

# 电子受体强度对基于 Thieno[3,2-b]thiophene 的 共轭聚合物电子性质的影响

傅杨武, 陈明君, 周胡来, 张 洁, 冉 娟

(重庆三峡学院环境与化学工程学院, 重庆 404020)

**摘 要:** 采用杂化的密度泛函方法(DFT/B3LYP), 在 6-31G(d)理论水平下研究了基于噻吩并[3,2-b]噻吩(Thieno[3,2-b]thiophene, TT)的 D-A 型共轭聚合物的几何结构、电子结构和性质。研究发现, 在以 TT 为电子供体的 D-A 型共轭聚合物中, 电子受体强度是影响其几何结构、电子结构和性质的重要因素。对基于 TT 的电子受体与电子供体交替排列的 D-A 型共轭聚合物, 在一定范围内, 电子受体强度增加, 有利于减小共轭聚合物的键长交替, 降低聚合物的能隙, 并使其能带变宽, 电子离域程度增大, 载流子有效质量减小, 载流子迁移能力增强。但受体强度过大, 键长交替反而增大, 能带和能隙均变窄, 载流子迁移能力减弱。

**关键词:** 噻吩并[3,2-b]噻吩; 电子受体强度; 电子结构与性质

**中图分类号:** O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)06-1275-07

## The effects of electron-acceptor strength on the electronic properties of thieno[3,2-b]thiophene-based donor-acceptor copolymers

FU Yang-Wu, CHEN Ming-Jun, ZHOU Hu-Lai, ZHANG Jie, RAN Juan

(School of Environmental & Chemistry Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404020, China)

**Abstract:** The donor-acceptor(D-A) conjugated copolymer were designed by choosing Thieno[3,2-b]thiophene(TT) as the electron donor and quinoxaline(Q), Benzo[c][1,2,5]thiadiazole(BT), pyrazino[2,3-g]quinoxaline(PQ), [1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline (TQ) or Benzobis[1,2,5]thiadiazole(BBT) as the electron acceptor unit. The DFT/B3LYP method is employed to investigate the electronic structures and properties of the donor-acceptor alternating copolymers. The theoretical results suggest that electron-acceptor strength contribute significantly to the geometrical structures and electronic properties of the alternating donor-acceptor copolymers. The geometrical and electronic properties of the TT-based copolymers exhibit a systematic trend with the electron-acceptor strength within a certain range. The bond length alternation, band gap ( $E_g$ ) and hole effective mass decrease, the bandwidth (both valence and conduction band) increases systematically with an increase in the electron-withdrawing ability of the acceptor moiety within a certain range of the electron-acceptor strength.

**Keywords:** Thieno[3,2-b]thiophene; Electron-acceptor strength; Electronic structures and properties

## 1 引言

低能隙供体-受体型共轲聚合物材料由于其特殊的光、电性能,以及其易加工、柔韧性好等优良的物理性能,受到研究者的广泛关注<sup>[1-7]</sup>. 聚合链上电子供体(Donor, D)-电子受体(Acceptor, A)交替排列的分子设计思想,是降低共轲聚合物能隙最为有效方法之一<sup>[4-6]</sup>. D-A 型共轲聚合物中,聚合链上电子供体和电子受体存在强烈的相互作用,使电子受体的低能级和电子供体的高能级发生杂化,从而产生新的电子结构和性质,并导致聚合物的能隙变化<sup>[7]</sup>. 电子供体的强度(即供电子能力)和电子受体的强度(即接受电子能力)是影响这种相互作用大小的最重要影响因素<sup>[8]</sup>,并直接影响其产生的效果. 为实现对具有优良光电性能的聚合物材料分子的可控设计和发现新的导电高分子材料,从理论上弄清电子受体强度对 D-A 型供轲聚合物电子结构和性质的影响具有重要的意义. 目前,文献鲜有关于电子受体强度对 D-A 型共轲聚合物光电性质影响的系统研究报道. 因此,本文拟采用 DFT 方法,通过研究以噻吩并[3,2-b]噻吩(Thieno[3,2-b]thiophene, TT)为电子供体的一系列 D-A 型共轲聚合物的几何结构、电子结构以及能隙、能带宽度、载流子有效质量等性质,分析电子受体强度

对 D-A 型共轲聚合物电子性质的影响规律.

