

供体-受体型共轭聚合物电子结构和导电性能的理论设计*

傅杨武^{1**} 申 伟² 陈明君¹

(¹重庆三峡学院化学与环境工程学院 重庆 404100) (²西南大学化学化工学院 重庆 400715)

摘 要 以苯并[1,2-c:4,5-c']二[1,2,5]噻重氮和吡嗪并[2,3-g]喹喔啉为电子受体(A),噻吩、噻吩并[3,2-b]噻吩和二噻吩并[2,3-b:2',3'-d]噻吩为电子供体(D),设计了6种D-A型共轭聚合物.采用B3LYP方法,研究了这6种聚合物的几何结构和电子性质.D-A型共轭聚合物的几何结构和电子结构与电子供体和电子受体的性质,特别是与其提供电子和接受电子的能力密切相关.聚合物的能隙主要受键长交替控制,键长交替越小,能隙越窄.所设计的6种聚合物中,*p*-BBT-TT具有较窄的能隙(0.48 eV)、较小的载流子有效质量和相对较大的能带宽度,具备理论上的良好导电性能,可能是潜在的优良导电聚合物材料.

关键词 D-A型共轭聚合物,电子供体,电子受体,导电性能,分子设计

共轭聚合物体系由于具有质量轻、易加工、柔韧性好、可溶性和结构可调等物理性能以及特殊的电学和光学特性,在发光二极管、场效应晶体管和导电薄膜等领域具有广泛的用途^[1-3].在共轭聚合物体系中,具有电子供体(donor)和电子受体(acceptor)交替排列结构的供体-受体型(D-A型)共轭聚合物由于其特殊的电子结构而备受关注^[4].D-A型共轭聚合物体系中,电子供体与受体存在强烈的相互作用,这种相互作用可使供体单元的HOMO能级与受体单元的LUMO能级杂化,从而导致能隙降低并获得新的电子结构以及双极电荷传输性质等特性^[4,5].共轭聚合物的这些性质均具有特殊用途,如低能隙特性可应用于聚合物近红外发光二极管^[6],而双极电荷传输性质则可应用于双级型有机薄膜晶体管等^[7,8].导电聚合物材料多样的电学和光学性能源自于其特殊、可调的电子结构.例如,能隙大小决定了发光二极管的光学性质,而能隙则可通过聚合物分子共轭链上的共轭片段来调节和控制^[9,10].对于D-A型共轭聚合物,可通过选择合适的电子供体和受体组合来调节和控制其光学和电学性质.因此,理论上研究共轭聚合物材料的几何结构和电子结构具有重要的意义.

综合考虑聚合物的化学结构与性质的关系以

及电子供体与受体对其性质的影响,这里分别以苯并[1,2-c:4,5-c']二[1,2,5]噻重氮(benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazole, BBT)和吡嗪并[2,3-g]喹喔啉(pyrazino[2,3-g]-quinoxaline, PQ)为电子受体,噻吩(Th)、噻吩并[3,2-b]噻吩(thieno[3,2-b]thiophene, TT)和二噻吩并[2,3-b:2',3'-d]噻吩(dithieno[2,3-b:2',3'-d]-thiophene, DTT)为电子供体,设计了6种D-A型共轭聚合物,其化学结构如图1所示.聚合物的光学和电学特性与其化学结构、几何结构和电子结构等密切相关.因此,认识聚合物的几何结构、化学结构等与其性质的关系非常重要.一旦获得上述信息,通过合理的分子设计和合成,则有望获得具有优良电学和光学性能的导电聚合物材料.这里主要从分子设计的角度出发,讨论化学结构、电子供体和受体的性质等对D-A型聚合物材料的电子结构和性质的影响.

1 计算方法

杂化的密度泛函B3LYP方法用于研究有机化合物的基态性质可获得与实验值相比似的结果,是目前最流行和可靠的计算方法之一^[11-13].因此,聚合物几何结构和电子结构的优化均采用B3LYP/6-31G(d)方法,在一维周期性边界条件下,用

* 2012-09-11 收稿,2012-11-02 修稿;重庆市教委科学技术研究项目(项目号 KJ131102)和国家自然科学基金(基金号 21073144)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: fywgl@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12282

