

Supporting Information for *Acta Phys. -Chim. Sin.* 2017, 33 (6), 1171–1180

doi: 10.3866/PKU.WHXB201704071

有机半导体的电子电离能、亲和势和极化能的密度泛函理论 研究

郭姿含 胡竹斌 孙真荣 孙海涛*

(华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室, 物理与材料科学学院, 上海 200062)

Density Functional Theory Studies on Ionization Energies, Electron Affinities, and Polarization Energies of Organic Semiconductors

GUO Zi-Han HU Zhu-Bin SUN Zhen-Rong SUN Hai-Tao*

(State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, and School of Physics and Materials Science, East China Normal University, Shanghai 200062, P. R. China)

*Corresponding author. Email: htsun@phy.ecnu.edu.cn.

表 S1 在 PBE/6-31G(*d*)水平下计算的固态和气态下各分子轨道能量($-\varepsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\varepsilon_{\text{LUMO}}^s$ 和 $-\varepsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\varepsilon_{\text{LUMO}}^g$)、垂直电离能(IP_V^s 和 IP_V^g)、亲和势(EA_V^s 和 EA_V^g)以及由 UPS 和 IPES 测得的实验值(IP_{UPS} 和 EA_{IPES})(其中上标 s 和 g 代表固态和气态)

Table S1 Calculated orbital energies ($-\varepsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\varepsilon_{\text{LUMO}}^s$ and $-\varepsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\varepsilon_{\text{LUMO}}^g$), vertical ionization energies (IP_V^s and IP_V^g) and vertical electron affinities (EA_V^s and EA_V^g) in solid state (s) and gas phase (g) at the PBE/6-31G(*d*) level and the experimental IP_{UPS} and EA_{IPES} values measured by UPS and IPES.

Molecule	$-\varepsilon_{\text{HOMO}}^g$	IP_V^g	$-\varepsilon_{\text{LUMO}}^g$	EA_V^g	$-\varepsilon_{\text{HOMO}}^s$	IP_V^s	$-\varepsilon_{\text{LUMO}}^s$	EA_V^s	IP_{UPS}	EA_{IPES}
1TPD	4.04	5.44	1.45	-1.76	4.14	4.74	1.56	0.89	5.10 ¹	
2NPD	4.08	5.46	1.82	0.48	4.18	4.77	1.90	1.35	5.20 ²	1.52 ³
3YCP	4.54	6.03	1.41	-0.71	4.62	5.26	1.44	-0.46	5.61 ²	
4Alq3	4.53	6.14	2.34	0.20	4.68	5.39	2.40	1.26	5.57 ¹	1.96 ³
5mCP	4.79	6.38	1.51	-0.04	4.84	5.51	1.51	0.90	5.98 ²	
6BCP	4.96	6.90	1.95	0.22	5.18	6.08	2.07	1.28	6.30 ⁴	1.56 ⁵
7Bphen	5.08	7.07	2.14	0.34	5.31	6.22	2.25	1.42	6.40 ^{6,7}	
8DPNTCl	5.91	7.62	3.83	1.89	6.01	6.81	3.85	2.93	7.40 ¹	
9TCNQ	6.72	8.79	5.21	3.10	6.47	7.29	4.95	4.10	7.40 ⁸	4.20 ⁹
10MPMP	4.02	5.70	0.58	-1.11	4.11	4.98	0.71	-0.13	5.40 ¹⁰	0.05 ¹⁰
11NTCDA	6.83	9.15	4.50	2.40	6.77	7.95	4.33	3.32	7.97 ⁵	4.02 ⁵
12mPTCDI	5.44	7.16	3.89	2.21	5.37	6.02	3.82	3.20	6.60 ¹¹	3.95 ¹¹
13PTCDA	5.91	7.68	4.34	2.61	5.69	6.36	4.14	3.49	6.60 ¹²	3.90 ¹²
MAD					1.09	0.32	0.43	0.41		

All units are in eV.

