

给受体共聚物链上与链间极化子的光谱特性

江昱倩^a 徐海华^b 赵妮^b 彭谦^c 帅志刚^{*,a}

(^a清华大学化学系 有机光电子与分子工程重点实验室 北京 100084)

(^b香港中文大学电子工程系 香港)

(^c中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 中国科学院有机固体院重点实验室 北京 100190)

摘要 给受体共聚物具有重要的光伏效应, 载流子在其中的传输机理一直备受关注. 近来聚(吡咯并吡咯二酮-噻吩[3,2-*b*]并噻吩联二噻吩)[poly(DPP-DTT)]在其场效应晶体管器件中表现出高达 $10.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的空穴迁移率, 有实验表明链上的极化子传输是主要途径, 但也有光谱数据表明链上与链间极化子共存. 单链或链间传输机制是目前大家关注的问题. 本工作从计算化学的角度给出单链与双链极化子的光谱特征, 为澄清载流子传输的机制提供依据. 首先采用长程密度泛函理论计算不同结构的寡聚链的吸收光谱, 通过与实验比较, 找到能合理描述 poly(DPP-DTT)单链中空穴/电子极化子及激子的有效模型. 然后, 通过格点能修正的方法, 计算不同堆积情况下链间的电荷转移积分, 阐述 poly(DPP-DTT)链间不同堆积方式对极化子离域性的影响. 转移积分大的空穴/电子双链极化子的理论吸收光谱与实验吻合. 计算结果表明, 在 poly(DPP-DTT)中同时存在一维极化子和不同堆积结构的二维极化子, 同时也说明载流子的一维和二维传输是同时进行的, 而不同堆积结构会影响载流子链间的传输特性.

关键词 给受体共聚物; 极化子; 电荷传输; 吸收光谱计算

Spectral Signature of Intrachain and Interchain Polarons in Donor-Acceptor Copolymers

Jiang, Yuqian^a Xu, Haihua^b Zhao, Ni^b Peng, Qian^c Shuai, Zhigang^{*,a}

(^a Key Laboratory of Organic OptoElectronics and Molecular Engineering, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(^b Department of Electronic Engineering, The Chinese University of Hong Kong, New Territories, Hongkong)

(^c Key Laboratory of Organic Solids, Beijing National Laboratory for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract The charge transport mechanism in donor-acceptor conjugated copolymers has attracted significant attention in last few years due to the remarkable photovoltaic effects. Different from homopolymers, the donor-acceptor interaction makes the localization of electrons in copolymers more complicated. Polaron is the elementary excitation in polymer for charge transport, which can be detected by optical spectrum. Recently, poly(*N*-alkyl diketopyrrolo-pyrrole dithienyl-thieno-[3,2-*b*]-thiophene) [poly(DPP-DTT)] has shown great performance in organic field effect transistor, of which the hole mobility reached $10.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. There existed experimental evidence that the charge transport occurs in a single chain in some copolymer systems, while the optical spectra of poly(DPP-DTT) film indicated the existences of intrachain polaron and interchain polaron. We present here computational study on the optical signatures of the intrachain and interchain polarons, shedding light in clarifying the transport mechanism in poly(DPP-DTT). Based on four possible intermolecular stacking models, we used the long-range corrected density functional theory to calculate the absorption spectra. DTT-DPP-DTT was identified as the appropriate model to describe the single-chain hole and electron polarons as well as exciton in poly(DPP-DTT). We then built up four two-chain models with two DTT-DPP-DTT in different packing modes and applied the site-energy corrected method to compute the charge transfer integral between two-chains to identify the packing structure for generating interchain polarons. It was found that when DPP in one chain is in face to DPP or thieno-[3,2-*b*]-thiophene unit in another chain, both hole and electron interchain polaron can be generated due to the large intermolecular electron integral. The theoretical absorptions of interchain polaron are in good agreement with experiment. Therefore, the theoretical results prove the coexistence of 1D polaron and 2D polarons with different packing structures, and demonstrate that 1D and 2D charge transports are proceeding simultaneously in poly(DPP-DTT), while the interchain transport is largely affected by the packing structure.

Keywords donor-acceptor copolymer; polaron; charge transport; absorption spectrum computation

* E-mail: zgshuai@tsinghua.edu.cn

Received December 31, 2013; published January 20, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21290191, 91333202).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21290191, 91333202)资助.

1 引言

近几年来, 基于半导体聚合物的有机场效应晶体管 (OFET) 因其成本低廉、性能可控等特点, 引起人们广泛的研究^[1~12]. 而给受体共聚物作为聚合物中性能较特殊的一类, 其载流子的传输机理也一直备受关注^[13~18]. 不同于均聚物, 如聚噻吩(P3HT)仅在高度规整的条件下才具有较高的迁移率^[19], 给受体共聚物在不具备长程有序的结构下仍可能具有高迁移率. Donley 等^[13]认为给受体共聚物的高迁移率是由链间传输导致. 而 Zhang 和 Bronstein 等^[16]提出准一维传输模型, 认为这类共聚物单链骨架的刚性很强, 载流子可以通过单链很快地传输, 而链间的电荷跳跃只是偶尔发生.