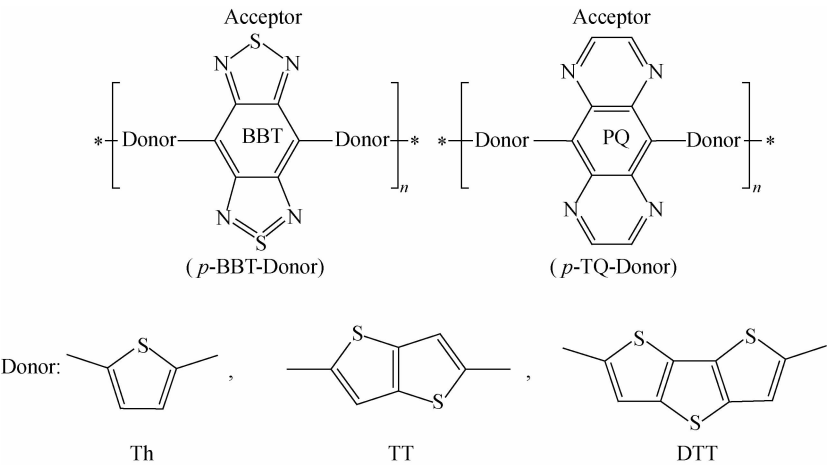


Fig. 1 Molecular structures of the donor-acceptor copolymers

Gaussian03 程序包计算完成. 基于优化好的结构, 根据 Bader 等^[14]提出的 AIM(atom in molecule) 理论, 在 B3LYP/6-31G(d) 水平下计算获得电子密度拓扑结构. 在相同理论水平下, 采用自然键轨道分析(natural bond orbital, NBO)考察聚合物分子的电荷分布和分子内电荷转移等性质^[15,16].

2 结果与讨论

2.1 电子受体和供体的性质

为了便于分析电子供体和受体的性质与由其构成的聚合物的性质之间的关系, 在相同理论水平下(B3LYP/6-31G(d))研究了 BBT, PQ, Th, TT 和 DTT 的有关性质, 如表 1 所示. 表中 HOMO, LUMO, ΔE_{H-L} , IP 和 EA 分表示 HOMO 能级、LUMO 能级、HOMO-LUMO 能级差(ΔE_{H-L})、电离能和电子亲和势.

电离能和电子亲合势是原子和分子的重要性质, 它们能够从根本上估价原子和分子提供和接受电子的能力. IP 越小, 提供电子能力越强; EA 越大, 接受电子的能力越强. 从 IP 和 EA 值来看, Th, TT 和 DTT 的 EA 值为负, 说明 Th, TT 和 DTT 的电子极易逸出, 供电子能力强, 是强的电子供体. PQ 和 BBT 的 EA 值为正, 分别为 1.25 和 1.89 eV, 相对 Th, TT 和 DTT 很大, 有较强的束缚电子的能力, 是强的电子受体. 因此, 在以 PQ 和 BBT 为电子受体、Th、TT 和 DTT 为电子供体构成的 D-A 型聚合物中, 供体和受体之间将存在较强的相互作用. 对 Th, TT 和 DTT 三者而言, EA 的顺序为 $Th < TT < DTT$, IP 的顺序为 $Th > TT > DTT$, 故供电子能力为: $DTT > TT > Th$. 对 PQ 和 BBT, IP 值 $BBT < PQ$, EA 值 $BBT > PQ$, 故接受电子能力为: $BBT > PQ$.

Table 1 Electronic properties of the donors and acceptors

Electronic properties		HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE_{H-L} (eV)	IP (eV)	EA (eV)
Donor	Th	-6.34	-0.21	6.13	8.50	-1.86
	TT	-5.85	-0.72	5.13	7.65	-1.02
	DTT	-5.60	-1.09	4.52	7.19	-0.47
Acceptor	PQ	-6.54	-2.82	3.71	8.19	1.25
	BBT	-6.20	-3.56	2.64	7.94	1.89

从表 1 可知, 电子供体的 HOMO-LUMO 能级相对较大, ΔE_{H-L} 顺序为 $Th(6.13\text{ eV}) > TT(5.13\text{ eV}) > DTT(4.52\text{ eV})$. 但电子受体 PQ 和 BBT 的 ΔE_{H-L} 值则较小, 分别为 3.71 eV 和 2.64 eV. 显然, 以上述电子供体和电子受体为基本结构单元设计的 D-A 型共轭聚合物, 除构成聚合物的电子受体的 ΔE_{H-L} 值较小外, 在聚合物体系中还存在较强的供体-受体相互作用, 故有可能导致能隙降

低并获得新的电子结构.

2.2 聚合物的几何结构和 NBO 电荷分布

聚合物的几何结构参数和电子性质分别列于表 1 和表 2 中. 为简明起见和方便说明问题, 图 2 中仅列出 p -BBT-TT, p -BBT-DTT 和 p -TQ-DTT 的几何结构. 表中, L_{Bi} 指连接两相邻供体和受体单元的桥键(C—C 键)长, 如图 2(a)中的 $C_{16}-C_4$

和 C_1-C_{17} ; L_{B2} 指连接两相邻供体单元的桥键长, 如图 2 (a) 中 $C_{24}-C_{19}$; L_{AD} 为供体环上 $C=C$ 键的平均键长; L_{AS} 为供体环上 $C-C$ 键的平均键长; δ_{BA} 为 L_{AD} 与 L_{AS} 的差值, 代表了供体环上的键长交替; δ_{max} 为聚合链上所有碳碳键中 (除受体环以外) 最长键与最短键的键长差, 代表聚合链上的

键长交替; D_{CT} 表示分子内电荷转移, 为受体环上所有原子自然电荷的总和 (S_{NC}) 的绝对值, 如图 2 (a ~ c) 所示, 代表供体与受体结构单元之间的电荷迁移量. 图 2 中, Φ 为扭转角, 定义为给体和受体环平面之间相互偏离的角度, 其值的大小代表了聚合物分子共平面性的好坏.