表 S2 在 B3LYP/6-31G(d)水平下计算的固态和气态下各分子轨道能量($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ 和 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$)、垂直电离能(IP_V^s 和 IP_V^g)、亲和势(EA_V^s 和 EA_V^g)以及由 UPS 和 IPES 测得的实验值(IP_{UPS} 和 EA_{IPES})(其中上标 s 和 g 代表固态和气态)

Table S2 Calculated orbital energies ($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ and $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$), vertical ionization energies (IP_V^s and IP_V^g) and vertical electron affinities (EA_V^s and EA_V^g) in solid state (s) and gas phase (g) at the B3LYP/6-31G(d) level and the experimental IP_{UPS} and EA_{IPES} values measured by UPS and IPES.

Molecule	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$	IP_V^g	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$	EA_V^g	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$	IP_V^s	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$	EA_V^s	IP_{UPS}	EA_{IPES}
1TPD	4.68	5.71	0.78	-0.37	4.77	4.99	0.88	0.61	5.10 ¹	
2NPD	4.71	5.73	1.13	0.11	4.81	5.03	1.20	0.98	5.20 ²	1.52 ³
3YCP	5.21	6.32	0.68	-0.42	5.27	5.53	0.77	0.51	5.61 ²	
4Alq3	5.20	6.41	1.68	0.47	5.36	5.67	1.73	1.42	5.57 ¹	1.96 ³
5mCP	5.45	6.62	0.75	-0.40	5.50	5.77	0.82	0.55	5.98 ²	
6BCP	5.78	7.15	1.28	-0.02	5.92	6.30	1.40	1.05	6.30 ⁴	1.56 ⁵
7Bphen	5.97	7.36	1.46	0.10	6.08	6.46	1.57	1.21	6.40 ^{6,7}	
8DPNTCl	6.94	8.13	3.34	1.89	6.94	7.26	3.34	2.91	7.40 ¹	
9TCNQ	7.33	8.88	4.82	3.22	7.07	7.36	4.53	4.20	7.40 ⁸	4.20 ⁹
10MPMP	4.85	6.08	-0.14	-1.40	4.94	5.35	-0.02	-0.43	5.40 ¹⁰	0.05 ¹⁰
11NTCDA	7.69	9.35	4.00	2.38	7.48	8.01	3.81	3.29	7.97 ⁵	4.02 ⁵
12mPTCDI	6.00	7.29	3.46	2.18	5.90	6.11	3.37	3.15	6.60 ¹¹	3.95 ¹¹
13PTCDA	6.47	7.80	3.91	2.59	6.22	6.45	3.68	3.45	6.60 ¹²	3.90 ¹²
MAD					0.41	0.13	0.27	0.51		

All units are in eV.

表 S3 在 BMK/6-31G(*d*)水平下计算的固态和气态下各分子轨道能量($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ 和 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$)、垂直电离能(IP_V^s 和 IP_V^g)、亲和势(EA_V^s 和 EA_V^g)以及由 UPS 和 IPES 测得的实验值(IP_{UPS} 和 EA_{IPES})(其中上标 s 和 g 代表固态和气态)

Table S3 Calculated orbital energies ($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ and $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$), vertical ionization energies (IP_V^s and IP_V^g) and vertical electron affinities (EA_V^s and EA_V^g) in solid state (s) and gas phase (g) at the BMK/6-31G(*d*) level and the experimental IP_{UPS} and EA_{IPES} values measured by UPS and IPES.

Molecule	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$	IP_V^g	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$	EA_V^g	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$	IP_V^s	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$	EA_V^s	IP_{UPS}	EA_{IPES}
1TPD	5.35	5.99	0.10	-0.62	5.46	5.28	0.22	0.41	5.10 ¹	
2NPD	5.39	6.01	0.44	-0.23	5.51	5.31	0.53	0.65	5.20 ²	1.52 ³
3YCP	5.92	6.63	0.02	-0.73	6.00	5.86	0.12	0.23	5.61 ²	
4Alq3	5.95	6.74	0.99	0.19	6.13	6.03	1.05	1.16	5.57 ¹	1.96 ³
5mCP	6.18	6.94	0.07	-0.71	6.25	6.11	0.16	0.26	5.98 ²	
6BCP	6.53	7.38	0.62	-0.21	6.68	6.53	0.76	0.91	6.30 ⁴	1.56 ⁵
7Bphen	6.73	7.62	0.81	-0.07	6.86	6.72	0.94	1.08	6.40 ^{6,7}	
8DPNTCl	7.77	8.61	2.82	1.89	7.78	7.68	2.83	2.92	7.40 ¹	
9TCNQ	8.05	9.07	4.40	3.35	7.79	7.54	4.11	4.33	7.40 ⁸	4.20 ⁹
10MPMP	5.63	6.39	-0.87	-1.70	5.73	5.66	-0.74	-0.71	5.40 ¹⁰	0.05 ¹⁰
11NTCDA	8.53	9.64	3.49	2.39	8.31	8.29	3.28	3.30	7.97 ⁵	4.02 ⁵
12mPTCDI	6.67	7.51	3.02	2.19	6.58	6.33	2.94	3.17	6.60 ¹¹	3.95 ¹¹
13PTCDA	7.16	8.03	3.48	2.61	6.90	6.67	3.24	3.46	6.60 ¹²	3.90 ¹²
MAD					0.35	0.23	0.75	0.64		