## 2 分子设计

TT 是优良的电子供体和电子传导物,是构建高迁移率的 p-型半导体聚合物的重要结构单元<sup>[6,9-11]</sup>. 含稠杂环的共轲聚合物体系中共轲体系更大,π 电子的离域性更强,因而其能隙会更窄<sup>[3]</sup>. 喹喔啉(quinoxaline, Q)、苯并[c][1,2,5]噻重氮(Benzo[c][1,2,5]thiadiazole, BT)、吡嗪并[2,3-g]喹喔啉(pyrazino[2,3-g]quinoxaline, PQ)、[1,2,5]噻重氮并[3,4-g]喹喔啉([1,2,5]thiadiazolo[3,4-g]quinoxaline, TQ)、苯并二[1,2,5]噻重氮(benzobis[1,2,5]thiadiazole, BBT)均为含 N 和 S 原子的稠杂环化合物,是构建低能隙共轲聚合物的良好结构单元. 为讨论电子受体强度等因素对 D-A 型共轲聚合物电子结构和性能的影响,这里分别以 Q、BT、PQ、TQ 和 BBT 为电子受体(图 1),以噻吩并[3,2-b]噻吩(TT)为电子供体(图 1),设计了 5 种 D-A 型聚合物,分别命名为 p-Q-TT、p-BT-TT、p-PQ-TT、p-TQ-TT 和 p-BBT-TT,其化学结构如图 1 所示. 共轲聚合物中,供体和受体反式连接更有利于聚合物保持良好的共面性和电子沿聚合链离域,并使聚合物的能量降、稳定性增强. 因此,5 种聚合物的周期结构单元均采用反式连接.

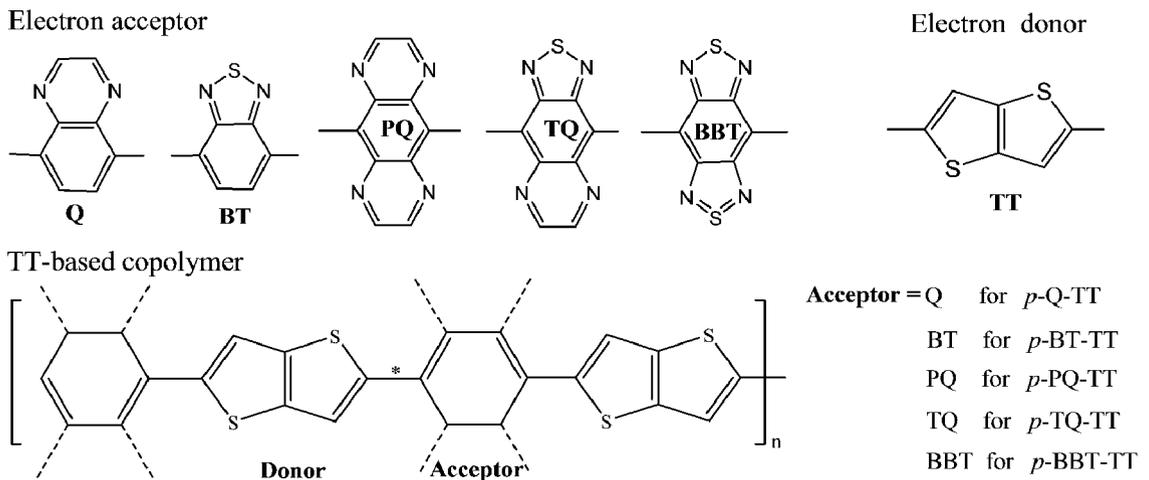


图 1 基于 TT 的 D-A 型共轲聚合物的化学结构

Fig. 1 Molecular structures of TT-based alternating donor-acceptor conjugated copolymers. The symbol " \* " denotes the central bridge bond between donor and acceptor.

