



共轭高分子的多级组装

李其易 雷霆 姚泽凡 王婕妤 裴坚

Multi-level Self-assembly of Conjugated Polymers

Qi-yi Li, Ting Lei, Ze-fan Yao, Jie-yu Wang, Jian Pei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2018.18223>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

两亲性共轭高分子聚(对亚苯基丁二炔)的合成与二维自组装

Synthesis and Two-dimensional Self-assembly of Amphiphilic and Conjugated Polymers Based on Poly(phenylenebutadiynylene)s
高分子学报. 2018, (11): 1442 [10.11777/j.issn1000-3304.2018.18100](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2018.18100)

高分子修饰金纳米粒子的自组装研究进展

Progress in Self-assembly of Polymer-coated Au Nanoparticles
高分子学报. 2018, (8): 1033 [10.11777/j.issn1000-3304.2018.18050](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2018.18050)

甲壳型液晶高分子的构筑、自组装及其功能化

Construction, Self-assembly, and Functionalization of Mesogen-jacketed Liquid Crystalline Polymers
高分子学报. 2017, (10): 1591 [10.11777/j.issn1000-3304.2017.17116](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2017.17116)

The Physical Chemistry for the Self-assembly of Peptide Hydrogels

Chinese J. Polym. Sci. 2018, 36(3): 366 [10.1007/s10118-018-2099-6](https://doi.org/10.1007/s10118-018-2099-6)

Self-assembly and Properties of Block Copolymers Containing Mesogen-Jacketed Liquid Crystalline Polymers as Rod Blocks

Chinese J. Polym. Sci. 2018, 36(7): 811 [10.1007/s10118-018-2115-x](https://doi.org/10.1007/s10118-018-2115-x)

An “In Vivo Self-assembly” Strategy for Constructing Superstructures for Biomedical Applications

Chinese J. Polym. Sci. 2018, 36(10): 1103 [10.1007/s10118-018-2170-3](https://doi.org/10.1007/s10118-018-2170-3)

· 专论 ·

共轲分子的多级组装*

李其易¹ 雷 霆^{2**} 姚泽凡¹ 王婕妤¹ 裴 坚^{1**}

(¹北京分子科学国家研究中心 生物有机分子工程教育部重点实验室

高分子化学与物理教育部重点实验室 软物质科学与工程中心 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

(²北京大学工学院材料科学与工程系 北京 100871)

摘 要 共轲高分子材料具有质轻、柔软、成本低、性能易于调控且可溶液加工等特点,在有机电致发光二极管、有机光伏、场效应晶体管与传感器件等领域有广泛的应用前景.共轲高分子体系中的多种弱相互作用使其可以形成复杂的多级组装结构,因此深入研究共轲高分子多级组装对于明确高分子功能材料构效关系具有重要意义.本文立足于系统对比共轲高分子多级组装与蛋白质多级组装的相似性,首次划分了共轲高分子多级组装中存在的四级结构:一级结构为通过共价作用形成的一维聚合物链结构,二级结构为通过分子间相互作用如 π - π 堆积(π - π stacking)、层状堆叠(lamellar packing)和链缠结等形成的一条或多条聚合物链组装结构,三级结构为不同相行为对应的聚集结构,例如结晶、无定形区域(crystalline and amorphous region)和过渡区域等,四级结构为多组分相互作用及相分离的材料体系.多级结构相互关联,共同决定了共轲高分子材料的光、电、热等物理性质.本文总结了近年来共轲高分子多级组装的相关研究工作,为观察和理解并指导高分子多级组装、建立完整的“构效”关系、优化器件性能提供了新视角.

关键词 共轲高分子,超分子化学,溶液自组装,构效关系

分子自组装现象普遍存在于自然界和生物体系中,是生物大分子形成特定结构与功能的重要过程.生物大分子如蛋白质、核酸等,其复杂、精巧的功能来源于它们特定的多级组装结构.生物大分子的多级组装通过分子间多种弱相互作用协同实现,例如,在蛋白质的多级组装结构中,一级结构为多肽或蛋白质中多种氨基酸的线性序列^[1](图1(a));二级结构为多肽链中利用非共价作用,自发组装形成的 α 螺旋, β 折叠等有规则的多肽链构象^[2](图1(b));三级结构指由二级结构元件(α 螺旋, β 折叠, β 转角, 无规卷曲等)构成的蛋白质三维结构^[3](图1(c));四级结构是指由多条各自具有一、二、三级结构的肽链通过非共价键相互作用连接起来的结构形式(图1(d)).小至氨基酸种类、序列的改变,大至肽链空间结构的不同,都有可能影响蛋白质功能的发挥.