All units are in eV.

表 S4 在 M062X/6-31G(d)水平下计算的固态和气态下各分子轨道能量($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ 和 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$)、垂直电离能(IP_V^s 和 IP_V^g)、亲和势(EA_V^s 和 EA_V^g)以及由 UPS 和 IPES 测得的实验值(IP_{UPS} 和 EA_{IPES})(其中上标 s 和 g 代表固态和气态)

Table S4 Calculated orbital energies ($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ and $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$), vertical ionization energies (IP_V^s and IP_V^g) and vertical electron affinities (EA_V^s and EA_V^g) in solid state (s) and gas phase (g) at the M062X/6-31G(d) level and the experimental IP_{UPS} and EA_{IPES} values measured by UPS and IPES.

Molecule	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$	IP_V^g	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$	EA_V^g	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$	IP_V^s	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$	EA_V^s	IP_{UPS}	EA_{IPES}
1TPD	5.88	6.31	0.00	-0.49	6.00	5.60	0.13	0.55	5.10 ¹	
2NPD	5.93	6.33	0.32	-0.19	6.05	5.63	0.41	0.69	5.20 ²	1.52 ³
3YCP	6.45	6.95	-0.10	-0.67	6.53	6.18	0.00	0.28	5.61 ²	
4Alq3	6.48	7.06	0.84	0.25	6.67	6.35	0.90	1.23	5.57 ¹	1.96 ³
5mCP	6.71	7.26	-0.05	-0.66	6.77	6.42	0.04	0.31	5.98 ²	
6BCP	7.04	7.61	0.51	-0.09	7.20	6.76	0.65	1.03	6.30 ⁴	1.56 ⁵
7Bphen	7.24	7.85	0.68	0.04	7.37	6.94	0.81	1.19	6.40 ^{6,7}	
8DPNTCl	8.24	8.90	2.62	1.96	8.25	7.88	2.63	3.01	7.40 ¹	
9TCNQ	8.44	9.19	4.19	3.42	8.19	7.68	3.91	4.41	7.40 ⁸	4.20 ⁹
10MPMP	6.21	6.71	-0.99	-1.60	6.31	6.00	-0.86	-0.60	5.40 ¹⁰	0.05 ¹⁰
11NTCDA	8.96	9.79	3.26	2.44	8.75	8.45	3.07	3.36	7.97 ⁵	4.02 ⁵
12mPTCDI	7.11	7.71	2.88	2.29	7.02	6.54	2.80	3.28	6.60 ¹¹	3.95 ¹¹
13PTCDA	7.57	8.21	3.32	2.69	7.33	6.86	3.09	3.55	6.60 ¹²	3.90 ¹²
MAD					0.84	0.45	0.90	0.58		

All units are in eV.