## 3 研究方法

密度泛函理论(Density functional theory, DFT)是一种利用量子力学研究多电子体系电子

结构的方法,是研究半导体等材料基态性质最成功的量子化学工具之一. 与其他量子化学方法相比, DFT 方法耗费机时少且更为准确. 因此,这里采用 DTF 方法(B3LYP/6-31G(d)理论水平)<sup>[12-14]</sup>,在

一维周期边界条件下,以 Gaussian03 程序<sup>[15]</sup>优化所设计的 D-A 型共轭聚合物的结构. 在结构优化的基础上,采用自然键轨道理论(Natural Bond Orbital, 简称 NBO)<sup>[16]</sup>分析聚合链上桥键等的 Wiberg 键级(WBIs)和电荷分布等性质,采用 Bader 等提出 AIM 理论(Atoms in molecules)<sup>[17]</sup>,在 B3LYP/6-31G(d)理论水平下分析聚合物的电子密度拓扑结构. 聚合物体系的能带结构由计算第一布里渊区 51 个  $k$  点的能量  $E$  获得.

## 4 结果与讨论

### 4.1 电子供体和受体的电子性质分析

电子供体 TT 和电子受体 Q、BT<sup>[8]</sup>、PQ、TQ<sup>[8]</sup>、BBT<sup>[8]</sup>的最高占据轨道能量(HOMO)、最低空轨道能量(LUMO)、HOMO-LUMO 能级差( $\Delta E_{L-H}$ )、垂直电离能(VIP)、垂直电子亲和势(VEA)分别列于表 1 中. 电离能的大小在一定程度上反映了中性聚合物体系供电子的能力,电离能越小则供电子能力越强. 电子亲和势的大小在一定程度上反映了中性聚合物体系接受电子(或束缚电子)的能力,电子亲和势越大则接受电子能力越强. 在 B3LYP/6-31G(d)理论水平下,电子供体 TT 的 VIP 值为 7.65 eV,比 5 种电子受体的 VIP

值均小,而 VEA 值小且为负值,说明其束缚电子能力较弱而供电子能力相对较强,是优良的电子供体.

如表 1 所示,Q、BT、PQ、TQ 和 BBT 的 VEA 值均比电子供体 TT(-1.02 eV)大得多,分别为 -0.03、0.34、1.11、1.45 和 1.77 eV,接受电子的能力较强,在所设计的共轭聚合物中为电子受体. 而且,从 Q→BT→PQ→TQ→BBT,其 VEA 值逐渐增大,而 VIP 逐渐减小. 因此,从 Q 到 BBT,接受电子(束缚电子)能力依次增强,即电子受体强度  $Q < BT < PQ < TQ < BBT$ . 特别是电子受体 BBT,其 VEA 值为正的 1.77eV,具有很强的电子束缚能力. TT 与 Q、BT、PQ、TQ 和 BBT 的 VEA 的差值  $\Delta VEA$  分别为 0.99、1.36、2.13、2.47 和 2.79 eV. VEA 差值在一定程度上可用来表征供体与受体相互作用的大小,VEA 差值越大,聚合链上紧邻的电子供体与电子受体之间的相互作用也越强烈. 此外,分析表中电子受体的分子轨道能级发现,HOMO 能级按照 Q→BT→PQ→TQ→BBT 的顺序,其绝对值逐渐减小,而 LUMO 的绝对值则依次增大,导致 HOMO-LUMO 能级差  $\Delta E_{L-H}$  值依次降低,与电子受体强度呈反方向变化.

表 1 电子受体和供体的性质

Tab. 1 Electronic properties of the donors and acceptors

化合物	HOMO/eV	LUMO/eV	<sup>a</sup> $\Delta E_{L-H}$ /eV	Ionization Energy (IP)	
				<sup>b</sup> VEA/eV	<sup>c</sup> VIP/eV
TT	-5.85	-0.72	5.13	-1.02	7.65
Q	-6.70	-1.93	4.77	-0.03	8.87
BT	-6.61	-2.34	4.27	0.34	8.63
PQ	-6.54	-2.82	3.71	1.11	8.30
TQ	-6.40	-3.20	3.20	1.45	8.19
BBT	-6.20	-3.56	2.64	1.77	8.01

<sup>a</sup> $\Delta E_{L-H}$ : highest occupied molecular orbital (HOMO)-lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy separation; <sup>b</sup>VEA: Vertical electron affinity; <sup>c</sup>VIP: Vertical Ionization Energy.

