

研究与试制

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2022.03.005

单分子水平研究非共价分子构象锁对电荷传输的影响*

石洋洋^{1,2}, 马静静^{1,2}, 王治业^{1,2}, 肖博怀^{1,2}, 余 蕾^{1,2}, 李云川^{1,2**},
孙铭俊^{1,2}, 钱功明^{2,3}, 常 帅^{1,2}

(1. 武汉科技大学 材料与冶金学院, 武汉 430081; 2. 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081;
3. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 武汉 430081)

摘 要: 采用扫描隧道显微镜 (STM) 对含 NCLs 的有机共轭模型分子进行单分子电导测量, 在单分子水平上研究 NCLs 对分子内电荷传输的影响。研究表明, NCLs 可以通过平面化分子构型和调节分子带隙来提高分子内的电荷传导, 同时 DFT 计算证实 NCLs 可以通过建立额外的隧穿通道进一步提升分子内的电荷传导效率。研究结果可为基于 NCL 设计高效率的有机共轭光伏电池材料提供理论和实验依据。

关键词: 单分子测量技术; 扫描隧道显微镜; 非成键构象锁; 有机共轭模型分子

中图分类号: TN201 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2022)03-0181-06

Research on the Effect of Nonbonding Conformation Locking on Charge Transport at Single Molecule Level

SHI Yangyang^{1,2}, MA Jingjing^{1,2}, WANG Zhiye^{1,2}, XIAO Bohuai^{1,2}, YU Lei^{1,2}, LI Yunchuan^{1,2},
SUN Mingjun^{1,2}, QIAN Gongming^{2,3}, CHANG Shuai^{1,2}

(1. School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, CHN; 2. State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan 430081, CHN; 3. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, CHN)

Abstract: Utilization of nonbonding conformational locks (NCLs) to enhance the electron mobility of solar cell materials and the photovoltaic conversion efficiency of the devices has been widely accepted. Currently, studies on the working mechanism of NCLs were mainly based on macroscopic experiments, while the regulation of charge conduction mechanism by NCLs at single-molecule level was rarely researched. In this paper, single-molecule conductance measurements of organic conjugated molecular systems containing NCLs were performed using scanning tunneling microscopy (STM) to

收稿日期: 2022-3-17

* 基金项目: 优秀中青年科技创新团队计划项目(T2021002)

作者简介: 石洋洋(1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为分子电子学, 单分子电导测量; (E-mail: 1223685129@qq.com)

李云川(1988—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事有机发光半导体材料的研究; (E-mail: yc.l@wust.edu.cn)

常 帅(1984—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事单分子电导的研究。(E-mail: schang23@wust.edu.cn)

** 通讯作者

investigate the effect of NCLs on intramolecular charge transport at the single-molecule level. It showed that NCLs could promote intramolecular charge conduction by planarizing the molecular conformation and modulating the molecular band gap, while DFT calculations could confirm that NCLs could furtherly enhance intramolecular charge conduction by establishing additional tunneling channels. Therefore, the results of this study provided a theoretical and experimental foundation for the design of high-efficiency organic photovoltaic materials based on NCLs.

Key words: single molecule measurement technology; scanning tunneling microscope; nonbonding conformational lock; a model of molecule organic conjugate

引 言

有机太阳能电池(OPV)具有轻薄、可印刷加工等优势,OPV材料一直是太阳能应用技术研究的热门领域。根据OPV器件的工作原理,其光电转化过程是将光子转换为自由载流子,包括:激子的产生,扩散和解离,以及载流子的收集。激子将在给/受体材料的界面附近被解离成束缚能不同的电子-空穴对^[1],这些电子-空穴对在内置电场的帮助下被分离成自由载流子^[2-4]。然而,大多数有机材料对电荷的运输能力有限,导致载流子迁移率较低。因此,材料工作者需要对OPV材料的结构进行设计和改进来提高其载流子迁移率,进而改善器件的性能^[5-7]。

