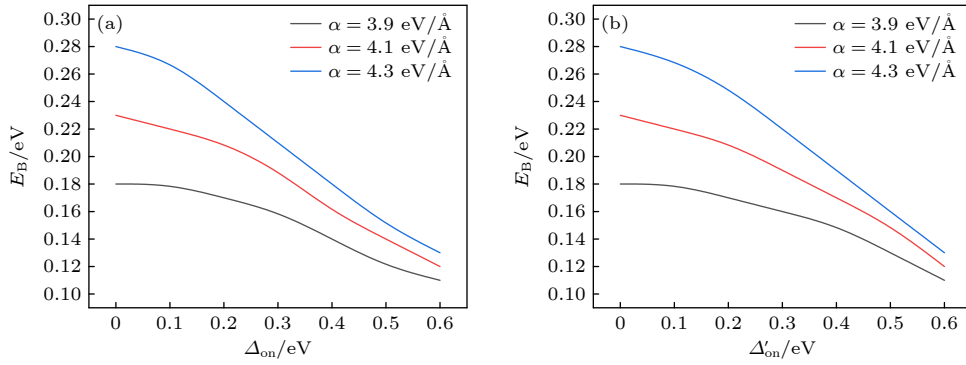


图 7 电子-晶格相互作用常数分别为 $\alpha = 3.9$ eV/Å、 $\alpha = 4.1$ eV/Å 和 $\alpha = 4.3$ eV/Å 时,非富勒烯分子激发态的束缚能 (E_B) 随 (a) 中间基团给电子能力 (Δ_{on}) 和 (b) 端基吸电子能力 (Δ'_{on}) 的变化

Fig. 7. Binding energy (E_B) of excited states in the non-fullerene molecule as a function of (a) the electron-donating ability of the central group (Δ_{on}) and (b) the electron-withdrawing ability of the end group (Δ'_{on}) when the electron-lattice interaction constants is $\alpha = 3.9$ eV/Å, $\alpha = 4.1$ eV/Å, and $\alpha = 4.3$ eV/Å, respectively.

子能力或端基的吸电子能力及降低电子-晶格耦合强度,均可有效降低非富勒烯分子激发态的束缚能,为优化非富勒烯受体的激发态解离提供了重要指导。

通过扩展的 SSH 紧束缚模型计算表明,非富勒烯受体材料展现出以下优势:较小的晶格畸变、较窄的带隙以及较低的激子束缚能.这一理论预测与前期许多研究结果吻合. Liu 等^[32]基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 和量子力学建模研究表明,非富勒烯受体分子具有扩展的 π 共轭体系和推拉式电子结构可明显降低激子束缚能,并且发现通过调控分子中间基团的给电子能力和端基的吸电子能力,可以进一步降低束缚能.实验研究为这些理论预测提供了有力支持. Zhu 等^[33]通过高分辨光致发光光谱技术,精确测定了 Y6 类非富勒烯受体分子的束缚能可低至 0.15 eV. 通过分子工程策略可有效地调控分子轨道能级:以苯并噻二唑 (BT) 替代苯并三唑 (BTA) 作为中间基团增强分子给电子能力,可显著地提升 HOMO 能级;引入卤素原子对端基进行修饰增强分子吸电子能力,则能有效地降低 LUMO 能级,这些实验结果与 SSH 模型的理论预测完全一致^[34]. 需要指出的是,与 DFT 结合 GW 方法和 Bethe-Salpeter 方程 (GW+BSE) 等量子力学方法以及实验结果相比,扩展 SSH 模型计算的束缚能存在约 0.1 eV 的偏差. 这一差异主要源于模型在构建时所做的理论近似,包括未充分考虑多体电子关联效应和动态屏蔽效应,以及采用经典晶格近似处理. 尽管如此,SSH 模型在揭示有机半导体材料的结构-性能关系

上仍具有独特的优势,其定性预测能力已得到广泛验证,为有机光电材料设计开发提供了重要的理论指导。

虽然研究表明,聚合物给体与非富勒烯受体在分子激发态特性 (包括晶格畸变程度、带隙和激子束缚能) 上的差异有助于提升有机光伏器件的性能,但这些参数与器件关键性能指标 (如开路电压 V_{oc} 、电流密度 J_{sc} 和填充因子 FF) 之间的定量关联仍不明确. 要解决这一问题,需要从以下三个方面开展系统研究:首先,发展多尺度理论计算方法,将改进的 SSH 模型 (考虑电子关联效应和动态屏蔽效应) 与器件物理模型相结合,建立从分子参数到器件性能的完整理论框架;其次,通过高通量实验平台系统测量不同分子结构对应的激发态参数 (如通过 X 射线衍射测定晶格畸变,通过光谱测量确定带隙和束缚能),并与器件性能数据进行关联分析;最后,采用机器学习方法构建微观-宏观参数的预测性模型,建立晶格畸变与填充因子、带隙与电流密度以及束缚能与开路电压的定量关系. 这些研究不仅有助于深入地理解有机光伏器件的工作机制,更能为材料设计提供量化的指导原则。