表 S5 在 M06HF/6-31G(d)水平下计算的固态和气态下各分子轨道能量($-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{s}}$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{s}}$ 和 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{g}}$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{g}}$)、垂直电离能($\text{IP}_{\text{V}}^{\text{s}}$ 和 $\text{IP}_{\text{V}}^{\text{g}}$)、亲和势($\text{EA}_{\text{V}}^{\text{s}}$ 和 $\text{EA}_{\text{V}}^{\text{g}}$)以及由 UPS 和 IPES 测得的实验值(IP_{UPS} 和 EA_{IPES})(其中上标 s 和 g 代表固态和气态)

Table S5 Calculated orbital energies ($-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{s}}$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{s}}$ and $-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{g}}$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{g}}$), vertical ionization energies ($\text{IP}_{\text{V}}^{\text{s}}$ and $\text{IP}_{\text{V}}^{\text{g}}$) and vertical electron affinities ($\text{EA}_{\text{V}}^{\text{s}}$ and $\text{EA}_{\text{V}}^{\text{g}}$) in solid state (s) and gas phase (g) at the M06HF/6-31G(d) level and the experimental IP_{UPS} and EA_{IPES} values measured by UPS and IPES.

Molecule	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{g}}$	$\text{IP}_{\text{V}}^{\text{g}}$	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{g}}$	$\text{EA}_{\text{V}}^{\text{g}}$	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{s}}$	$\text{IP}_{\text{V}}^{\text{s}}$	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^{\text{s}}$	$\text{EA}_{\text{V}}^{\text{s}}$	IP_{UPS}	EA_{IPES}
1TPD	7.38	6.88	-1.10	-0.63	7.53	6.19	-0.94	0.48	5.10 ¹	
2NPD	7.44	6.89	-0.83	-0.67	7.59	6.21	-0.71	0.25	5.20 ²	1.52 ³
3YCP	7.97	7.63	-1.24	-1.07	8.09	6.88	-1.11	-0.09	5.61 ²	
4Alq3	8.12	7.83	-0.36	-0.04	8.35	7.16	-0.27	1.00	5.57 ¹	1.96 ³
5mCP	8.25	7.93	-1.19	-1.07	8.34	7.10	-1.08	-0.07	5.98 ²	
6BCP	8.64	8.03	-0.59	-0.16	8.83	7.20	-0.42	1.02	6.30 ⁴	1.56 ⁵
7Bphen	8.84	8.27	-0.44	-0.04	9.00	7.37	-0.28	1.16	6.40 ^{6,7}	
8DPNTCl	9.91	9.43	1.61	2.06	9.95	8.40	1.65	3.14	7.40 ¹	
9TCNQ	9.95	9.53	3.22	3.60	9.72	8.04	2.95	4.62	7.40 ⁸	4.20 ⁹
10MPMP	7.87	7.33	-2.22	-1.89	7.99	6.63	-2.07	-0.74	5.40 ¹⁰	0.05 ¹⁰
11NTCDA	10.65	10.30	2.25	2.55	10.45	8.97	2.06	3.48	7.97 ⁵	4.02 ⁵
12mPTCDI	8.58	8.19	2.02	2.41	8.52	7.04	1.97	3.42	6.60 ¹¹	3.95 ¹¹
13PTCDA	9.06	8.70	2.46	2.82	8.83	7.36	2.25	3.69	6.60 ¹²	3.90 ¹²
MAD					2.44	1.00	1.93	0.66		

All units are in eV.

表 S6 在 CAM-B3LYP/6-31G(*d*)水平下计算的固态和气态下各分子轨道能量($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ 和 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$)、垂直电离能(IP_V^s 和 IP_V^g)、亲和势(EA_V^s 和 EA_V^g)以及由 UPS 和 IPES 测得的实验值(IP_{UPS} 和 EA_{IPES})(其中上标 s 和 g 代表固态和气态)

Table S6 Calculated orbital energies ($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ and $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$), vertical ionization energies (IP_V^s and IP_V^g) and vertical electron affinities (EA_V^s and EA_V^g) in solid state (s) and gas phase (g) at the CAM-B3LYP/6-31G(*d*) level and the experimental IP_{UPS} and EA_{IPES} values measured by UPS and IPES.