目前,宏观实验和单分子理论计算研究均表明有机半导体材料分子主链的构象对其电子迁移能力有重要的影响,因此调节分子主链构象以获得高的平面性对于精确调节分子带隙和电荷运输/转移性质至关重要,即通过构建高平面的 π -共轭电子体系可获得高迁移率的有机半导体^[8-15]。实现具有高平面性的 π -共轭系统主要有两种策略:一种是通过共价键将相邻的芳香环连接起来,从而限制单键的旋转,但这种方式大大提高了材料合成的难度^[16]。另一种是近年来发展的通过分子内非成键的原子相互作用来抑制单键的旋转,也即非共价构象锁(NCLs),采用包括: $S\cdots O$ 、 $N\cdots S$ 、 $X\cdots S$ (其中 $X=Cl$ 、 Br 、 F)、 $H\cdots S$ 等代表性的原子间相互作用来提高 π -电子系统的平面性和刚性^[17]。因此,通过采用NCLs能更方便地获得高平面性的共轭OPV材料。

1993年,McCullough等人^[18]发现构象可以调节聚(3-烷基噻吩)的电导率,提出了调控分子构象的功能分子设计策略(图1(a)),并通过离子交换膜的方法证明了NCLs可以提升聚(3-烷基噻吩)的电导率^[19]。Meille等人报道了二氧基取代的3,3'-二氧基-2,2'-双噻吩(BTOR)由于分子内非共价 $S\cdots O$ 相互作用,具有完全的平面结构^[20,21](图1(b))。这些聚合物

单元的平面度/刚性可以降低重组能,增强分子间的堆积,形成更长的激子扩散距离和强的分子间电子耦合^[22]。2015年Shi等人通过这种 $S\cdots O$ 相互作用使聚(3,4-乙二氧基噻吩)(PEDOT)具有高的 π 平面性和高度离域的载流子,在掺杂状态下具有很高的导电性^[23](图1(c))。目前,带有 $S\cdots O$ 构象锁的共轭聚合物已被广泛应用于有机电子、太阳能电池中的给体材料,以实现高的光电转换效率(PCE)^[24]。当前关于NCLs在改善电荷传导方面的研究主要基于宏观的实验和理论计算模拟展开,而在单分子水平上关于NCLs对电荷传输的作用机制的报道却十分有限^[25,26],导致采用NCLs指导合成OPV材料的分子设计策略缺乏分子水平的实验和理论数据支撑^[27]。

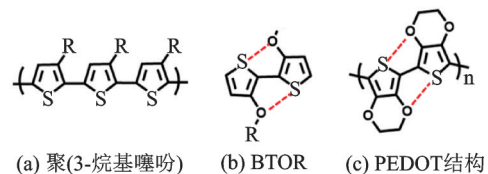


图1 具有构象锁的共轭分子

Fig.1 Conjugated molecules with conformational lock

目前,单分子电导技术已经成为一种研究单分子电荷传输性质的可靠技术手段^[28-33]。单分子电导测试的基本原理是把分子连接到电路中,构成电极-分子-电极分子结,在一定的偏压下测试分子的电荷传输性质^[31]。本工作采用扫描隧道显微镜固结法(STM-FJ)构筑与分子长度一致的纳米间隙,待测的目标分子在热运动下与两个金电极连接,从而形成隧道结^[34];通过单分子电导方法和DFT计算模拟结合,对目标分子的单分子电学性质进行研究。研究以DT-B(1,4-二(噻吩-2-基)苯)为基础骨架分子,通过引入酯基和甲氧基来设计DT-CB(2,5-二(噻吩-2-基)对苯二甲酸二甲酯)和DT-OB(2,2'-(2,5-二甲氧基-1,4-苯基)二噻吩)分子(图2),最终合成这三个有机共轭分子。这些分子可以通

过一步偶联反应得到,通过核磁和质谱可以证实目标产物是所设计的分子。这三个分子长度相近,DT-CB和DT-OB分子由于分子内S...O之间的相互作用力,可以在分子内形成NCLs。因此,基于这三个分子可以针对性地研究NCLs对分子内电荷传输的影响。单分子电导研究表明,DT-CB由于酯基的吸电子性,使其HOMO能级与金费米能级的匹配性降低,并且大位阻的酯基使其分子平面性变差;根据单分子隧穿理论,DT-CB的电导应低于DT-B的电导;但实验中发现DT-CB比DT-B拥有更强的电荷传导能力,是由于DT-CB分子中NCLs的作用。DT-OB中给电子性的甲氧基使其HOMO能级与金费米能级的匹配性增加,并且其分子平面性也更好,使得DT-OB在实验中的电导是最大的。因此,本研究揭示了NCLs在提升有机共轭分子内电荷传输方面的巨大潜力,有力地支撑了基于NCLs来设计高效率OPV分子的设计策略。