Table 2 Selected geometric parameters and the BCP properties of the bridge bonds

Polymers	Bridge bond between donor and acceptor					L_{B2}	L_{AD}	L_{AS}	δ_{BA}	δ_{max}	Φ
	L_B	$\nabla^2_\rho(r)$	ρ_r	ε_b	WBIs						
	($\times 10^{-1}$ nm)	(a. u.)	(a. u.)			($\times 10^{-1}$ nm)					($^\circ$)
<i>p</i> -BBT-Th	1.396	-0.806	0.308	0.264	1.496	1.386	1.429	1.368	0.061	0.067	0.02
<i>p</i> -BBT-TT	1.434	-0.737	0.287	0.157	1.384	1.429	1.403	1.399	0.004	0.042	0
<i>p</i> -BBT-DTT	1.437	-0.725	0.286	0.166	1.345	1.435	1.406	1.398	0.008	0.049	0
<i>p</i> -TQ-Th	1.456	-0.684	0.275	0.125	1.385	1.435	1.393	1.401	0.008	0.069	0
<i>p</i> -TQ-TT	1.458	-0.675	0.275	0.138	1.332	1.437	1.396	1.393	0.003	0.071	0.05
<i>p</i> -TQ-DTT	1.458	-0.672	0.275	0.146	1.294	1.439	1.408	1.394	0.014	0.073	0

D-A 型共轭聚合物中, 桥键是连接供体和受体结构单元的桥梁, 其性质对聚合物的性质有重要影响^[17]. 因此, 我们根据 AIM 理论, 详细分析了连接两相邻供体与受体单元桥键的键临界点性质, 包括电子密度 (ρ_r)、Laplacian 电子密度 ($\nabla^2_\rho(r)$) 和椭圆率 (ε_b), 并采用 NBO 分析获得其 Wiberg 键级 (WBIs), 参见表 1. ρ_r 和 $\nabla^2_\rho(r)$ 可以用

来检测化学键上电荷积累情况^[14,17]. ε_b 定义为 $\lambda_1/\lambda_2 - 1$, λ_i 为键临界点上 Hessian 矩阵的本征值. ε_b 可以用来描述键的 π 电子特征, 其值越大表示参与该化学键成键的 π 电子越多. Wiberg 键级则提供了另一种表征化学键 π 键特征的方法, 当 WBIs 值在 1.0 到 2.0 之间时, 说明该化学键具有 π 键特征.

Table 3 Electronic properties of polymers obtained at PBC/B3LYP/6-31G(d) level

Polymer	Acceptor	Donor	D_{CT}	HOMO	LUMO	W_{VB}	W_{CB}	Effective mass		E_g
			(a. u.)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	m_H	m_L	(eV)
<i>p</i> -BBT-Th	BBT	Th	0.048	-4.65	-3.67	1.12	0.41	-0.684	1.004	0.98
<i>p</i> -BBT-TT		TT	0.127	-4.44	-3.96	1.03	0.49	-0.543	0.707	0.48
<i>p</i> -BBT-DTT		DTT	0.193	-4.54	-3.86	0.71	0.30	-1.163	1.415	0.69
<i>p</i> -TQ-Th	TQ	Th	0.039	-4.33	-3.40	1.36	0.57	-0.554	0.787	0.93
<i>p</i> -TQ-TT		TT	0.066	-4.47	-3.41	1.01	0.35	-0.919	1.491	1.06
<i>p</i> -TQ-DTT		DTT	0.118	-4.54	-3.40	0.73	0.24	-1.496	2.142	1.14

6 种聚合物的扭转角为零或接近零 (表 2 和图 2), 说明这些聚合物分子都具有良好的共平面性, 有利于 π 电子沿聚合链离域形成共轭体系. 6 种聚合物桥键 (L_{B1}) 的键长均介于纯粹的 $C-C$ 键 (0.154 nm) 和纯粹的 $C=C$ 键 (0.133 nm) 之间, 其 WBIs 键级均大于 1.0 而小于 2.0. 同样, 边接两相邻供体的桥键 (L_{B2}) 的键长也介于纯粹的 $C-C$ 键和 $C=C$ 键之间. 显然, 当供体与受体聚合后, 有 π 电子参与成键, 使桥键具有部分双键特征. 比较基于 BBT 的聚合物 (注意其受体相同 (均为 BBT) 而仅供体不同) 的桥键性质可发现, 桥键的键长依照 “*p*-BBT-Th→*p*-BBT-TT→*p*-BBT-