以吡咯并吡咯二酮(DPP)做为电子受体的给受体共聚物一般具有较高的迁移率^[1~5]. 其中, 聚(吡咯并吡咯二酮-噻吩[3,2-*b*]并噻吩联二噻吩)[poly(DPP-DTT)], 见图 1)在 OFET 器件中的空穴迁移率最高可达 $10.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 而电子迁移率也大于 $0.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[4]. 同时, 实验还发现 poly(DPP-DTT)主链的平面性好, 双链间以面对面形式紧密堆叠, 面间垂直距离仅为 $3.43 \text{ \AA}$, 明显小于其他共轭聚合物. 为了进一步探索材料中载流子迁移特性与聚合物结构之间的关系, Zhao 等^[20]结合电荷调制光谱(CMS)、光致吸收光谱(PIA)和化学掺杂光谱(CDS)等来探测聚合物中电子和空穴极化子的光吸收性质. 实验表明, 向 poly(DPP-DTT)薄膜中注入电子或空穴时, 不仅观测到单链极化子的光吸收, 还检测到其它极化子的光吸收, 初步推测是由二维极化子引起的. 这一光谱特性对于理解共聚物中空穴/电子极化子的形态及载流子扩散方式十分重要.

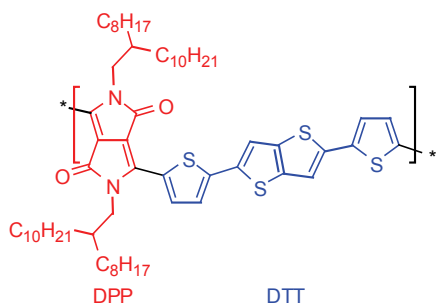


图 1 Poly(DPP-DTT)分子结构

Figure 1 The structure of DPP-DTT copolymer

到目前为止, 已有多项工作从理论或实验的角度研究聚合物分子中极化子的光谱特性^[21~26], 但是对二维极化子的研究却不多. Beljonne 等^[24]从理论计算的角度, 结合半经验量化方法和多组态相互作用研究均聚物聚苯乙烯(PPV)中的极化子吸收光谱, 详细计算了 PPV 体系中单链和双链极化子的吸收光谱. 该理论工作为研究聚合物体系中极化子特性提供了重要的理论依据. 可是对于给受体共聚物体系, 该理论不能完全适用. 首先,

对于 PPV, P3HT 等均聚物, 电子一般离域在 $6\sim 10$ 个重复单元上, 因此在计算时通常简单地选取包含一定数量的重复单元的寡聚分子代替聚合物进行理论研究^[21~31]. 但是对于给受体共聚物, 较强的给体-受体(D-A)相互作用使电子局域形式不如均聚物简单, 因此, 找到电子局域的有效共轭链片段是理论研究的关键^[32]. 其次, 量化计算 D-A 作用较强的体系时, 需要考虑电子相关效应, 选择长程校正 DFT 泛函, 如 CAM-B3LYP, ω B97X, LC- ω PBE 等^[33~35], 或者更精确的从头算方法, 如 CASSCF, CASPT2 等等^[36,37], 仅用 B3LYP 泛函无法准确描述长程电子相互作用. 另外, 在考虑链间相互作用时, 不能只计算一种面对面的结构. 对于均聚物, 链间相互作用主要由 π - π 相互作用引起, 单元的重复性令链间的错位对极化子分布不会引起明显改变. 可是对于给受体共聚物, 链间相互作用还会受到链间 D-A 相互作用影响, 而链间的错位会明显改变 D 和 A 的相对位置, 从而令电荷排布发生改变, 相应的性质也随之改变.

因此, 本文希望从理论的角度, 探讨共聚物中极化子可能存在的形态及传输机制. 本工作将主要从以下几个方面进行: (1)采用长程修正的密度泛函理论计算不同结构的寡聚链的吸收光谱, 根据实验光谱, 找到能合理描述 poly(DPP-DTT)单链中激子、空穴极化子和电子极化子的有效共轭单元, 以帮助人们从微观结构上进一步了解载流子的传输行为; (2)通过格点能修正的方法计算不同堆积情况下链间的电荷转移积分, 说明固相 poly(DPP-DTT)中极化子的离域性; (3)对于链间耦合较大的双链结构, 计算它们的空穴/电子双链极化子的吸收光谱, 验证其存在性, 进一步考察不同堆积结构对二维极化子的形成和载流子链间传输性能的影响.

2 结果与讨论

2.1 单链极化子

在计算聚合物电子结构及其相关性质时, 人们通常选取一个足够长的寡聚链来替代聚合物做相关性计算, 但是计算量相比普通有机分子会大很多, 特别是给受体共聚物体系. 而已有计算结果表明, 即使选取更长的寡聚链做计算, 电荷也主要分布在链中间的几个单元, 而链端基本没有电荷分布^[21,23]. 因此, 相比于直接计算寡聚长链的性质, 我们更应该找到电荷局域的形态及对应的有效共轭结构, 这样一方面能大大减少计算量, 另一面可以更深入地了解共聚物中载流子的传输机制.