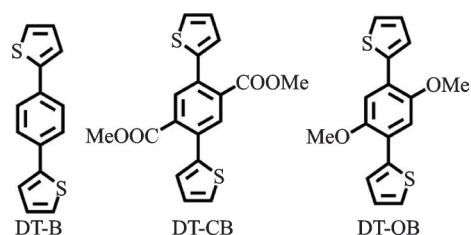


图2 含S...O构象锁的共轭分子:DT-B,DT-CB,DT-OB结构

Fig.2 Conjugated molecules with the S...O conformation lock:DT-B, DT-CB, DT-OB structures

1 实验

1.1 材料制备与实验条件

DT-B,DT-CB和DT-OB三个分子通过经典的铃木偶联(suzuki)反应合成,并采用 ^1H NMR和 ^{13}C NMR对DT-B,DT-CB和DT-OB的结构进行了表征验证。

通过电化学腐蚀0.2 mm直径的金丝制备了纳米金针尖,采用过氧化氢和浓硫酸以1:3浓度配制的食人鱼溶液(Piranha)进行清洗。金基底采用氮气高温燃烧,从而获得Au(111)晶面的金片^[27]。

电导测试是在1,2,4-三氯苯(TCB)配制的溶液中进行,浓度为0.1 mM。溶液池采用超纯水清洗,氮气吹干。设置针尖偏压为0.01 V,积分增益为0.1,采用扫描隧道显微镜固结法(STM-FJ)测量电导,设置了不同的基线电流,如,0.01,0.1,1,5.37,

10,15,20 nA。根据DT-B,DT-CB和DT-OB三个分子出现的信号数量,确定了最佳的基线电流为5.37 nA,这意味着三种结构在分子结中具有相同的优势接触构象,即DT-B的两个噻吩分别与Au基底和Au针尖连接。经过优化的结构,硫原子距离(0.82 nm)与分子结长基本一致。

1.2 理论计算方法

通过DFT计算可以证实DT-B,DT-CB,DT-OB这三种分子的单分子电导趋势。在密度泛函理论(DFT)的B3LYP/6-31G(d,p)水平下,使用Gaussian 09软件包在298 K对DT-B,DT-CB,DT-OB这三种分子进行了几何优化^[35]。此外,还进行了频率计算,以确定所计算结构的特征为最小值。采用密度泛函理论(DFT)结合非平衡格林函数(NEGF)方法在ATK中得到透射谱和透射路径。结构优化时,底层三层金原子被固定,直到每个原子上的剩余力都小于0.05 eV/Å时,整个散射区域的几何形状就弛豫结束。计算采用金原子为单泽塔极化(SZP)基集、其它原子为双泽塔极化(DZP)基集的GGA-PBE交换相关函数。K点采样设置为 $5 \times 5 \times 150(x,y,z$ 方向),网格截止能量为75 eV,传输计算采用 21×21 的K点以提高精度。计算了DT-B,DT-CB,DT-OB的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)的分子前线轨道图,研究了分子的二面角,HOMO-LUMO等。

2 结果与讨论

基于DFT理论模拟的DT-B、DT-CB和DT-OB最优构型,三个分子长度一致,均为0.82 nm。根据非相干隧穿方程 $G = G_0 \times \exp(-\beta L)$ ^[27],电导差异与分子长度无关,而只与分子的结构特性相关,即取代基对分子电导造成的影响。实验中,采用循环伏安法(CV)研究了取代基对这三个分子氧化还原电位的影响。根据循环伏安法曲线,DT-B、DT-CB和DT-OB的氧化电位分别为1.38 eV、1.7 eV和1.1 eV(见表1)。DT-CB的氧化电位升高主要是由于酯基作为吸电性的基团,分子内的电荷转移作用使得噻吩上电荷密度降低,增加了噻吩基团被氧化的难度;DT-OB的氧化电位降低是由于甲氧基作为给电性的基团,可以增加噻吩的电荷密度,继而降低噻吩基团的氧化难度。根据公式(1)^[36],计算的HOMO值分别为-5.65 eV、-5.97 eV和-5.37 eV。采用紫外可见吸收光谱法测得了