### 4.2 聚合物的几何结构及 AIM 分析

各聚合物优化的几何结构参数列于表 2 中,为了便于说明问题,图 2 中给出了在 B3LYP/6-31G(d)理论水平下聚合物 p-Q-TT 优化的几何结构及其有关参数. 表 2 中  $L_B$  为聚合物分子中连接两紧邻供体和受体结构单元之间的 C-C 桥键,如图 2 中聚合物 p-Q-TT 分子中的 18C-20C 键.  $L_{AS}$  为体结构单元 TT 环上 C-C 单键的平均键长,即图 2 中 20C-15C 和 16C-17C 键的平均值.  $L_{AD}$  为供体结构

单元 TT 环上 C=C 双键的平均键长,即图 2 中 21C-20C、15C-16C 和 17C-18C 键的平均键长.  $\delta_{BA}$  为  $L_{AS}$  与  $L_{AD}$  之差,表示供体结构单元上碳碳键的键长交替大小.  $\delta_D$  表示  $L_B$  与  $L_{AD}$  之差,在一定程度上表征聚合链上的键长交替大小.  $\Phi$  表示电子供体环平面与电子受体环平面之间的扭转角,代表了聚合物链上供体结构单元与受体结构单元的共面情况. 表 2 中 WBIs 为根据 NBO 理论计算的桥键 Wiberg 键级,其值表征化学键  $\pi$  键特征的强弱,值

为 1 为单键, 值为 2 为双键, 介于 1~2 则表示该键具有  $\pi$  键特征.  $\rho_r$  和  $\nabla_p^2(r)$  分别为桥键成键临界点 (Bond critical points, BCP) 上的电子密度和 Laplacian 电子密度, 根据 AIM 理论进行电子密度

的拓扑分析获得, 可用来描述化学键临界点电荷的累积情况<sup>[18-19]</sup>.  $S_{CT}$  为供体环 (图 2 虚线方框所示) 上各原子的 NBO 电荷之和, 其值表示聚合物分子内从受体向供体的电荷迁移量.

表 2 聚合物的几何结构参数、电子结构以及桥键的 BCP 性质

Tab. 2 Selected geometric parameters, electronic structures and the BCP properties of the bridge bonds

Compound	Bridge bond				$S_{CT}$ (a. u.)	${}^bL_{AD}$ ( $\times 10^{-1}$ nm)	${}^cL_{AS}$ ( $\times 10^{-1}$ nm)	${}^d\delta_{BA}$ ( $\times 10^{-1}$ nm)	${}^e\delta_D$ ( $\times 10^{-1}$ nm)	${}^f\Phi$ ( $^\circ$ )
	$L_B^a$ ( $\times 10^{-1}$ nm)	$\nabla_p^2(r)$ (a. u.)	$\rho_r$ (a. u.)	WBIs						
TT	—	—	—	—	—	1.374	1.426	0.052	—	—
<i>p</i> -Q-TT	1.461	-0.682	0.275	1.160	0.207	1.386	1.414	0.027	0.078	14.5
<i>p</i> -BT-TT <sup>[8]</sup>	1.452	-0.703	0.279	1.195	0.245	1.388	1.412	0.023	0.064	0.5
<i>p</i> -PQ-TT	1.455	-0.682	0.277	1.258	0.360	1.398	1.402	0.004	0.057	9.1
<i>p</i> -TQ-TT	1.438	-0.725	0.285	1.326	0.429	1.405	1.395	0.010	0.033	0
<i>p</i> -BBT-TT <sup>[8]</sup>	1.394	-0.817	0.309	1.429	0.445	1.436	1.367	0.068	0.042	0

<sup>a</sup> $L_B$ : bridge bond length; <sup>b</sup> $L_{AD}$ : average band length of C=C bonds in donor unit; <sup>c</sup> $L_{AS}$ : average band length of C-C bonds in donor unit; <sup>d</sup> $\delta_{BA}$ : bond-length alternation; <sup>e</sup> $\delta_D$ : length difference between  $L_{B1}$  and  $L_{AD}$ ; <sup>f</sup> $\Phi$ : dihedral angle.