因此, 我们根据 DPP 单元和 DTT 单元的数目和位置, 选取了 4 种寡聚链结构来模拟聚合物单链的性质, 它们分别是 DPP-DTT, DPP-DTT-DPP, DTT-DPP-DTT 和 DPP-DTT-DPP-DTT. 通过计算 0 价、+1 价和 -1 价态下四种分子的垂直激发能, 我们分别得到了四种寡聚

链的激子、空穴极化子和电子极化子的吸收谱(见图 2)。图 2 中也同时给出了未掺杂和用 FeCl_3 氧化剂掺杂的 $\text{poly}(\text{DPP-DTT})$ 溶液的实验 CDS 吸收光谱^[20]进行对比, 它们分别对应 $\text{poly}(\text{DPP-DTT})$ 中性单链和带正电单链的吸收峰。

实验测得 $\text{poly}(\text{DPP-DTT})$ 中性单链吸收峰只有一个, 能量约为 1.6 eV, 经掺杂得到带正电单链的吸收峰有两个, 能量分别约为 0.4 eV 和 1.0 eV^[20]。由理论光谱可以看出, 中性分子的吸收峰能量大小为: $\text{DPP-DTT} > \text{DPP-DTT-DPP} > \text{DTT-DPP-DTT} \approx \text{DPP-DTT-DPP-DTT}$ 。这说明 DTT-DPP-DTT 和 DPP-DTT-DPP-DTT 分子中电子离域性更好, 而它们的结果也更接近实验的吸收峰值。由理论计算的结果可以看出只有 DTT-DPP-DTT 的吸收峰数目和峰之间的相对位移与实验吻合。其中性分子吸收峰有一个, 能量为 2.12 eV, 空穴单链极化子吸收峰有两个, 能量分别为 0.90, 1.36 eV, 该计算结果整体较实验值蓝移约 0.6 eV, 这主要由方法的系统误差导致。另外, 计算发现 DTT-DPP-DTT 电子单链极化子的吸收峰也有两个, 与空穴单链极化子的谱型和位置均相似, 这与之前的计算结果类似^[21,22]。此外, Reynolds 等^[32]针对以 2,1,3-苯并噻二唑为受体分子、噻吩和二氧噻吩衍生物为给体分子形成的共聚物分子的吸收光谱特性提出几种机理, 其中一种认为共聚物中长波长的吸收对应 D-D-A-D-D 对称共轭结构的电子激发, D 为一个噻吩或二氧噻吩单元。而在 $\text{poly}(\text{DPP-DTT})$ 的给体部分 DTT 中包含两个噻吩单元和一个联二噻吩单元。对于不同给受体共聚物体系, 电子离域的范围由 D 单元的给电子能力和 A 单元的受电子能力共同决定。为判断 DTT-DPP-DTT 作为 $\text{poly}(\text{DPP-DTT})$ 单链模型的合理性, 我们还计算了两边各包含一个噻吩和一个联二噻吩的形如 D-D-A-D-D 的寡聚链在不同带电态下的吸收(见支持信息文件表 S1)。计算结果表明, 该寡聚链的中性态及带电态的吸收和 DTT-DPP-DTT 的类似, 但是吸收峰位置较 DTT-DPP-DTT 的整体蓝移 0.1~0.2 eV, 说明在 $\text{poly}(\text{DPP-DTT})$ 体系中 DTT 上所有单元都参与了电子离域的过程。因此, DTT-DPP-DTT 可以更有效地表示 $\text{poly}(\text{DPP-DTT})$ 单链上的空穴/电子极化子和激子的结构。

为进一步研究空穴/电子单链极化子的吸收光谱与电子结构的关系, 我们画出 DTT-DPP-DTT 在 0 价, +1 价和 -1 价态下的吸收对应的主要电子跃迁组态, 如图 3 所示。由图 3 可以发现, 中性单链的吸收对应着典型的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 轨道的带间跃迁。当分子注入一个空穴或电子后, 分子构型发生重整, 同时电荷也重新分布, 导致分子轨道能级发生明显改变, 从而使 π 到 π^* 的带隙减小, 吸收发生红移。带正电单链极化子的 $\text{HOMO}(\alpha) \rightarrow \text{LUMO}(\alpha)$ 的跃迁和带负电单链极化子的 $\text{HOMO}(\beta) \rightarrow \text{LUMO}(\beta)$ 跃