DTT” 的顺序逐渐增大, 表征其性质的参数 $|\nabla^2_\rho(r)|$, ρ_r 和 WBIs 相应地逐渐减小. 即当供体依次为 Th, TT 和 DTT 时, 聚合物桥键上的电荷积累依次减弱, 双键特征减弱, 键长增大. 桥键性质变化与供体的供电子能力紧密相关, 供电子能力增强, 桥键键长变长, 双键特征减弱. 基于 PQ 的 3 种聚合物 (*p*-TQ-Th, *p*-TQ-TT 和 *p*-TQ-DTT) 的桥键与供体的性质也呈现相同的关系. 当供体相同而受体不同时, 例如 *p*-BBT-Th 与 *p*-TQ-Th, *p*-BBT-TT 与 *p*-TQ-TT 以及 *p*-BBT-DTT 与 *p*-TQ-DTT, 则受体接受电子能力越强, 桥键越短. 以 *p*-BBT-Th 和 *p*-TQ-Th 为例, 接受电子能力 BBT > PQ, 桥键

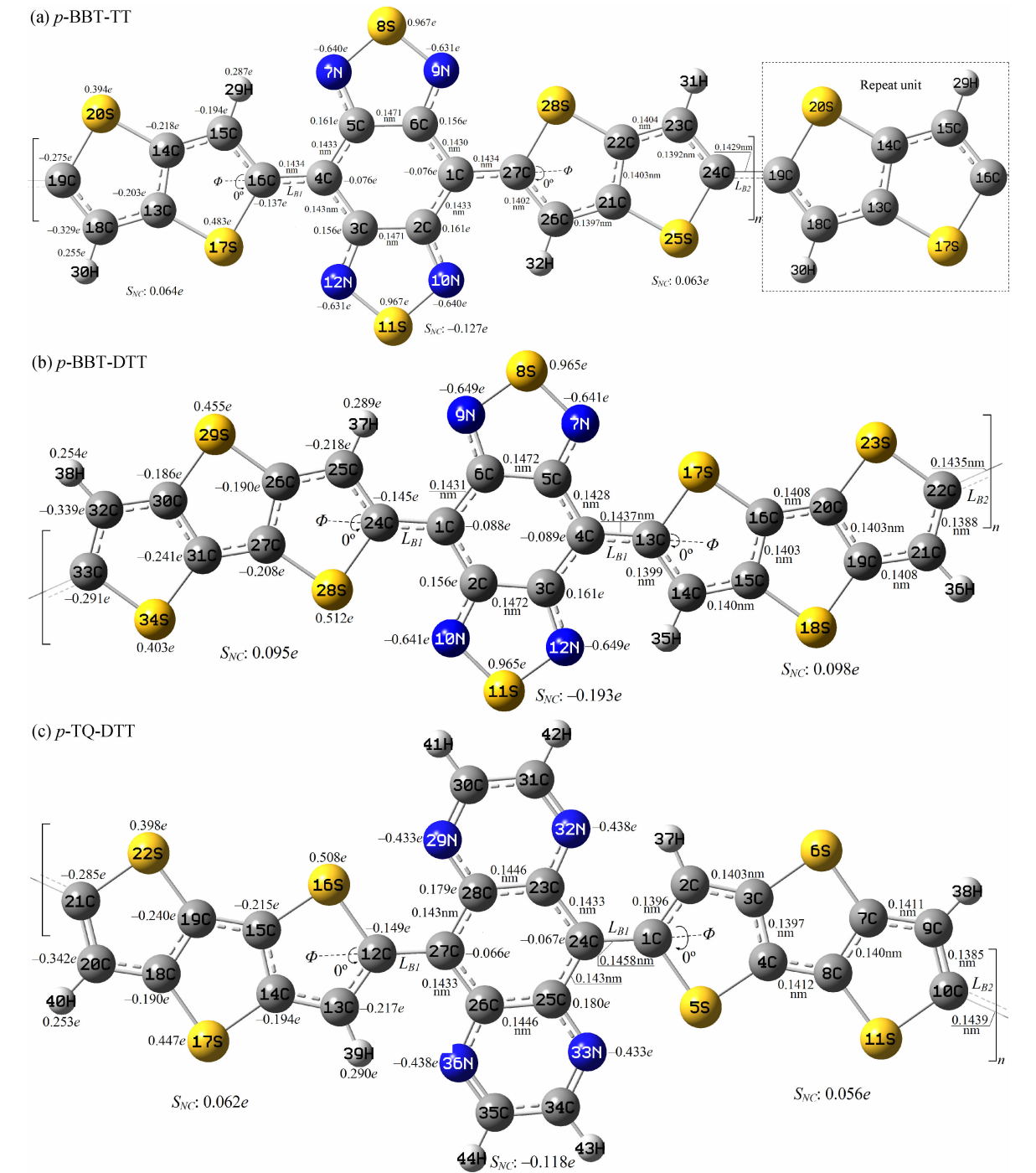


Fig. 2 Optimized geometries of polymer

L_{B1} 和 L_{B2} 的长度均为 p -TQ-Th $>$ p -BBT-Th. 键长交替的大小代表了聚合物共轭链上碳碳键的平均化效果,是影响聚合物能隙的重要因素之一^[4,17]. 键长交替越小,说明聚合链上碳碳键的平均化效果越好,共轭程度越高. 表 2 中, δ_{BA} 和 δ_{max} 共同表示了聚合链上键长交替的大小. 对基于 BBT 的 3 种聚合物, δ_{BA} 和 δ_{max} 值的顺序都为 p -BBT-Th (0.0061, 0.0067 nm) $>$ p -BBT-DTT

(0.0008, 0.0049 nm) $>$ p -BBT-TT (0.0004, 0.0042 nm), 而能隙大小(表 3)的顺序刚好与之完全一致,为 p -BBT-Th (0.98 eV) $>$ p -BBT-DTT (0.69 eV) $>$ p -BBT-TT (0.48 eV). 基于 TQ 的 3 种聚合物也呈现相同的变化趋势,即其能隙 (E_g) 的大小顺序也与 δ_{max} 值的顺序完全相同. 显然,键长交替是影响能隙的主要因素,其值越小,能隙越小. 分析表 2 所列数据,无论是基于 BBT 还是基

于 QP 的聚合物,其键长交替的大小与供体的供电子能力并没有明显的正相关或负相关的关系.但总的来看,当供体相同时,受体接受电子的能力越强,其聚合链上的键长交替($\delta_{\max}$)越小,如 $\delta_{\max}$ 值为 p -BBT-Th (0.0067 nm) < p -TQ-Th (0.0069 nm), p -BBT-TT (0.0042 nm) < p -TQ-TT (0.0071 nm), p -BBT-DTT (0.0049 nm) < p -TQ-DTT (0.0073 nm). 