4 结 论

本文利用紧束缚模型研究了聚合物和非富勒烯有机材料分子内激发态特性. 研究表明,这些材料激发态的晶格结构、能带结构及束缚能展现出差异性,通过电子-晶格相互作用可以调控分子的激发态特性. 聚合物分子激发态的晶格畸变明显,带隙

较宽, 束缚能较大. 比较发现, 非富勒烯分子表现为晶格畸变小, 能带结构具有较窄带隙, 分子内激发态的束缚能更小. 正是由于聚合物给体和非富勒烯受体分子具有不同的激发态特性, 可以有效地降低它们组成有机光伏体系的激子束缚能, 同时为激子解离提供了有利的能级差, 从而显著提升了电荷转移和分离效率. 而且, 降低电子-晶格耦合强度均可以进一步减小聚合物和非富勒烯分子激发态的晶格畸变、带隙和束缚能. 另外, 发现通过增强非富勒烯分子中间基团的给电子能力或端基吸电子能力, 可以分别使 HOMO 和 LUMO 能级上移或下移, 改变其电子结构, 从而降低分子激发态的束缚能, 这为优化非富勒烯有机光伏器件的性能提供了重要的分子设计策略. 具体而言, 可以在分子设计中引入强给电子基团 (如烷氧基、氨基等) 来增强给电子能力, 或引入强吸电子基团 (如氰基、羰基等) 来增强吸电子能力, 从而实现分子激发态的晶格结构、能带结构和束缚能的精确调控. 这些结果为开发新型有机光电材料从而实现高效的有机器件提供重要指导.

参考文献

- [1] 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
- [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] Deng M, Xu X, Qiu W, Duan Y, Li R, Yu L, Peng Q 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202405243
- [4] Zhou P C, Zhang W D, Gu J L, Chen H M, Hu T D, Pu H Y, Lan W X, Wei B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 198801 (in Chinese) [周朋超, 张卫东, 顾嘉陆, 陈卉敏, 胡腾达, 蒲华燕, 兰伟霞, 魏斌 2020 物理学报 **69** 198801]
- [5] Cao Z, Tolba S A, Li Z, Mason G T, Wang Y, Do C, Rondeau-Gagné S, Xia W, Gu X 2023 *Adv. Mater.* **35** 2302178
- [6] Shen D E, Lang A W, Collier G S, Österholm A M, Smith E M, Tomlinson A L, Reynolds J R 2022 *Chem. Mater.* **34** 1041
- [7] Wang H, Lu H, Chen Y N, Ran G, Zhang A, Li D, Yu N, Zhang Z, Liu Y, Xu X, Zhang W, Bao Q, Tang Z, Bo Z 2022 *Adv. Mater.* **34** 2105483.
- [8] An C, Hou J 2022 *Acc. Mater. Res.* **3** 540
- [9] 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
- [10] He D, Zhou J, Zhu Y, Li Y, Wang K, Li J, Zhang J, Li B, Lin Y, He Y, Wang C, Zhao F 2024 *Adv. Mater.* **36** 2308909
- [11] Yang N, Zhang S, Cui Y, Wang J, Cheng S, Hou J 2025 *Nat. Rev. Mater.* **10** 404
- [12] Li Z Y, Zhang X J, Kong X L, Zhang J Y, Sun R, Li J, Min J, Yang G, Song C J, Sun C K 2025 *Sci. Chin. -Chem.* **68** 3797
- [13] 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
- [14] Jiang P, Liu Y, Song J, Bo Z 2024 *Acc. Chem. Res.* **57** 3419
- [15] Yao H, Wang J, Xu Y, Hou J 2023 *Chem. Mater.* **35** 807
- [16] Gao Y, Chen Q, Wang L, Huang H, Zhang A, Li C, Xu X, Bo Z 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 10389
- [17] 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
- [18] Wang R, Zhang C, Li Q, Zhang Z, Wang X, Wang X 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 12751
- [19] Zhang G, Chen X K, Xiao J, Chow P C Y, Ren M, Kupgan G, Jiao X, Chan C C S, Du X, Xia R, Chen Z, Yuan J, Zhang Y, Zhang S, Liu Y, Zou Y, 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
- [20] Li P, Fang J, Wang Y, Manzhos S, Cai L, Song Z, Li Y, Song T, Wang X, Guo X, Zhang M, Ma D, Sun B 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 15054
- [21] Chen Z, Zhu H 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 1123
- [22] Xu J, Jo S B, Chen X, Zhou G, Zhang M, Shi X, Lin F, Zhu L, Hao T, Gao K, Zou Y, Su X, Feng W, Jen A K Y, Zhang Y, Liu F 2022 *Adv. Mater.* **34** 2108317
- [23] Zhang K N, Hao X T 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 6051
- [24] Ji Y, Xu L, Yin H, Cui B, Zhang L, Hao X, Gao K 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 16834
- [25] Ji Y, Mu X, Yin H, Cui B, Hao X, Gao K 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 3811
- [26] Xu L, Qie Y, Jia X 2025 *J. Phys. Chem. C* **129** 10775
- [27] Fu R, Shuai Z, Liu J, Sun X, Hicks J 1988 *Phys. Rev. B* **38** 6298
- [28] Penson K A, Holz A, Bennemann K H 1976 *Phys. Rev. B* **13** 433
- [29] Rawson J, Angiolillo P J, Therien M J 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112** 13779
- [30] Li C, Song J, Lai H, Zhang H, Zhou R, Xu J, Huang H, Liu L, Gao J, Li Y, Jee M H, Zheng Z, Liu S, Yan J, Chen X K, Tang Z, Zhang C, Woo H Y, He F, Gao F, Yan H, Sun Y 2025 *Nat. Mater.* **24** 433
- [31] Zhu X, Zhang G, Zhang J, Yip H L, Hu B 2020 *Joule* **4** 2443
- [32] Liu X, Li Y, Ding K, Forrest S 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 024060
- [33] Zhu L, Zhang J, Guo Y, Yang C, Yi Y, Wei Z 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **133** 15476
- [34] Li S, Li C Z, Shi M, Chen H 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 1554