Molecule	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$	IP_V^g	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$	EA_V^g	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$	IP_V^s	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$	EA_V^s	IP_{UPS}	EA_{IPES}
1TPD	5.91	6.17	-0.40	-0.65	6.02	5.45	-0.29	0.39	5.10 ¹	
2NPD	5.95	6.19	-0.07	-0.40	6.06	5.47	0.01	0.47	5.20 ²	1.52 ³
3YCP	6.47	6.80	-0.50	-0.87	6.54	6.01	-0.41	0.07	5.61 ²	
4Alq3	6.49	6.87	0.49	0.12	6.66	6.15	0.54	1.11	5.57 ¹	1.96 ³
5mCP	6.74	7.12	-0.44	-0.85	6.79	6.28	-0.36	0.11	5.98 ²	
6BCP	7.04	7.38	0.12	-0.22	7.19	6.51	0.24	0.90	6.30 ⁴	1.56 ⁵
7Bphen	7.24	7.62	0.30	-0.08	7.36	6.70	0.41	1.07	6.40 ^{6,7}	
8DPNTCl	8.25	8.67	2.28	1.85	8.24	7.61	2.28	2.88	7.40 ¹	
9TCNQ	8.47	8.93	3.89	3.37	8.21	7.40	3.59	4.34	7.40 ⁸	4.20 ⁹
10MPMP	6.22	6.56	-1.41	-1.80	6.31	5.84	-1.29	-0.76	5.40 ¹⁰	0.05 ¹⁰
11NTCDA	8.96	10.83	2.92	2.33	8.75	9.71	2.73	3.24	7.97 ⁵	4.02 ⁵
12mPTCDI	7.10	7.45	2.52	2.14	7.00	6.27	2.43	3.12	6.60 ¹¹	3.95 ¹¹
13PTCDA	7.57	7.95	2.96	2.55	7.31	6.59	2.73	3.40	6.60 ¹²	3.90 ¹²
MAD					0.84	0.40	1.27	0.70		

All units are in eV.

表 S7 在 LC- ω PBE/6-31G(*d*)水平下计算的固态和气态下各分子轨道能量($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ 和 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$)、垂直电离能(IP_V^s 和 IP_V^g)、亲和势(EA_V^s 和 EA_V^g)以及由 UPS 和 IPES 测得的实验值(IP_{UPS} 和 EA_{IPES})(其中上标 s 和 g 代表固态和气态)

Table S7 Calculated orbital energies ($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ and $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$), vertical ionization energies (IP_V^s and IP_V^g) and vertical electron affinities (EA_V^s and EA_V^g) in solid state (s) and gas phase (g) at the LC- ω PBE/6-31G(*d*) level and the experimental IP_{UPS} and EA_{IPES} values measured by UPS and IPES.

Molecule	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$	IP_V^g	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$	EA_V^g	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$	IP_V^s	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$	EA_V^s	IP_{UPS}	EA_{IPES}
1TPD	7.13	6.69	-1.21	-0.61	7.25	5.97	-1.08	0.49	5.10 ¹	
2NPD	7.17	6.68	-0.90	-0.65	7.29	5.96	-0.80	0.24	5.20 ²	1.52 ³
3YCP	7.70	7.35	-1.32	-1.06	7.79	6.57	-1.21	-0.10	5.61 ²	
4Alq3	7.70	7.39	-0.34	0.08	7.90	6.70	-0.28	1.08	5.57 ¹	1.96 ³
5mCP	7.99	7.66	-1.25	-1.05	8.06	6.81	-1.16	-0.07	5.98 ²	
6BCP	8.31	7.67	-0.68	-0.12	8.47	6.80	-0.53	1.04	6.30 ⁴	1.56 ⁵
7Bphen	8.52	7.93	-0.50	0.03	8.66	7.00	-0.37	1.21	6.40 ^{6,7}	
8DPNTCl	9.50	8.97	1.51	1.96	9.50	7.91	1.52	3.01	7.40 ¹	
9TCNQ	9.66	9.11	3.19	3.63	9.40	7.57	2.89	4.61	7.40 ⁸	4.20 ⁹
10MPMP	7.48	7.09	-2.34	-1.85	7.59	6.37	-2.20	-0.63	5.40 ¹⁰	0.05 ¹⁰
11NTCDA	10.20	9.80	2.13	2.45	9.99	8.46	1.94	3.37	7.97 ⁵	4.02 ⁵
12mPTCDI	8.24	7.72	1.86	2.28	8.15	6.54	1.79	3.28	6.60 ¹¹	3.95 ¹¹
13PTCDA	8.70	8.20	2.29	2.68	8.46	6.85	2.07	3.55	6.60 ¹²	3.90 ¹²
MAD					2.08	0.62	2.04	0.68		

All units are in eV.