目标分子在二氯甲烷中的吸收光谱,根据吸收边位置可以推导出这三个分子的带隙大约为 3.33 eV、3.16 eV 和 3.1 eV^[37]。分子的 LUMO 能级可以通过将 HOMO 能级和光学带隙相加获得,分别为 -2.32eV、-2.81 eV 和 -2.27 eV^[37]。通过比较分子的 HOMO 和 LUMO 能级位置,可以发现三个分子的 HOMO 更接近金费米能级 (-4.60 eV),所以 DT-B、DT-CB 和 DT-OB 主要通过 HOMO 传输电荷^[38]。DT-B、DT-CB 和 DT-OB 的 HOMO 与金费米能级的隧穿势垒 (ϵ) 分别为 1.05 eV、1.37 eV 和 0.77 eV。由于两个能级越接近产生的耦合越强^[39],因此可以推断 DT-B、DT-CB 和 DT-OB 分子的 HOMO 与金费米能级之间的耦合 (Γ) 将先变小后增强。而这一点和噻吩中的硫原子电荷密度关系一致,即 DT-B、DT-CB 和 DT-OB 中噻吩硫原子的电荷密度也是先降低后增加,导致分子对金电极的供电子能力发生类似变化,继而耦合强度 (Γ) 也和该趋势一致。单一的传输通道函数(公式(2))表明,当分子的耦合强度 (Γ) 越强,能量差 (ϵ) 越小,可以产生更大的电导 G ^[40]。因此,假设非共价构象锁仅仅起调节分子能级的作用,根据理论可以预测分子的电导趋势应为: $G_{DT-OB} > G_{DT-B} > G_{DT-CB}$ 。

$$\text{HOMO} = (E_{\text{ox}} + 4.8 - E_{(1/2)} F_c / F_c^+)^{[36]} \quad (1)$$

$$G = G_0 \Gamma (E_F) = \frac{\Gamma^2}{\epsilon^2 + \Gamma^2} G_0^{[40]} \quad (2)$$

其中二茂铁的氧化还原电位 $E_{(1/2)} F_c / F_c^+ = 0.53$ eV, Γ 为耦合强度, ϵ 为 HOMO 与金电极费米能量之差。

在测试的样品池中加入含有目标分子的溶剂时,可以探测到明显的电流跳跃信号;而测试空白的溶剂时,则观测不到明显的电流跳跃信号,这表明实验观测到的信号来自于目标分子^[27, 41]。采用

表 1 分子的电化学电位和能级以及实验电导数据

Tab.1 Electrochemical potentials and energy levels of the molecules and experimental conductivity data

共轭分子	λ^a/nm	$E_{\text{ox}}^b/\text{eV}$	E_g^c/eV	HOMO ^d / eV	LUMO ^e / eV	G/nS
DT-B	324	1.38	3.33	-5.65	-2.32	6.3
DT-CB	289	1.7	3.16	-5.97	-2.81	12.6
DT-OB	357	1.1	3.1	-5.37	-2.27	22.3

注:^a峰值, ^b循环伏安法测量的氧化电位, ^c E_g 由紫外可见吸收光谱估算, ^dHOMO=($E_{\text{ox}} \pm 4.4$), ^eLUMO= HOMO+ E_g 。 ^apeak, ^boxidation potential measured by cyclic voltammetry, ^c E_g estimated from UV-Vis absorption spectra, ^dHOMO=($E_{\text{ox}} \pm 4.4$), ^eLUMO= HOMO+ E_g 。

STM-FJ 方法,设定基线电流为 5.37 nA 时,金针尖一金基底电极间的距离为 0.82 nm,与分子长度相当,有利于分子接入到纳米间隙之间产生电流跳跃信号。通过调整基线电流的大小,实验发现当基线电流为 5.37 nA 时,产生的信号数是最多的。通过对基线电流为 5.37 nA 时的跳跃电流信号进行统计,发现 DT-B、DT-CB 和 DT-OB 均有一个明显的电导峰,峰值分别为 6.3 nS 和 12.6 nS, 21.9 nS(图 3(a)、(b)、(c))。三个目标分子的电导重复测试结果表明,实验测试结果具有很好的重复性图(4(a))。比较 DT-CB、DT-B 和 DT-OB 三个分子的实验电导发现,DT-OB 的电导最高,与理论结果一致。然而,DT-CB 的电导却大于 DT-B。与 DT-B 相比,DT-CB 上的酯基使其电导增加了 1 倍,DT-OB 因为甲氧基的作用,使其电导率增加了约 2.5 倍。因此,这里的吸电子酯基基团并没有降低 DT-CB 分子的电荷传导能力;与文献中供电子甲氧基对电荷传导的影响相比^[42],这里的甲氧基团对分子电导的提升作用更加的明显。因此需要更加深入地研究取代基对电导的调节作用。