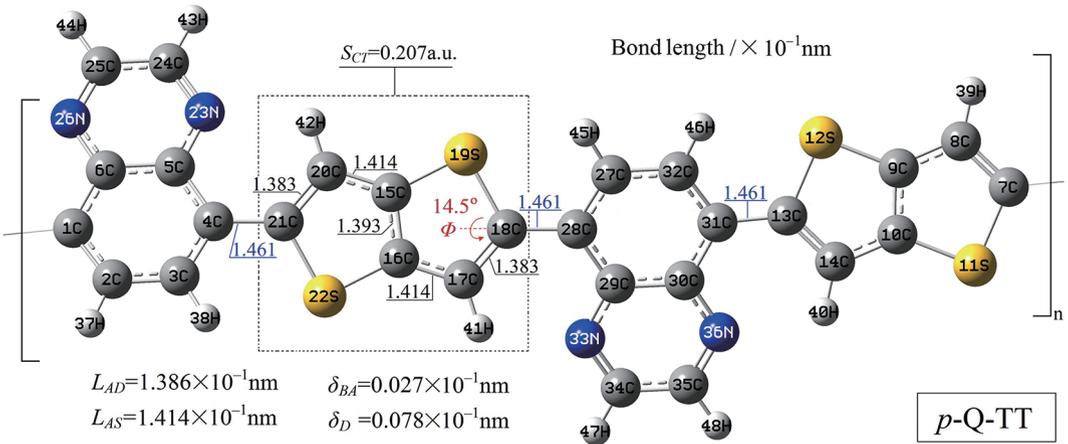


图 2 聚合物 *p*-Q-TT 的几何结构及相关参数 (B3LYP/6-31G(d))  
Fig. 2 Optimized geometries of *p*-Q-TT at B3LYP/6-31G(d) theory level

分析表 2 所列数据, 桥键长依照 *p*-Q-TT → *p*-BT-TT → *p*-PQ-TT → *p*-TQ-TT → *p*-BBT-TT 的顺序从  $1.461 \times 10^{-1}$  nm 逐渐减小到  $1.394 \times 10^{-1}$  nm, 即随着电子受体的强度增强, 桥键键长缩短. 从桥键 BCP 上的电子密度  $\rho_r$ 、Laplacian 电子密度  $\nabla_p^2(r)$  值和 Wiberg 键级来看, 随着电子受体的强度增强 (受体强度: Q < BT < PQ < TQ < BBT),  $\rho_r$ 、 $|\nabla_p^2(r)|$  和 WBIs 逐渐增大, 即键临界点电荷的累积增大, 双键特征变强, 故而键长缩短. 电荷迁移量  $S_{CT}$  也呈相同的变化趋势, 即电子受体强度增大, 电子供体与电子受体的相互作用越强烈, 体现在从电子受体向电子供体迁移的电荷增多. 分析电子供体环上碳碳键长变化发现, 随着电子受体的强度增

强, 环平面上 C-C 单键的  $L_{AS}$  值依照 *p*-Q-TT → *p*-BT-TT → *p*-PQ-TT → *p*-TQ-TT → *p*-BBT-TT 的顺序逐渐减小, 而 C=C 双键的  $L_{AD}$  值逐渐变大, 即在供体环上碳碳键键长呈现平均化效应, 从而供体环上的键长交替  $\delta_{BA}$  呈现如下规律: *p*-Q-TT > *p*-BT-TT > *p*-PQ-TT ≈ *p*-TQ-TT. 其中, *p*-PQ-TT 和 *p*-TQ-TT 分子中供体环上的键长交替最小, 分别为 0.0004 和 0.0010 nm. 但是, 对于含最强受体结构单元 BBT 的聚合物 *p*-BBT-TT 而言,  $\delta_{BA}$  反而最大, 为 0.0068 nm. 从的  $L_{AS}$  值和  $L_{AD}$  的变化可以找到原因, 如表 2 所示, *p*-BBT-TT 分子的电子受体为 BBT, 5 个受体中束缚电子能力最强, 因此 *p*-BBT-TT 分子聚合链上存在很强的供