值得注意的是,尽管 $\delta_{\max}$ 值 p -BBT-Th < p -TQ-Th,但 E_g 值则是 p -BBT-Th (0.98 eV) 略大于 p -TQ-Th (0.93 eV),这可能是因为 p -BBT-Th (0.0061 nm) 供体环上的键长交替 δ_{BA} 比 p -TQ-Th (0.0008 nm) 大得更多所致. 综合上述分析, D-A 型共轭聚合物的键长交替受供体和受体的相对性质影响较大,并不单纯取决于供体或受体一方,只是受体的影响更为明显.

D_{CT} 为 D-A 型共轭聚合物分子中电子受体与供体之间的电荷转移,是聚合物的重要性质之一. 观察表 3 所列数据可发现,当受体相同时, D_{CT} 值随供体的供电子能力的增强而增大,如基于 BBT 的 3 种聚合物, D_{CT} 的顺序为 p -BBT-Th < p -BBT-TT < p -BBT-DTT; 当供体相同时, D_{CT} 值则随着受体接受电子能力的增强而增大,如具有相同供体 DDT 的聚合物 p -BBT-DTT 和 p -TQ-DTT,其受体的接受电子能力 BBT > TQ, D_{CT} 值也是前者大于后者. 因此, D-A 型共轭聚合物中,分子内电荷转移受构成聚合物的电子供体和受体的供(受)电子能力控制. 但能隙 E_g 并不完全依照 D_{CT} 的增加而变窄,说明 D_{CT} 对能隙的影响并不显著.

2.3 聚合物的导电性能分析

聚合物的导电性能除与能隙密切相关外,还与价带宽度(W_{VB})、导带宽度(W_{CB})、载流子有效质量等性质紧密相联. 通常,能隙小、能带宽度大、有效质量小的聚合物有望成为优良的本征导体或半导体. 图 3 给出了 6 种聚合物的能带结构图和态密度(DOS)图,并同时在表 3 中列出了 W_{VB} , W_{CB} , m_H (空穴有效质量)和 m_L (电子有效质量)等参数的值. 共轭聚合物的一维能带结构源自于整个聚合链上重复结构单元 π 轨道的相互作用. 与半导体类似,最高占据带(HOB,如图 3 所示)称为价带,而最低空带(LUB,如图 3 所示)称为导带. 能带越宽,说明处于这个带中的电子有效质量越小、电子的离域程度越大,组成这条能带的原子轨道扩展性越强. 共轭聚合物的能隙 E_g 为同一 k (波矢)点处 HOMO 和 LUMO 能级之间的最小能

量差. 能带宽度(W)为每条能带内,载流子(电子和空穴)可能的能级扩展. 根据固体能带理论,一维导体价带顶和导带底边缘载流子的有效质量定义为:

$$m^* = \hbar^2 \left[\frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right]^{-1} \quad (1)$$

有效质量可大于或小于其惯性质量,可以取正值(在导带底部)、也可以取负值(在价带顶部). 载流子有效质量的绝对值越小,迁移能力越强.