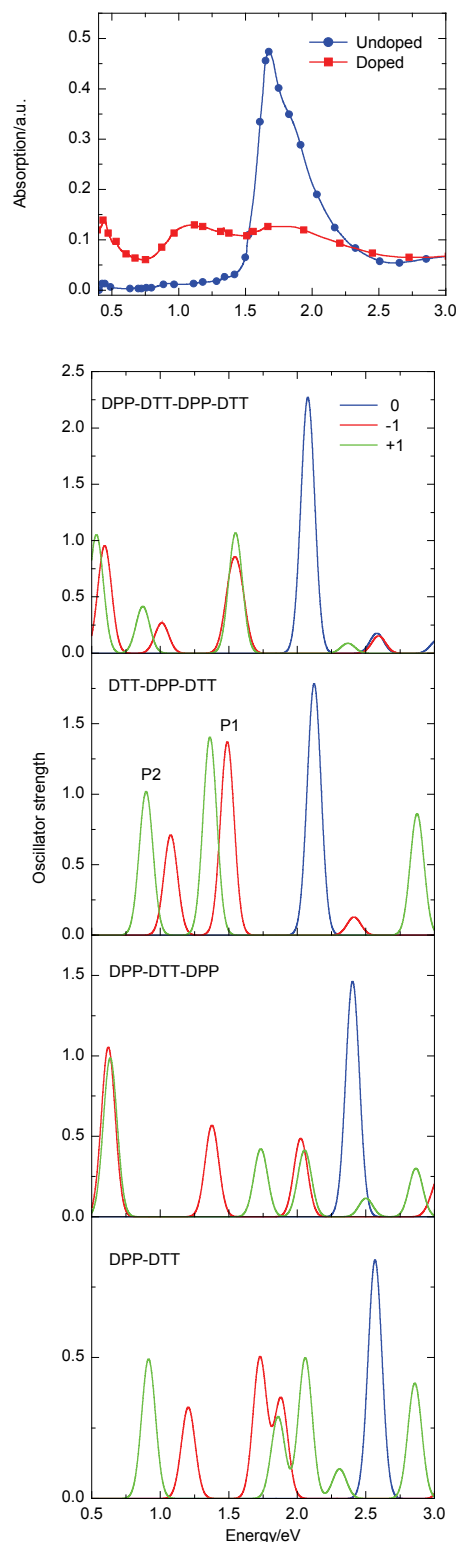


图 2 Poly(DPP-DTT)在溶液中未掺杂和 FeCl_3 掺杂的 CDS 光谱以及四种聚合物分子片段 DPP-DTT, DPP-DTT-DPP, DTT-DPP-DTT, DTT-DPP-DTT-DPP 在 0 价, +1 价和 -1 价态下的理论吸收光谱
Figure 2 The experimental CDS spectra of undoped and FeCl_3 doped $\text{poly}(\text{DPP-DTT})$ in solution and theoretical absorption spectra for DPP-DTT, DPP-DTT-DPP, DTT-DPP-DTT and DTT-DPP-DTT-DPP at 0, +1 and -1 charge states respectively

迁即对应着 π - π^* 轨道的带间跃迁, 所表现出来的吸收峰为 P_1 峰(见图 2). 另一方面, 注入电子或空穴会使分子产生新的带内跃迁, 即 +1 价分子的 $\text{HOMO}-1(\beta) \rightarrow \text{HOMO}(\beta)$ 和 -1 价分子的 $\text{LUMO}(\alpha) \rightarrow \text{LUMO}+1(\alpha)$ 跃迁, 所表现出来的吸收峰为 P_2 峰(见图 2). 而它们分别对应 $\pi \rightarrow \pi$ 和 $\pi^* \rightarrow \pi^*$ 的跃迁. 该计算结果与已报道的选用较长寡聚链研究共聚物单链极化子的结果一致^[21]. 因此, 我们认为 poly(DPP-DTT) 单链上的电子主要局域在 DTT-DPP-DTT 这样的给受体对称分布单元上, 且为 D-A-D 的形式. 而这一结果侧面说明了 poly(DPP-DTT) 更倾向于空穴传输.

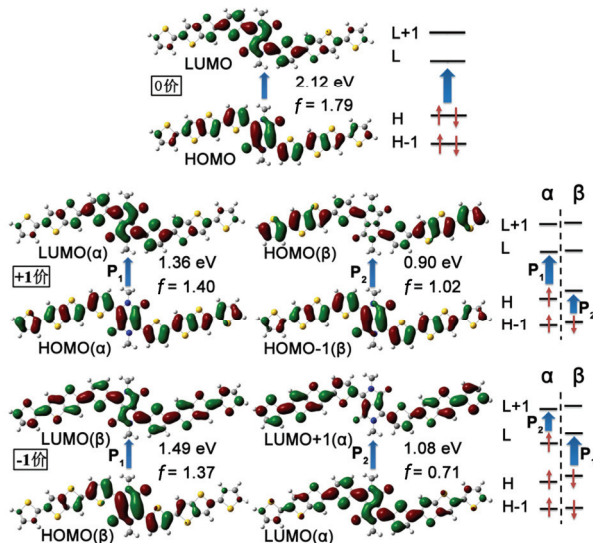


图 3 0 价、+1 价和 -1 价态 DTT-DPP-DTT 的吸收对应的主要跃迁组态

Figure 3 The main configuration of absorption transitions for DTT-DPP-DTT at 0, +1, and -1 charge states respectively

2.2 链间相互作用

为了考察链间载流子传输的性质, 我们以 DTT-DPP-DTT 为载流子在单链上分布的单元, 结合实验上测量的 poly(DPP-DTT) 的结构信息^[4], 搭建出 4 种不同构型的平行双分子链, 分子间垂直距离均为 3.43 Å, 如图 4. 它们代表双链间沿主链方向交错形成的几种典型结构: 从 **D1** 到 **D4**, 上层分子相对于下层分子逐渐向 y 轴正方向移动, 下层分子的 DPP 依次与上层分子的 DPP 与 DPP 近邻的第一个噻吩环、与联二噻吩环、和与链端的噻吩环相对.