表 S8 在 ω B97XD/6-31G(*d*)水平下计算的固态和气态下各分子轨道能量($-\varepsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\varepsilon_{\text{LUMO}}^s$ 和 $-\varepsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\varepsilon_{\text{LUMO}}^g$)、垂直电离能(IP_V^s 和 IP_V^g)、亲和势(EA_V^s 和 EA_V^g)以及由 UPS 和 IPES 测得的实验值(IP_{UPS} 和 EA_{IPES})(其中上标 s 和 g 代表固态和气态)

Table S8 Calculated orbital energies ($-\varepsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\varepsilon_{\text{LUMO}}^s$ and $-\varepsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\varepsilon_{\text{LUMO}}^g$), vertical ionization energies (IP_V^s and IP_V^g) and vertical electron affinities (EA_V^s and EA_V^g) in solid state (s) and gas phase (g) at the ω B97XD/6-31G(*d*) level and the experimental IP_{UPS} and EA_{IPES} values measured by UPS and IPES.

Molecule	$-\varepsilon_{\text{HOMO}}^g$	IP_V^g	$-\varepsilon_{\text{LUMO}}^g$	EA_V^g	$-\varepsilon_{\text{HOMO}}^s$	IP_V^s	$-\varepsilon_{\text{LUMO}}^s$	EA_V^s	IP_{UPS}	EA_{IPES}
1TPD	6.49	6.30	-0.93	-0.68	6.60	5.58	-0.81	0.39	5.10 ¹	
2NPD	6.53	6.31	-0.62	-0.57	6.65	5.60	-0.53	0.32	5.20 ²	1.52 ³
3YCP	7.06	6.92	-1.05	-0.99	7.14	6.15	-0.94	-0.04	5.61 ²	
4Alq3	7.08	6.98	-0.07	0.06	7.26	6.28	-0.01	1.07	5.57 ¹	1.96 ³
5mCP	7.33	7.25	-0.98	-0.97	7.40	6.42	-0.90	0.00	5.98 ²	
6BCP	7.64	7.42	-0.41	-0.22	7.80	6.56	-0.27	0.92	6.30 ⁴	1.56 ⁵
7Bphen	7.84	7.67	-0.23	-0.08	7.97	6.76	-0.11	1.09	6.40 ^{6,7}	
8DPNTCl	8.85	8.71	1.76	1.88	8.85	7.68	1.78	2.91	7.40 ¹	
9TCNQ	9.03	8.96	3.42	3.43	8.77	7.44	3.12	4.41	7.40 ⁸	4.20 ⁹
10MPMP	6.79	6.67	-1.98	-1.85	6.89	5.95	-1.85	-0.77	5.40 ¹⁰	0.05 ¹⁰
11NTCDA	9.57	10.94	2.41	2.37	9.37	9.82	2.22	3.28	7.97 ⁵	4.02 ⁵
12mPTCDI	7.68	7.52	2.04	2.17	7.59	6.35	1.96	3.15	6.60 ¹¹	3.95 ¹¹
13PTCDA	8.15	8.02	2.48	2.58	7.91	6.67	2.25	3.44	6.60 ¹²	3.90 ¹²
MAD					1.44	0.48	1.78	0.72		

All units are in eV.

表 S9 在 HF/6-31G(*d*)水平下计算的固态和气态下各分子轨道能量($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ 和 $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$)、垂直电离能(IP_V^s 和 IP_V^g)、亲和势(EA_V^s 和 EA_V^g)以及由 UPS 和 IPES 测得的实验值(IP_{UPS} 和 EA_{IPES})(其中上标 s 和 g 代表固态和气态)

Table S9 Calculated orbital energies ($-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$ and $-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$, $-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$), vertical ionization energies (IP_V^s and IP_V^g) and vertical electron affinities (EA_V^s and EA_V^g) in solid state (s) and gas phase (g) at the HF/6-31G(*d*) level and the experimental IP_{UPS} and EA_{IPES} values measured by UPS and IPES.