比较表 3 与表 1 所列 HOMO 和 LUMO 能级可发现,当供体与受体形成聚合物时,聚合物的 HOMO 能级与构成它的受体(或供体)的 HOMO 能级相比明显增大,而 LUMO 能级则显著降低,即 HOMO 与 LUMO 相互靠近,致使聚合物能隙显著降低,远低于构成聚合物基本结构单元(供体和受体)的最小 HOMO-LUMO 能级差. 因此,在低能隙聚合物分子设计中,可通过选择具有较小 HOMO-LUMO 能级差的结构单元引入聚合物分子中,获得低能隙聚合物目标分子. 供体和受体对聚合物的能隙均有影响,但影响程度和规律并不完全相同. 一方面,供体的供电子能力对聚合物的能隙 E_g 有一定的影响,但这种影响规律并不一致,而因构成聚合物的受体不同而不同. 对基于 BBT 的聚合物而言,当供体的供电子能力增强,能隙下降,如供体 TT 和 DTT 的供电子能力强于 Th,相应的 p -BBT-TT 和 p -BBT-DTT 和 E_g 值小于 p -BBT-Th. 但对基于 PQ 的聚合物 p -TQ-Th, p -TQ-TT 和 p -TQ-DTT,其 E_g 值则随着供体供电子能力的增强而略有增大. 另一方面,对有相同供体的聚合物,受体的接受电子能力越强,则能隙相应越低. 例如 E_g 值除 p -TQ-Th (0.93 eV) 与 p -BBT-Th (0.98 eV) (两者供体均为 Th) 接近外, E_g 值均为 p -BBT-TT (0.48 eV) < p -TQ-TT (1.06 eV), p -BBT-DTT (0.69 eV) < p -TQ-DTT (1.14 eV). 因此, D-A 型导电聚合物分子设计时,选择接受电子能力强(EA 大)的芳杂环化合物作为电子受体结构单元更有利于降低聚合物的能隙.

当构成聚合物的受体相同而供体不同时,如 p -BBT-Th, p -BBT-TT 和 p -BBT-DTT (受体均为 BBT), 3 种聚合物的 HOMO, LUMO, W_{VB} , W_{CB} , m_H 和 m_L 等参数均有所差异,但与供体的性质如供电子能力之间并无明显的规律可循. 同样,当构成聚合物的供体相同时,上述参数与受体的性质之间也无明显的规律显现. 所以,供体和受体的性质对