我们首先用能级劈裂的方法考察 4 个双链体系的链间相互作用. 我们知道, 两分子间 π - π 相互作用较强时, 分子轨道能级尤其是前线轨道能级会发生明显改变, 相同或相近的两个分子轨道会劈裂成不同的两个分子轨道. 而 HOMO 和 LUMO 的劈裂能量大小分别近似等于两分子间的空穴和电子的转移积分的两倍^[38,39]. 因此, 我们画出 4 种双分子链在不同态下的分子轨道能级图

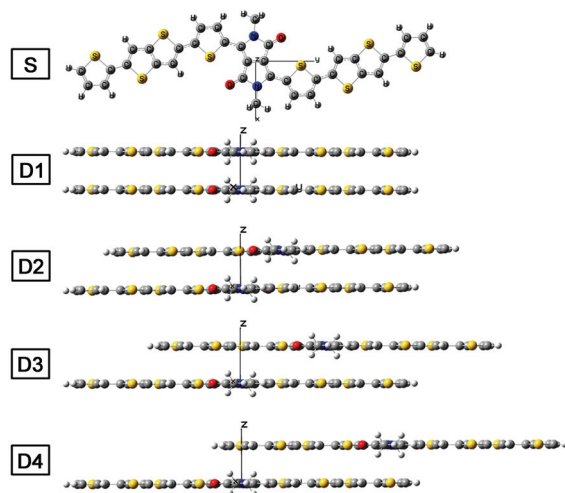


图 4 DTT-DPP-DTT 单链(S)和 4 种不同构型的双链(D1, D2, D3 和 D4)的分子结构

Figure 4 The structures of DTT-DPP-DTT single chain (S) and four different two-chains (D1, D2, D3 and D4)

(图 5). 两个分子通过相互作用使原分子轨道劈裂产生新分子轨道的原理示意图如图 5d. 结合图 5d 的轨道劈裂原理图, 可以看出空穴双链极化子中由单分子的 HOMO 轨道劈裂成的两个新轨道的能级差大小依次为: **D1** > **D3** > **D2** > **D4** (图 5b), 而电子双链极化子中由单分子 LUMO 劈裂成的两个新轨道的能级差大小依次为: **D1** > **D2** > **D3** > **D4** (图 5c). 另外, 对比图 5a, 我们发现注入空穴或者电子会明显增加 HOMO 或者 LUMO 的劈裂能, 使链间相互作用增强, 因此注入空穴或电子更有利于电荷离域于链间, 形成双链极化子.

我们进一步通过格点能修正法^[40]计算出不同堆积结构下链间的电荷转移积分, 见表 1. 计算结果表明, 无论是电子转移还是空穴转移, 当两条链以 DPP 完全相对的方式堆积时, 其链间耦合最大. 四种双链的空穴转移积分大小依次为: **D1** > **D3** > **D2** > **D4**, 而电子转移积分大小依次为: **D1** > **D2** > **D3** > **D4**. 该计算结果与能级劈裂的结果相吻合. 由绝热势能面方法计算得到 DTT-DPP-DTT 的空穴重整能为 238 meV, 说明 **D1** 和 **D3** 中的空穴已完全离域至两条链上, 不能用跳跃模型来解释了; 而 **D2** 和 **D4** 虽然仍有明显的电荷转移, 但是空穴可能以跳跃的形式在链间传输. 由绝热势能面方法计算得到 DTT-DPP-DTT 的电子重整能仅为 132 meV, 这说明只有当双链堆积方式为 **D4** 时, 电子可能以跳跃的形式在链间传输, 以其它方式堆积时, 电子都会离域在链间, 形成二维极化子.

2.3 双链极化子吸收光谱

为进一步验证二维极化子的存在, 我们计算了双链分子的吸收光谱, 见图 6. 图 6 中同时给出了单链极化子和激子的理论吸收峰, 并画出实验吸收光谱进行对

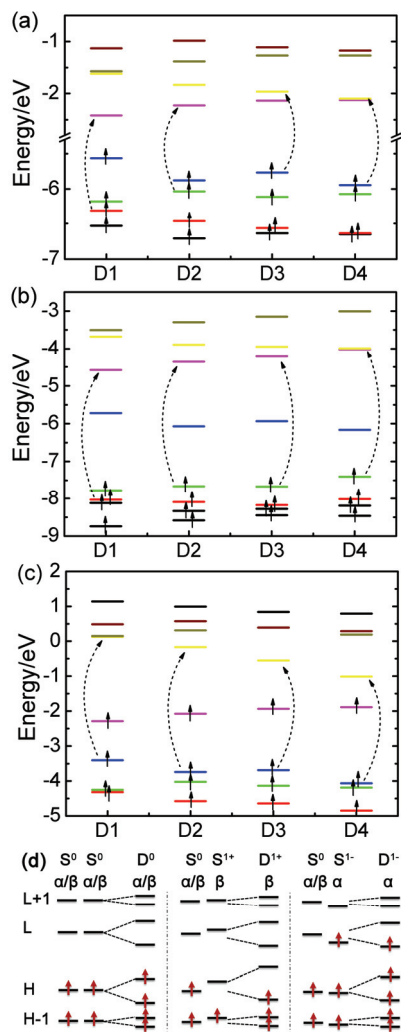


图 5 4 个双分子对在不同价态下的轨道能级图(a) 0 价态的分子轨道能级图; (b) +1 价态的 β 分子轨道能级图; (c) -1 价态的 α 分子轨道能级图, 虚线箭头表示强度最高的吸收峰对应的主要电子跃迁, 蓝色和绿色表示两个分子的 HOMO 轨道劈裂得到的两个轨道能级, 粉色和黄色表示两个分子的 LUMO 轨道劈裂得到的两个轨道能级; (d) 3 种价态下由分子间相互作用导致原分子轨道劈裂生成新轨道的原理示意图