体-受体相互作用,使供体环上  $L_{AS}$  值远远超过了  $L_{AD}$ ,导致  $\delta_{BA}$  变大. 聚合链上的键长交替  $\delta_D$  也呈类似的变化趋势,如表 2 所示.

上述分析可见,电子受体的强度(即吸引电子能力)直接影响聚合链上桥键键长等性质、供体环上的键长交替以及聚合链上的电荷转移. 对于基于 TT 的 D-A 型聚合物,电子受体强度越大,键长交替越小,即  $\pi$  电子的离域性更强,移动范围更广,有利于聚合物的能隙降低. 但是当受体强度大到一定程度时,如聚合物 p-BBT-TT,会使聚合链和供体环上的键长交替反而增大,体系的共轭程度减弱、能隙升高.

#### 4.3 聚合物的电子结构和性质

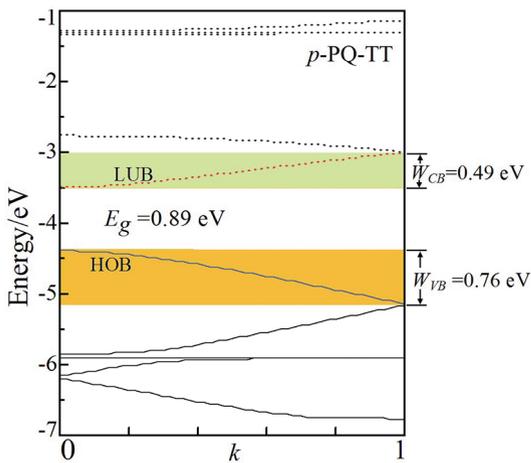


图 3 聚合物 p-PQ-TT 的能带结构

Fig. 3 Band structure of polymers p-PQ-TT

表 3 列出了 5 种 D-A 型聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级,价带( $W_{VB}$ )和导带( $W_{CB}$ )宽度,载流子有效质量(空穴— $m_H$ ,电子— $m_L$ )以及能隙( $E_g$ )数据. 图 3 为聚合物 p-PQ-TT 的能带结构图,上面五条虚线为空带,下面五条实线为满带, HOB 为最高占据带(价带),LUB 最低空带(导带). 能带宽度为载流子在每条能带内的能级扩展(如图 3 所示),能带越宽则表明处于这个带中的电子的离域程度越大. 载流子有效质量定义为:  $m_e = \hbar^2 [\partial^2 E(k)/\partial k^2]^{-1}$ ,式中二阶偏导由能带结构中价带(图 3 中 HOB)顶和导带(图 3 中 LUB)底附近数据拟合获得. 载流子有效质量  $m_e$  则表征电子或空穴的迁移能力,数值越小迁移能力越强.

表 3 数据显示,聚合物依照 p-Q-TT  $\rightarrow$  p-BT-TT  $\rightarrow$  p-PQ-TT  $\rightarrow$  p-TQ-TT 的顺序, HOMO 能级依次升高, LUMO 能级逐渐降低,从而导致能隙(即 HOMO 与 LUMO 能级差)也依次降低. 这一