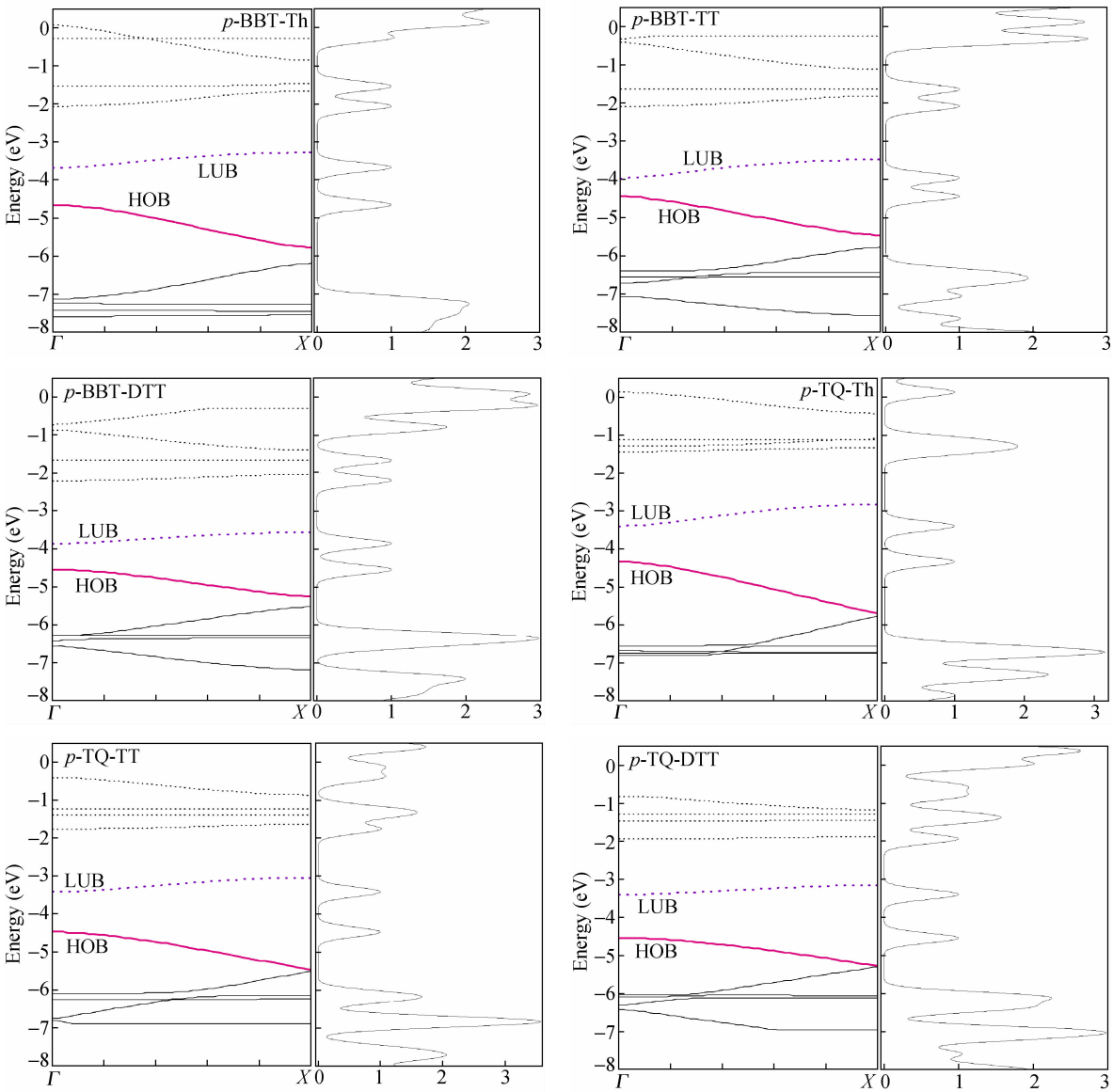


Fig. 3 Band structure (left) and DOS (right) of alternating donor-acceptor conjugated copolymers

HOMO, LUMO, W_{VB} , W_{CB} , m_H 和 m_L 等性质有明显影响,但没有一个固定的规律,可能还有其他一些尚不明确的因素.

所设计的 6 种聚合物中,基于受体 BBT 的聚合物 p -BBT-TT 和 p -BBT-DTT 能隙最小,分别为 0.48 eV 和 0.69 eV. 从能隙上看,它们已具有导电潜力. 在这 2 种聚合物的 DOS 图(图 3)上,均有一个很明显的峰跨过 Fermi 能级,说明它们具有良好的导电性能. 但是从载流子有效质量和能带宽度来看,聚合物 p -BBT-TT 可能比 p -BBT-DTT 的导电性能更好. 从表 3 可知, p -BBT-TT 的电子(m_L)和空穴(m_H)有效质量分别为 $0.707m_e$ 和 $-0.543m_e$,而 p -BBT-DTT 的电子和空穴的有效质量分别为 $1.163m_e$ 和 $-1.415m_e$,有效质量的

绝对值前者均比后者小很多. 从能带结构上看, p -BBT-TT 的价带(W_{VB})和导带(W_{CB})宽度分别为 1.03 eV 和 0.49 eV,也都分别大于 p -BBT-DTT 的价带(0.71 eV)和导带(0.30 eV)宽度. 观察图 3 也可得到进一步证实,图中 p -BBT-TT 的价带和导带在能带图中的起伏均比 p -BBT-DTT 大,也说明其带宽比后者更宽,带中的电子离域程度更大. 聚合物 p -BBT-Th, p -TQ-Th, p -TQ-TT 和 p -TQ-DTT 的能隙均比前两者大,从 DOS 图上看, Fermi 能级附近都有一个平坦的区域,说明这些聚合物不具备很好导电性能. 综上所述, p -BBT-TT 由于其能隙小,载流子有效质小,并且有较宽的能带,理论上应具备良好的导电性能,可能是潜在的优良导电聚合物材料.