Figure 5 The energy diagrams of molecular orbitals (MO) for the four two-chains (D1, D2, D3 and D4) at (a) 0 charge state, (b) +1 charge state for β electrons only, (c) -1 charge state for α electrons only. The dashed arrow represents the main transition contributed to absorption with highest intensity in each dimer at each state. For all dimers, the two splitted MOs from HOMO of single molecule are labeled in blue and green separately, while the two splitted MOs from LUMO of single molecule are labeled in magenta and yellow separately. (d) The schematic representations of energy diagrams for MOs of two single molecules splitting into new MOs after intermolecular interaction

表 1 4 种双链(D1, D2, D3 和 D4)的空穴和电子的转移积分.

Table 1 The hole and electron transfer integrals for the four two chains (D1, D2, D3 and D4)

I/meV	D1	D2	D3	D4
Hole	300	68	124	41
Electron	323	155	79	10

比. 首先, 我们观察理论计算的双链激子吸收光谱, 发现从 D1 到 D4 峰发生红移, D4 与 D1 的吸收峰相差约为 0.2 eV, 而单链激子的吸收峰位于它们的中间, 因此中性 poly(DPP-DTT) 主要有两个相距约 0.2 eV 的吸收峰, 与实验很好得吻合. 注入空穴后, D1 和 D3 的空穴转移积分较大, 与其电荷重整能相当, 使空穴不再局域于单链, 而是离域在链间, 形成双链极化子. 因此我们计算了 D1 和 D3 的吸收光谱, 发现两者的理论吸收峰基本重叠, 表现为一个吸收峰, 与实验一致. 而该吸收峰相对于中性双链吸收峰发生约 0.1~0.2 eV 的红移, 相对于

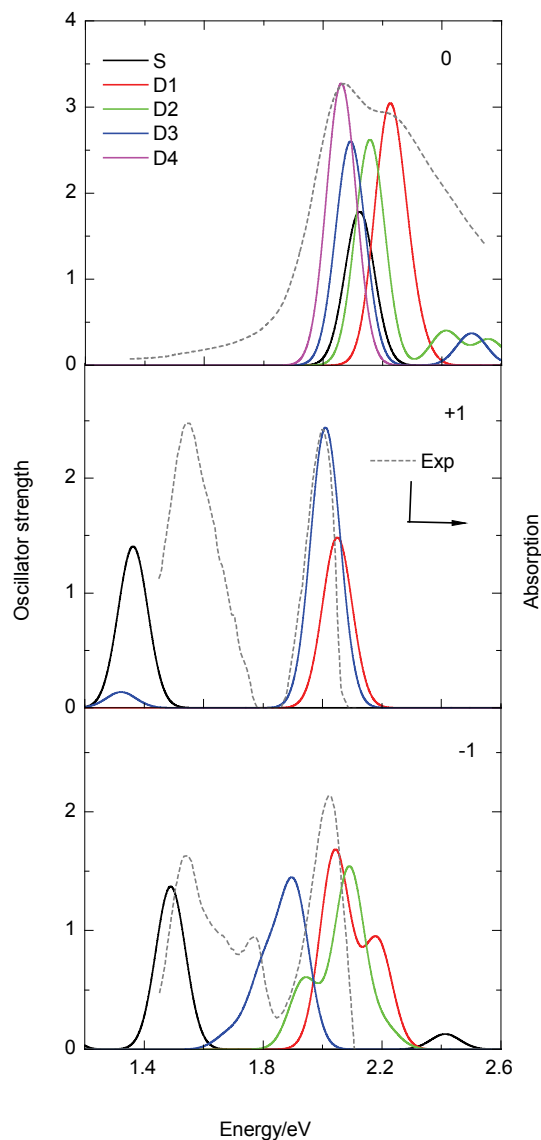


图 6 DTT-DPP-DTT 单链(S)和四种双链(D1, D2, D3, 和 D4)在 0, +1, -1 价态下的理论吸收光谱. 归一化的实验吸收光谱也在图中用虚线画出. 为方便对比, 中性聚合物实验吸收谱整体蓝移 0.55 eV, 带正电和带负电聚合物的实验吸收谱整体蓝移 0.65 eV

Figure 6 The theoretical absorption spectra of DTT-DPP-DTT single chain (S) and four different two-chains (D1, D2, D3 and D4) at 0, +1, -1 charge states. Normalized experimental absorptions are also presented. For comparison, they are blue-shifted 0.55 eV for absorption of 0 state and 0.65 eV for absorptions of +1 and -1 charge states