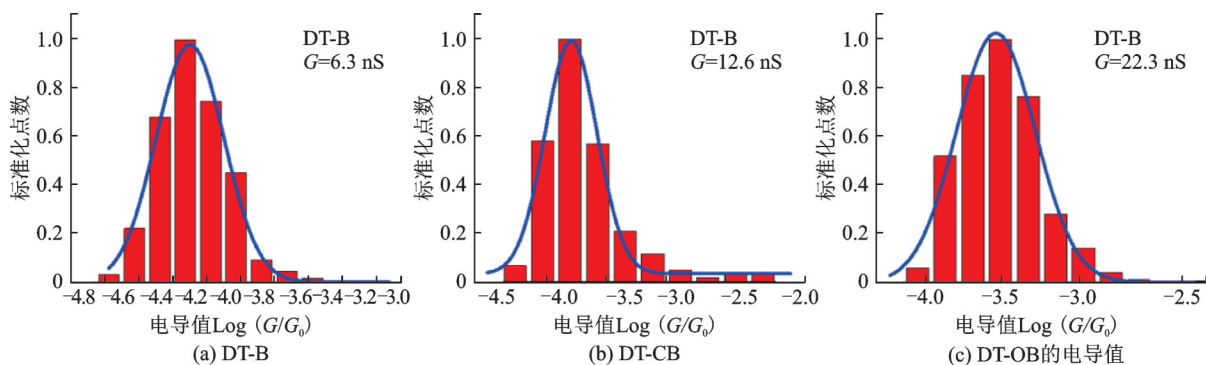


图 3 电导值测量

Fig.3 Conductance measurements

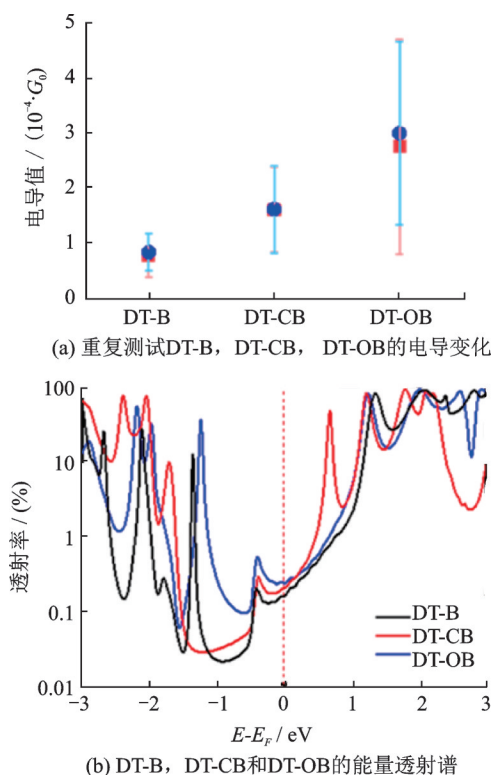


图4 电导重复实验和透射率计算

Fig.4 Conductance repetition experiment and transmission calculation

由于分子的电导与其分子平面性密切相关,研究表明电导与分子的二面角关系为 $G \propto \cos^2 \theta_1 \times \cos^2 \theta_2$ ^[43]。根据计算结果可知,DT-CB的二面角($\theta_1/\theta_2 = -49.73/49.72$)相较于DT-B的二面角($\theta_1/\theta_2 = -26.39/26.39$)明显增大,DT-CB与DT-B的比例为0.272:1(见表2)。因此,即使不考虑能级匹配性差异对电导造成的不利影响,DT-CB的平面性变差,也会导致DT-CB相较于DT-B的电荷传输性能降低。但实验测量DT-CB的电导却大于DT-B的电导,提升了1倍。通过比较分子的结构,可以看出