Molecule	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^g$	IP_V^g	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^g$	EA_V^g	$-\epsilon_{\text{HOMO}}^s$	IP_V^s	$-\epsilon_{\text{LUMO}}^s$	EA_V^s	IP_{UPS}	EA_{IPES}
1TPD	6.61	5.87	-2.79	-1.61	6.73	5.05	-2.66	-0.47	5.10 ¹	
2NPD	6.64	5.81	-2.47	-2.01	6.77	5.01	-2.37	-1.11	5.20 ²	1.52 ³
3YCP	7.21	6.03	-2.75	-2.09	7.30	5.25	-2.65	-1.13	5.61 ²	
4Alq3	7.24	6.81	-1.85	-1.22	7.45	6.12	-1.80	0.57	5.57 ¹	1.96 ³
5mCP	7.48	6.32	-2.74	-2.10	7.55	5.48	-2.65	-1.12	5.98 ²	
6BCP	7.56	6.31	-2.22	-1.08	7.73	5.40	-2.05	0.10	6.30 ⁴	1.56 ⁵
7Bphen	7.76	6.49	-2.10	-0.94	7.91	5.53	-1.97	0.27	6.40 ^{6,7}	
8DPNTCl	9.11	7.95	0.29	1.13	9.09	6.86	0.25	2.14	7.40 ¹	
9TCNQ	9.36	7.41	1.98	2.95	9.09	5.82	1.64	3.87	7.40 ⁸	4.20 ⁹
10MPMP	7.23	6.33	-3.82	-2.80	7.33	5.60	-3.69	-1.57	5.40 ¹⁰	0.05 ¹⁰
11NTCDA	9.86	8.75	0.92	1.65	9.60	7.39	0.68	2.51	7.97 ⁵	4.02 ⁵
12mPTCDI	7.66	6.00	0.68	1.48	7.53	4.74	0.56	2.42	6.60 ¹¹	3.95 ¹¹
13PTCDA	8.15	6.41	1.13	1.92	7.86	4.99	0.84	2.70	6.60 ¹²	3.90 ¹²
MAD					1.57	0.75	3.42	1.46		

All units are in eV.

References

- (1) Sugiyama, K.; Yoshimura, D.; Miyamae, T.; Miyazaki, T. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 4928. doi: 10.1063/1.367309
- (2) Dandrade, B.; Datta, S.; Forrest, S.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 11. doi: 10.1016/j.orgel.2005.01.002
- (3) Hill, I. G.; Kahn, A.; Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Brédas, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 444. doi: 10.1016/s0009-2614(99)01384-6
- (4) Tang, J. X.; Zhou, Y. C.; Liu, Z. T.; Lee, C. S.; Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 043512. doi: 10.1063/1.2966155
- (5) Chan, C. K.; Kim, E. G.; Brédas, J. L.; Kahn, A. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 831. doi: 10.1002/adfm.200500402
- (6) Chan, M. Y.; Lai, S. L.; Lau, K. M.; Lee, C. S.; Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 163515. doi: 10.1063/1.2362974
- (7) Pfeiffer, M.; Forrest, S. R.; Leo, K.; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1633. doi: 10.1002/1521-4095(20021118)14:22<1633::AID-ADMA1633>3.0.CO;2-#
- (8) Sato, N.; Seki, K.; Inokuchi, H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* **1981**, *77*, 1621. doi: 10.1039/f29817701621
- (9) Kanai, K.; Akaike, K.; Koyasu, K.; Sakai, K.; Nishi, T.; Kamizuru, Y.; Nishi, T.; Ouchi, Y.; Seki, K. *Appl. Phys. A* **2008**, *95*, 309. doi: 10.1007/s00339-008-5021-1
- (10) Wang, Y.; Gao, W.; Braun, S.; Salaneck, W. R.; Amy, F.; Chan, C.; Kahn, A. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 193501. doi: 10.1063/1.2117623
- (11) Zahn, D. R. T.; Gavrilă, G. N.; Gorgoi, M. *Chem. Phys.* **2006**, *325*, 99. doi: 10.1016/j.chemphys.2006.02.003
- (12) Schwenn, P. E.; Burn, P. L.; Powell, B. J. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 394. doi: 10.1016/j.orgel.2010.11.025