空穴单链极化子的吸收峰蓝移约 0.6 eV, 实验测得的两个位移分别约 0.1~0.3 eV 和 0.5 eV, 因此理论计算结果与实验结果吻合. 注入电子后, **D1**, **D2** 和 **D3** 电子转移积分较大, 使电荷离域在链间, 形成双链极化子. 三者的理论吸收光谱主要表现为两个吸收峰, 能量高的由链间相对位移较小的 **D1** 和 **D2** 贡献, 能量低的由链间相对位移较大的 **D3** 贡献, 两个吸收峰位移约 0.2 eV, 而实验上正好也测出两个相邻约 0.2 eV 的吸收峰. 另外电子单链极化子相对于 **D1** 红移约 0.6 eV, 与实验值(约为 0.5 eV)吻合. 因此, 我们认为, 在注入载流子时, poly(DPP-DTT)固相中同时存在单链极化子和不同堆积结构的双链极化子, 而载流子的传输不仅在一维链上发生, 更会在链间发生.

3 结论

本文通过量化计算的方法, 研究了共聚物 poly(DPP-DTT)中极化子可能存在的形态及载流子传输机制. 我们首先选择 4 种寡聚链结构计算它们中性态和带电态的吸收光谱, 通过对比实验结果, 我们发现 DTT-DPP-DTT 这样一种 D-A-D 排布的寡聚链单元可以作为 poly(DPP-DTT)的有效共轭结构, 来合理地描述其单链激子、空穴极化子和电子极化子的光谱性质. 因此, 我们也可以认为, 当注入电荷时, 单链上的载流子主要是在 DTT-DPP-DTT 这样的有效共轭单元间传输的. 为考察 poly(DPP-DTT)固相中链间的相互作用, 我们计算了 4 种可能存在的较为典型的双链堆积结构对应的链间电子和空穴的转移积分. 计算结果表明, 当注入空穴时, 四种堆积方式的双链间都有明显的电子耦合, 但是 **D1** 和 **D3** 转移积分太大, 会形成双链极化子, 而 **D2** 和 **D4** 链间电荷离域性相比之下不太显著, 载流子可能以跳跃的模式在链间传输; 当注入电子时, **D4** 链间转移积分很小, 载流子跃迁的几率较小, 而 **D1**, **D2** 和 **D3** 链间转移积分很大, 载流子不太可能发生链间跳跃, 反而会形成双链极化子. 而双链激子和双链极化子的理论吸收光谱与实验吸收光谱吻合得很好, 也进一步说明了二维极化子的存在. 考虑到实际情况下, **D2** 和 **D4** 堆积模式应该是并存关系. 因此, 当注入电子时, poly(DPP-DTT)在固相中无论以哪种堆积方式存在, 电荷都会明显离域在链间, 形成二维极化子, 电子在链间的传输机制也会脱离跳跃模型. 当注入空穴时, 如果 poly(DPP-DTT)主要以面对面的堆积方式(**D1**)或者 DPP 与联二噻吩环相对的堆积方式(**D3**)存在时, 电荷也会明显离域在链间, 形成二维极化子, 因此, 空穴在链间的传输机制也无法用跳跃模型描述; 如果 poly(DPP-DTT)主要以 DPP 与近邻 DPP 的噻吩环相对的堆积结构(**D2** 和 **D4**)存在时, 电荷离域性变弱, 空穴有可能仍以跳跃的形式在链间传输.

4 实验部分

对于 poly(DPP-DTT)的 4 种可能的有效共轭结构单链, 采用 B3LYP 泛函^[41,42]和 6-31+G(d)基组分别优化它们 0 价、-1 价和 +1 价态的基态分子构型. 为减小计算量, 我们将不影响电子结构计算的烷基侧链用甲基代替. 考虑到固相 poly(DPP-DTT)中单链具有很好的平面性, 我们对所有构型限制 Cs 对称性进行基态优化. 基于优化好的结构, 我们采用长程泛函 CAM-B3LYP^[43]和 6-31+G(d)基组, 结合线性含时密度泛函方法(LRTD)分别计算它们最低的 20 个垂直激发能, 并加 50 meV 的高斯展宽模拟吸收光谱. 对于 4 种不同堆积结构的双链分子采用 PW91PW91^[44]/6-31G(d)来计算分子间电荷转移积分. 0 价、-1 价和 +1 价双链的电子结构和垂直激发能也采用 CAM-B3LYP/6-31+G(d)方法分别进行计算, 并加 50 meV 的展宽模拟吸收光谱. 所有量化计算均由 Gaussian09 程序包^[45]完成.