表2 计算了两个噻吩环之间的扭角、分子轨道能级、带隙、电导值以及S...O间距

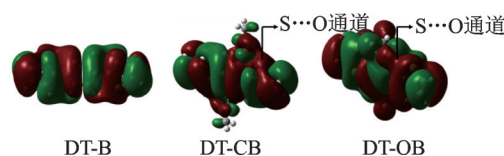
Tab.2 Calculated torsion angles, molecular orbital energy levels, band gaps, conductivity values, and S...O spacing between the two thiophene rings

共轭分子	扭角/(°)	HOMO/eV	LUMO/eV	Gap/eV	$G(\times 10^{-3} G_0)$	S-O/nm
DT-B	-26.39/26.39	-5.45	-1.41	4.04	1.5	—
DT-CB	-49.73/49.72	-5.71	-1.81	3.90	1.96	0.28
DT-OB	-21.77/21.77	-5.00	-1.30	3.70	2.25	0.27

3 总结

综上所述,研究设计并合成了三个有机共轭分子DT-B、DT-CB、DT-OB,并通过STM技术研究了三个分子的电导。根据分子的能级和二面角对

DT-CB/DT-OB分子由于S...O之间的原子间距(0.28 nm/0.27 nm)小于其范德华半径之和(0.32 nm)^[44],意味着DT-CB/DT-OB分子中存在着基于S...O相互吸引的NCLs相互作用。考虑到HOMO是这三个分子的电荷传输轨道,通过理论模拟得到分子的HOMO分布。在调整等值面(isovalue)到0.003之后,发现只有DT-CB和DT-OB分子的S...O键之间存在着明显的超共轭现象(图5)。这种由NCLs引起的分子轨道重叠也可以起到传输电荷的作用,因此这是除分子骨架之外的另一种电荷传输通道^[45]。由于这种传输电荷的方式不是通过化学键,因此也称为空间电荷传输通道。虽然DT-B的HOMO能级与金费米能级较近,其结构中并不存在NCLs所引起的空间电导作用,所以其电导小于DT-CB的电导。而DT-OB分子的甲氧基具有体积小、富电子的特点,其HOMO能级与金费米能级的隧穿能垒最小,分子平面性最好,并且包含NCLs所构筑的空间电荷传输通道,因此DT-OB分子的实验电导最大。根据能量透射谱,DT-B、DT-CB和DT-OB的电导分别为 $1.50 \times 10^{-3} G_0$ 、 $1.96 \times 10^{-3} G_0$ 、 $2.25 \times 10^{-3} G_0$,趋势与实验完全一致,即DT-B < DT-CB < DT-OB。这里计算的电导结果也同样不同于以往的计算,即吸电子的取代基会降低分子的电导,从理论上验证了NCLs对分子内电荷传输具有很好的提升作用。

图5 DT-B、DT-CB和DT-OB分子最高占据轨道(HOMO)
Fig.5 Highest occupied orbitals (HOMO) of DT-B, DT-CB and DT-OB molecules

电导的影响,可以预测 $G_{DT-CB} < G_{DT-B} < G_{DT-OB}$,而实验中三个分子的电导趋势为 $G_{DT-B} < G_{DT-CB} < G_{DT-OB}$,这主要是由于DT-CB和DT-OB中存在的NCLs对电导的影响。通过理论计算进一步发现,NCLs提升分子电导并不是由于分子平面性的改善,而是得益