顺序与上述 4 种聚合物中的电子受体强度顺序(Q < BT < PQ < TQ)高度一致,即电子受体强度越大,能隙越低. 显然,电子受体强度越大,聚合物分子中电子供体与电子受体的相互作用也越强烈,即使电子受体的低能级和电子供体的高能级发生杂化,产生了新的电子结构. 能隙变化趋势也与表 2 中所列供体环上的键长交替值( $\delta_{BA}$ )和聚合链上的键长交替值( $\delta_D$ )顺序高度一致,即键长交替减小,能隙亦随之降低. 也就是说,对于基于 TT 的 D-A 型共轭聚合物,在一定程度范围内电子受体强度增大,键长交替减小,能隙降低. 因此,电子受体强度是影响 D-A 型共轭聚合物电子性质的重要影响因素,在一定范围内,电子受体强度增大,有利于获得较低能隙. 但是,观察聚合物 p-BBT-TT 的相关参数发现,尽管其分子中包含的电子受体 BBT 的吸引电子能力比 p-TQ-TT 分子中的电子受体 TQ 更强,但是其能隙值(1.17 eV)反而比 p-TQ-TT 的能隙(0.39 eV)大了很多,也比 p-PQ-TT 的能隙(0.89 eV)大. 由此可发现,电子受体的强度太大时,供体和受体的相互作用过强,从而使分子的几何结构(如桥键、键长交替等)和电子结构(电荷分布等)发生不利于  $\pi$  电子离域的变化,即键长交替反而增大,能隙变宽等.

观察表 3 中能带宽度值可以发现,无论是价带宽度( $W_{VB}$ )还是导带宽度( $W_{CB}$ ),除聚合物 p-BBT-TT 外,依然随着电子受体的强度的增大而变大,即能带宽度 p-Q-TT < p-BT-TT < p-PQ-TT < p-TQ-TT,电子离域程度依次增大. 聚合物 p-BBT-TT 能带宽度变化呈现相反的变化规律,即 p-BBT-TT 分子中的电子受体 BBT 的吸引电子能力最强,但其能带宽度反而比 p-BT-TT、p-PQ-TT 和 p-TQ-TT 更窄. 值得注意的是,除聚合物 p-BBT-TT 外,空穴有效质量  $|m_L|$  也随电子受体强度变化而有规律的变化,即电子受体强度增大,空穴有效质量减小,电子迁移能力增强. 从表 3 所列数据来看,电子有效质量  $m_L$  与电子受体强度变化趋势没有太明显的关联,可能是因为载流子有效质量是用价带顶和导带底附近的数据拟合估算获得,其值有一定的偏差所致. 综上所述,对于 D-A 型共轭聚合物,电子受体强度增加有利于减小键长交替和降低能隙,并使能带变宽. 但如果电子受体的强度过大,电子供体与电子受体相互作用太强,反而会聚合物分子的键长交替增大,能隙升高,能带变窄,电子迁移能力减弱.

表 3 聚合物的电子性质(BC/B3LYP/6-31G(d))

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

Polymer	Acceptor	HOMO (eV)	LUMO (eV)	<sup>a</sup> W <sub>VB</sub> (eV)	<sup>b</sup> W <sub>CB</sub> (eV)	Effective mass ( $m_e$ )		$E_g$ (eV)
						<sup>c</sup> $m_H$	<sup>d</sup> $m_L$	
p-Q-TT	Q	-4.80	-2.80	0.57	0.38	-3.10	3.10	2.00
p-BT-TT	BT	-4.84	-3.22	0.63	0.41	-2.82	∞	1.62
p-PQ-TT	PQ	-4.39	-3.49	0.76	0.49	-2.29	3.34	0.89
p-TQ-TT	TQ	-4.33	-3.94	0.93	0.65	-1.10	1.22	0.39
p-BBT-TT	BBT	-4.88	-3.72	0.60	0.27	-3.95	6.20	1.17

<sup>a</sup>W<sub>VB</sub>: Valence bandwidth; <sup>b</sup>W<sub>CB</sub>: Conduction bandwidth; <sup>c</sup> $m_H$ : effective mass of hole; <sup>d</sup> $m_L$ : effective mass of electron.