Excited state characteristics of polymer donor and non-fullerene acceptor molecules*

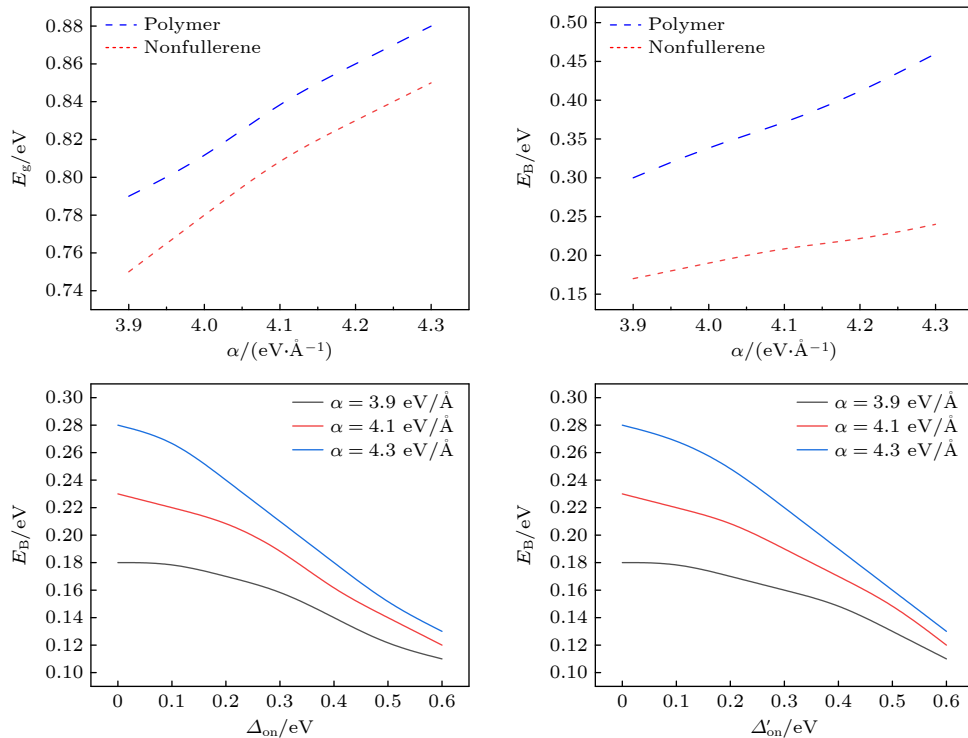
XU Lingxia[†] LIANG Yongqi

(College of Physics and Electronic Science, Shanxi Province Key Laboratory of Microstructure Electromagnetic Functional Materials, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