于其产生的空间电荷传导路径。因此,这里的单分子电导研究结果证明了引入NCLs在提升分子电导方面的作用,可以为设计高性能的OPV材料提供单分子层面的实验依据。

参 考 文 献

- [1] Yamanari T, Taima T, Sakai J, et al. Origin of the open-circuit voltage of organic thin-film solar cells based on conjugated polymers [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(6): 759-761.
- [2] Peumans P, Yakimov A, Forrest S R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(7): 3693-3723.
- [3] Koster L J A, Smits E C P, Mihailetchi V D, et al. Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells [J]. *Physical Review B*, 2005, 72(8): 085205.
- [4] Kietzke T. Recent advances in organic solar cells [J]. *Advances in Opto Electronics*, 2007, 11: 040285.
- [5] Burgués-Ceballos I, Lucera L, Tiwana P, et al. Transparent organic photovoltaics: A strategic niche to advance commercialization [J]. *Joule*, 2021, 5(9): 2261-2272.
- [6] Guérin G, Rincón-Mora G A. Power-conversion efficiency: Loss dominance, optimization, design insight [C]. 2021 IEEE International Symposium on Circuits and Systems, Daegu, South Korea, 2021, 1-5.
- [7] Nisato G, Hauch J. Current and future directions in organic photovoltaics [M]. Wiley-VCH, 2014: 587-598.
- [8] Zhang W. High-performance field-effect transistors fabricated with donor-acceptor copolymers containing S...O conformational locks supplied by diethoxydithiophenethenes [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(17): 6401-6410.
- [9] Dong T, Lv L, Feng L, et al. Noncovalent Se...O conformational locks for constructing high-performing optoelectronic conjugated polymers [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(34): 1606025.
- [10] Huang H, Yang L, Facchetti A, et al. Organic and polymeric semiconductors enhanced by noncovalent conformational locks [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10291-10318.
- [11] Xia B, Lu K, Yuan L, et al. A conformational locking strategy in linked-acceptor type polymers for organic solar cells [J]. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(6): 1323-1329.
- [12] Yu S, Chen Y, Yang L, et al. Significant enhancement of photovoltaic performance through introducing S...N conformational locks [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(41): 21674-21678.
- [13] Zhang W, Mao Z, Huang J, et al. High-performance field-effect transistors fabricated with donor acceptor copolymers containing S...O conformational locks supplied by diethoxydithiophenethenes [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(17): 6401-6410.
- [14] Zhu C, Mu A U, Lin Y H, et al. Molecular coplanarity and self-assembly promoted by intramolecular hydrogen bonds [J]. *Organic Letters*, 2016, 18(24): 6332-6335.
- [15] Tsuda A, Osuka A. Fully conjugated porphyrin tapes with electronic absorption bands that reach into Infrared [J]. *Science*, 2001, 293(5527): 79-82.
- [16] Huang H, Zhou N, Ortiz R P, et al. Alkoxy-functionalized thienyl-vinylene polymers for field-effect transistors and all-polymer solar cells [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(19): 2782-2793.
- [17] Shi Y, Feng H L, Ze K L, et al. Designing a high-performance A-D-A fused-ring electron acceptor via noncovalently conformational locking and tailoring its end groups [J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2019, 35(4): 355-360.
- [18] McCullough R D, Lowe R D, Jayaraman M, et al. Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes) [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1993, 58(4): 904-912.
- [19] Collard D M, Fox M A. A lamellar conducting polymer by self-assembly of an electropolymerizable monomer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(24): 9414-9415.
- [20] Ie Y, Huang J, Uetani Y, et al. Synthesis, properties, and photovoltaic performances of donor-acceptor copolymers having dioxocycloalkene-annulated thiophenes as acceptor monomer units [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(11): 4564-4571.
- [21] Marsella M J, Swager T M. Designing conducting polymer-based sensors: Selective ionochromic response in crown ether-containing polythiophenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(25): 12214-12215.
- [22] Samiullah M, Moghe D, Scherf U, et al. Diffusion length of triplet excitons in organic semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(20): 205211.
- [23] Shi W, Zhao T, Xi J, et al. Unravelling doping effects on PEDOT at the molecular level: From geometry to thermoelectric transport properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(40): 12929-12938.
- [24] Xin H, Guo X, Kim F S, et al. Efficient solar cells based on a new phthalimide-based donor-acceptor copolymer semiconductor: Morphology, charge-transport, and photovoltaic properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(30): 5303-5310.
- [25] Groves C. Developing understanding of organic photovoltaic devices: Kinetic Monte Carlo models of geminate and non-geminate recombination, charge transport and charge extraction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11): 3202-3217.
- [26] Liu X, Li Y, Ding K, et al. Energy loss in organic photovoltaics: Nonfullerene versus fullerene acceptors [J]. *Physical Review Applied*, 2019, 11(2): 024060.
- [27] Li Y, Xiao B, Chen R, et al. Single-molecule conductance investigation of BDT derivatives: An additional pattern found to induce through-space channels beyond $\pi-\pi$ stacking [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(57): 8325-8328.
- [28] Reed M A, Zhou C, Muller C J, et al. Conductance of a molecular junction [J]. *Science*, 1997, 278(5336): 252-254.