References

- [1] Kim, J. H.; Lee, D. H.; Yang, D. S.; Heo, D. U.; Kim, K. H.; Shin, J.; Kim, H. J.; Baek, K. Y.; Lee, K.; Baik, H.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4102.
- [2] Chen, Z.; Lee, M. J.; Shahid Ashraf, R.; Gu, Y.; Albert-Seifried, S.; Meedom Nielsen, M.; Schroeder, B.; Anthopoulos, T. D.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 647.
- [3] Nielsen, C. B.; Turbiez, M.; McCulloch, I. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1859.
- [4] Li, J.; Zhao, Y.; Tan, H. S.; Guo, Y.; Di, C. A.; Yu, G.; Liu, Y.; Lin, M.; Lim, S. H.; Zhou, Y.; Su, H.; Ong, B. S. *Sci. Rep.* **2012**, *2*, 754.
- [5] Kang, I.; Yun, H. J.; Chung, D. S.; Kwon, S. K.; Kim, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14896.
- [6] Asadi, K.; Kronemeijer, A. J.; Cramer, T.; Jan Anton Koster, L.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1710.
- [7] Park, J. H.; Jung, E. H.; Jung, J. W.; Jo, W. H. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2583.
- [8] Zhao, X. G.; Zhan, X. W. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3728.
- [9] Tsao, H. N.; Cho, D. M.; Park, I.; Hansen, M. R.; Mavrinskiy, A.; Yoon, D. Y.; Graf, R.; Pisula, W.; Spiess, H. W.; Mullen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2605.
- [10] Li, Y.; Sonar, P.; Singh, S. P.; Soh, M. S.; van Meurs, M.; Tan, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2198.
- [11] Li, R.; Li, H.; Zhou, X.; Hu, W. *Prog. Chem.* **2007**, *19*, 325. (李荣金, 李洪祥, 周欣然, 胡文平, 化学进展, **2007**, *19*, 325.)
- [12] Jiang, X.; Zhang, Y.; Li, X.; Sun, P. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 2655. (蒋晓青, 张艳, 李鑫, 孙培培, 化学学报, **2009**, *67*, 2655.)
- [13] Donley, C. L.; Zaumseil, J.; Andreasen, J. W.; Nielsen, M. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H.; Kim, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12890.
- [14] Van Vooren, A.; Kim, J.-S.; Cornil, J. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 989.
- [15] Lee, J.; Han, A. R.; Yu, H.; Shin, T. J.; Yang, C.; Oh, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9540.
- [16] Zhang, X.; Bronstein, H.; Kronemeijer, A. J.; Smith, J.; Kim, Y.; Kline, R. J.; Richter, L. J.; Anthopoulos, T. D.; Sirringhaus, H.; Song, K. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2238.
- [17] Khatib, O.; Yuen, J. D.; Wilson, J.; Kumar, R.; Di Ventra, M.; Heeger, A. J.; Basov, D. N. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 195109.
- [18] Wetzelaer, G.-J. A. H.; Kuik, M.; Olivier, Y.; Lemaire, V.; Cornil, J.; Fabiano, S.; Loi, M. A.; Blom, P. W. M. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 165203.
- [19] Sirringhaus, H.; Brown, P.; Friend, R.; Nielsen, M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B.; Spiering, A.; Janssen, R. A.; Meijer, E.; Herwig, P. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- [20] Xu, H.; Jiang, Y.; Li, J.; Ong, B. S.; Shuai, Z.; Xu, J. B.; Zhao, N. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6835.
- [21] Wiebeler, C.; Tautz, R.; Feldmann, J.; von Hauff, E.; Da Como, E.;

- Schumacher, S. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *117*, 4454.
- [22] Tautz, R.; Da Como, E.; Limmer, T.; Feldmann, J.; Egelhaaf, H.-J.; von Hauff, E.; Lemaire, V.; Beljonne, D.; Yilmaz, S.; Dumsch, I.; Allard, S.; Scherf, U. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 970.
- [23] Tautz, R.; Da Como, E.; Wiebeler, C.; Soavi, G.; Dumsch, I.; Fröhlich, N.; Grancini, G.; Allard, S.; Scherf, U.; Cerullo, G.; Schumacher, S.; Feldmann, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4282.
- [24] Beljonne, D.; Cornil, J.; Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Shkunov, M.; Friend, R. H.; Brédas, J. L. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 229.
- [25] Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16866.
- [26] Lee, J.; Lee, B.-L.; Kim, J. H.; Lee, S.; Im, S. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 045206.
- [27] Bijleveld, J. C.; Gevaerts, V. S.; Di Nuzzo, D.; Turbiez, M.; Mathijssen, S. G. J.; de Leeuw, D. M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E242.
- [28] Grozema, F. C.; van Duijnen, P. T.; Siebbeles, L. D. A.; Goossens, A.; de Leeuw, S. W. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16139.
- [29] Northrup, J. E. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 245202.
- [30] Jiang, Y.; Peng, Q.; Gao, X.; Shuai, Z.; Niu, Y.; Lin, S. H. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4491.
- [31] Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 173.
- [32] Beaujuge, P. M.; Amb, C. M.; Reynolds, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1396.
- [33] Sini, G.; Sears, J. S.; Brédas, J. L. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 602.
- [34] Le Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 2498.
- [35] Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Ciofini, I.; Adamo, C. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 127.
- [36] Cai, Z. L.; Crossley, M. J.; Reimers, J. R.; Kobayashi, R.; Amos, R. D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15624.
- [37] Liu, F.; Liu, Y.; Vico, L. D.; Lindh, R. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *484*, 69.
- [38] Newton, M. D. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767.
- [39] Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- [40] Valeev, E. F.; Coropceanu, V.; da Silva Filho, D. A.; Salman, S.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9882.
- [41] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [42] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [43] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- [44] Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- [45] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A. 02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

(Qin, X.)