## 5 结 论

采用 DFT 方法,在一维周期边界条件下,研究了基于噻吩并[3,2-b]噻吩的 5 种电子供体、电子受体交替排列的 D-A 型共轭聚合物材料的电子结构和性质. 研究发现,在以 TT 为电子供体的 D-A 型共轭聚合物中,电子受体强度对聚合物的几何结构、电子结构和性质有重要影响. 在一定范围内,电子受体强度增加,有利减小基于 TT 的 D-A 型共轭聚合物的键长交替和降低能隙,并使能带变宽,电子离域程度增大,电子迁移能力增强,从而改善 D-A 型聚合物的光电性能. 在分子设计或合成时,通过选取合适的电子受体和电子供体结构单元,有望获得光电性能优良的导电聚合物材料.

## 参考文献:

- [1] 兰子平,王海峰,陈自然,李权. 苊衍生物有机半导体分子的电荷传输性质[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2017, 54: 347.
- [2] 程建宇. 氧化石墨烯-单壁碳纳米管复合物的超电容性能研究[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2017, 54: 156.
- [3] Fu Y, Wang X, Chen M J, *et al.* The effects of electron-acceptor strength and donor-to-acceptor ratio on the electronic properties of thieno[3,2-b]thiophene-based donor-acceptor copolymers [J]. *Mol Simul*, 2014, 6: 439.
- [4] Kim Y J, Kim H N, Hwang M C, *et al.* A weak donor/strong acceptor alternating copolymer for efficient bulk heterojunction solar cells [J]. *Synth Metals*, 2014, 198:93.
- [5] 傅杨武,申伟,陈明君. 供体-受体型共轭聚合物电子结构和导电性能的理论设计[J]. 高分子学报, 2013, 7: 870.

- [6] Havinga E E, Hoeve W Ten, Wynberg H. A new class of small band gap organic polymer conductors [J]. *Polymer Bull*, 1992, 29: 119.
- [7] Pai C L, Liu C L, Chen W C, *et al.* Electronic structures and properties of alternation donor-acceptor conjugated copolymers: 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) copolymers and model compounds [J], *Polymer*, 2006, 47: 699.
- [8] 陈明君,傅杨武,祁俊生. 受体强度及 D/A 比对 D-A 型共轭聚合物几何结构和电子性质的影响研究 [J]. 高分子学报, 2016(1): 31.
- [9] Davies J A, Elangovan A., Sullivan P, *et al.* Rational enhancement of second-order nonlinearity: bis-(4-methoxyphenyl) hetero-aryl-amino donor-based chromophores: design, synthesis, and electrooptic activity [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10565.
- [10] McCulloch I, Heeney M, Bailey C, *et al.* Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility [J]. *Nat Mater*, 2006, 5: 328.
- [11] Li Y, Singh S P, Sonar P. A high mobility p-type DPP-thieno[3,2-b]thiophene copolymer for organic thin-film Transistors [J]. *Adv Mater*, 2010, 22: 4862.
- [12] Parr R G. Density functional theory of atoms and molecules [M]. New York: Oxford University Press, 1989.
- [13] Beche A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648.
- [14] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.*

- Gaussian 03 Revision A. 01[CP]. Pittsburgh PA; Gaussian Inc. , 2003.
- [16] Foster J P, Weinhold F. Natural hybrid orbitals [J]. J Am Chem Soc, 1980, 102: 7211.
- [17] Bader R F. W. Atoms in Molecules, a quantum theory; international series of monographs in chemistry, 22 [ M ]. Oxford: Oxford University Press, 1990.
- [18] Fu Y, Shen W, Li M. Theoretical analysis on the electronic structures and properties of PPV fused with electron-withdrawing unit: monomer, oligomer and polymer[J]. Polymer, 2008, 49: 2614.
- [19] 傅杨武, 陈明君. D-A 型共轭低聚物的电子性质及 D-A 比对其影响的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2013(2): 447.

**引用本文格式:**

中文: 傅杨武, 陈明君, 周胡来, 等. 电子受体强度对基于 Thieno[3,2-b]thiophene 的共轭聚合物电子性质的影响 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2018, 55: 1275.

英文: Fu Y W, Chen M J, Zhou H L, *et al.* The effects of electron-acceptor strength on the electronic properties of thieno[3,2-b]thiophene-based donor-acceptor copolymers [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2018, 55: 1275.