(Received 19 June 2025; revised manuscript received 17 July 2025)

Abstract

The high exciton binding energy of organic semiconductor materials limits charge separation efficiency. Investigating the excited state characteristics and modulation mechanisms of polymer donor and non-fullerene acceptor molecules is crucial for optimizing material design and enhancing the performance of organic photovoltaic devices. Therefore, this study investigates the excited state characteristics in polymer and non-fullerene organic materials. The tight-binding quantum mechanical method is used to systematically compare the excited state characteristics (including lattice geometry, band structure, and binding energy) between polymer donor and non-fullerene acceptor molecules, with particular emphasis on the role of electron-phonon coupling in modulating these excited state characteristics. The results indicate that non-fullerene acceptor molecules exhibit smaller lattice distortion, narrower bandgap, and lower binding energy than polymer donor



* 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 Province, China (Grant No. 2023L261), and the Youth Science Foundation Program of Shanxi Datong University, China (Grant No. 2022Q39).

[†] Corresponding author. E-mail: xulx@sxdtu.edu.cn

molecules. It is precisely due to the different excited state characteristics of the polymer donor and non-fullerene acceptor molecules that the exciton binding energy in the organic photovoltaic system they constitute can be effectively reduced, while also providing a favorable energy-level shift for exciton dissociation. This significantly enhances the efficiency of charge transfer and separation. Furthermore, the decrease of electron-lattice coupling strength can further reduce these parameters in both polymer donor and non-fullerene acceptor molecules. By enhancing the electron-donating capability of central groups or the electron-withdrawing capacity of end groups in non-fullerene acceptor molecules, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels can be shifted upward or downward. The upshifted HOMO and LUMO energy levels are accompanied by an increase in molecular polarizability and a decrease in reorganization energy, while the downshifted HOMO and LUMO energy levels lead to an enhanced molecular dipole moment and improved electron affinity. This optimized energy-level structure further reduces the binding energy and achieves efficient charge separation. These findings demonstrate that the efficient charge transfer and separation in polymer/non-fullerene organic photovoltaic systems originate from their distinct molecular excited state characteristics. This basic understanding enables the rational design of high-performance organic optoelectronic materials and the development of novel organic photovoltaic devices by strategically adjusting the electron-phonon coupling strength and push-pull electronic structures of non-fullerene acceptors.

Keywords: polymer, non-fullerene, organic photovoltaic, excited state

PACS: 88.40.fh, 88.40.jr, 73.61.Ph, 78.47.da

DOI: [10.7498/aps.74.20250798](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250798)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250798](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250798)

聚合物给体和非富勒烯受体分子的激发态特性研究

徐凌霄 梁咏淇

Excited state characteristics of polymer donor and non-fullerene acceptor molecules

XU Lingxia LIANG Yongqi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 208801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250798

CSTR: 32037.14.aps.74.20250798

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250798>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于聚合物非富勒烯体系PM6:Y6的钙钛矿/有机集成太阳能电池光伏性能优化

Photovoltaic performance optimization of integrated perovskite/organic solar cells based on PM6:Y6 polymer non-fullerene system

物理学报. 2023, 72(12): 128801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230081>

基于组态相互作用方法对AuB分子低激发态电子结构和光学跃迁性质的研究

Study of electronic structure and optical transition properties of low-lying excited states of AuB molecules based on configuration interaction method

物理学报. 2024, 73(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231347>

振荡场作用下聚合物/纳米棒混合体系的自组装

The self-assembly behavior of polymer/nanorods hybrid system under oscillation field

物理学报. 2023, 72(7): 079401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222207>

五氟吡啶激发态非绝热弛豫过程中的分子结构

Molecular structures in the non-adiabatic relaxation processes of excited states of pentafluoropyridine

物理学报. 2024, 73(4): 043101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231570>

光激发下水体系的超快动力学

Ultrafast dynamics of water system under photoexcitation

物理学报. 2024, 73(8): 084204 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240047>

CaSH分子高精度电子结构计算及用于激光制冷目标分子的理论分析

High-precision electron structure calculation of CaSH molecules and theoretical analysis of its application to laser-cooled target molecules

物理学报. 2024, 73(2): 023301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230742>