4 结论

本文采用密度泛函方法,从分子设计的角度,研究了 6 种以苯并[1,2-c:4,5-c']二[1,2,5]噻重氮(BBT)或吡嗪并[2,3-g]喹喔啉(PQ)为电子受体的 D-A 型聚合物的几何结构、电子结构和导电性能,分析了供体和受体的性质对聚合物几何结构和电子结构等的影响及其规律.研究发现,(1)D-A 型共轭聚合物的几何结构和电子结构与构成聚合物的电子供体与受体的供(受)电子能力密切相关.聚合物桥键的性质、分子内电荷转移等均随供体和受体的供(受)电子能力变化而规

律改变.聚合物共轭链上的键长交替受供体和受体的相对性质影响较大,并不单纯取决于供体或受体一方,但受体影响更为明显.供体与受体的性质对聚合物的能带宽度、载流子有效质量等性质的影响没有明显的规律可循,可能还存在一些尚不明确的影响因素.(2)聚合物的能隙主要受键长交替控制,键长交替越小,能隙越小.(3)所设计的 6 种聚合物均具有较好的共面性和较小的能隙(<1.5 eV),其中聚合物 *p*-BBT-TT 具有很窄的能隙(0.48 eV)、小的载流子有效质量和相对较大的能带宽度,具备理论上的良好导电性能,可能是潜在的导电聚合物材料.

REFERENCES

- 1 Abbotto A, Calderon E H, Manfredi N, Mari C M, Marinzi C, Ruffo R. *Synth Met*, 2011, 161: 763 ~ 769
- 2 Mullekom H A M, Vekemans J A J M, Havinga E E, Meijer E W. *The Chemistry of High and Low Band Gap Conjugated Polymers*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2000. 1 ~ 96
- 3 Fu Y, Shen W, Li M. *Polymer*, 2008, 49: 2614 ~ 2620
- 4 Lin H W, Lee W Y, Chen W C. *J Mater Chem*, 2012, 22: 2120 ~ 2128
- 5 Fu Y, Chen M, Qi J, Shen W. *J Mol Struc-Theochem*, 2010, 957: 94 ~ 99
- 6 Thompson B C, Madrigal L G, Pinto M R, Kang T-S, Schanze K S, Reynolds J R. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2005, 43: 1417 ~ 1431
- 7 Qiu L, Lee W H, Wang X, Kim J S, Lim J A, Kwak D, Lee S, Cho K. *Adv Mater*, 2009, 21: 1349 ~ 1353
- 8 Champion R D, Cheng K F, Pai C L, Chen W C, Jenekhe S A. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1835 ~ 1840
- 9 Fu Y, Shen W, Li M. *Polym Int*, 2011, 60: 211 ~ 221
- 10 Malki Z E, Hamidi M, Lére-Porte J P, Serein-Spirau F, Bejjit L, Haddad M, Bouachrine M. *Adv Mat Lett*, 2012, 3(4): 266 ~ 272
- 11 Parr R G, Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford University Press, 1989. 1 ~ 352
- 12 Becke A D. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648 ~ 5652
- 13 Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785 ~ 789
- 14 Bader R F W. *Atoms in molecules, A quantum theory: The international series of monographs in chemistry*, vol. 22. Oxford, U. K.: Oxford University Press, 1990. 1 ~ 458
- 15 Foster J P, Weinhold F. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 7211 ~ 7218
- 16 Reed A E, Weinstock R B, Weinhold F. *J Chem Phys*, 1985, 83: 735 ~ 746
- 17 Fu Y, Wang H, Chen M, Shen W. *Mol Simul*, 2011, 6(37): 478 ~ 487

THEORETICAL DESIGN OF THE ELECTRONIC STRUCTURES AND
CONDUCTION PROPERTIES OF CONJUGATED
DONOR-ACCEPTOR COPOLYMERS

Yang-wu Fu¹, Wei Shen², Ming-jun Chen¹

(¹ College of Chemical and Environmental Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100)

(² Department of Chemistry, Southwest University, Chongqing 400715)

Abstract Six conjugated donor-acceptor copolymers were designed by choosing benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]-thiadiazole or [1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline as the acceptor and thiophene, thieno[3,2-b]thiophene or dithieno[2,3-b:2',3'-d]thiophene as the donor unit. The electronic structure and properties of the designed copolymers were investigated systematically using the hybrid density functional theory method. The properties of the donor and acceptor moieties, especially the properties of the electron-donating and the electron-accepting ability, play a very important role in the geometric and electronic structures for the D-A copolymers. The theoretical study shows that the bridge bond length decreases regularly with an increase in the electron-accepting ability of electron acceptor, and increases regularly with an increase in the electron-donating ability of electron donor. In addition, the intramolecular charge transfer between the donor and acceptor moieties increases with an increase in the electron-accepting ability of acceptor and the electron-donating ability of donor. It is found that the band gap of the D-A copolymers is mainly controlled by the bond-length alternation along the main chain. The energy gap decreases with decreasing bond-length alternation. Namely, the band gap is decreased systematically with the decrease of bond-length alternation in the main chain. Among the designed copolymers, polymer *p*-BBT-TT is a very good candidate for an electrically conductive material due to its very small band gap (0.48 eV), large bandwidth and small effective mass of holes and electrons.

Keywords D-A copolymers, Electron donor, Electron acceptor, Conductivity property, Molecular design