共轲高分子体系可以通过复杂多变的非共价相互作用进行组装,形成具有不同微观结构的聚集态,因此,聚合物半导体器件有着不同于无机半导体材料的电荷传输过程.聚合物薄膜器件的载流子传输机理通常为快速的链内传输(图2(a)途径1)与较慢的链间跳跃传输的结合.载流子通过沿聚合物骨架的 π 电子离域实现链内传输,理论预测此过程可实现超高迁移率.链内传输更大程度上由聚合物骨架的有效共轲长度决定,而有效共轲长度受沿聚合物骨架的扭转无序等因素限制^[4].时间分辨微波导电率测试表明,梯形聚合物链内迁移率可达 $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 以上^[5].因此,减小聚合物骨架扭转角或使用刚性骨架等设计策略可以通过增加有效共轲长度而促进载流子链内传输.在共轲聚合物薄膜的微观形貌中,有序结晶区常常与无序非晶区共存,链间传输通常通过2种途

* 特约专论; 2018-10-17收稿, 2018-11-13修稿, 2018-12-13网络出版.

** 通讯联系人, E-mail: tinglei@pku.edu.cn; jianpei@pku.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2018.18223

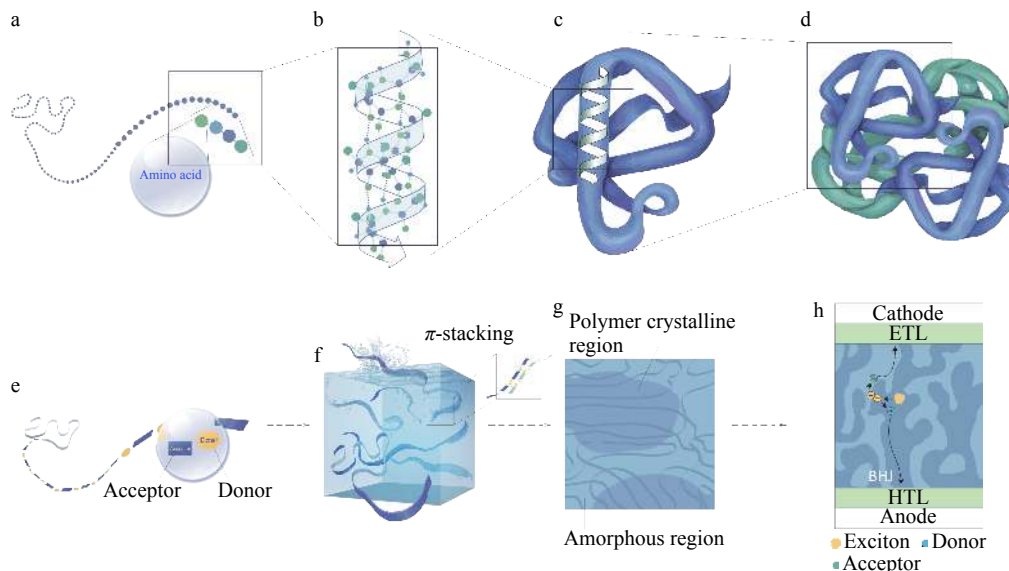


Fig. 1 Schematic representation of multi-level self-assembly process of (a – d) proteins and (e – h) conjugated polymers: (a) linear sequence of amino acids forming protein primary structure; (b) one common secondary structural element: α helix; (c) a protein tertiary structure with one or more protein secondary structures; (d) the number and arrangement of multiple folded protein subunits in a protein quaternary structure; (e) a conjugated polymer chain formed by donor and acceptor units; (f) polymer aggregates formed through π - π stacking interactions in solution state; (g) the coexistence of polymer crystalline and amorphous regions in a polymer thin film; (h) phase segregation structure of a typical bulk-hetero junction (BHJ) organic solar cell. ETL, electron transporting layer; HTL, hole transporting layer

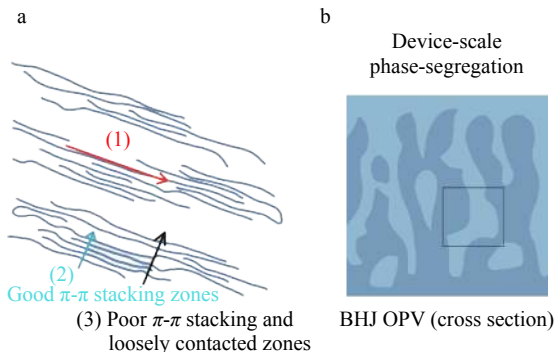


Fig. 2 (a) Schematic of the charge transport mechanism in a polymer thin film; (b) Schematic of the device-scale phase-segregation in a typical bulk-hetero junction (BHJ) organic solar cell

径: (1)在有序堆积区域的传输,可能类似有序堆积的小分子的跃迁机理(图2(a)中途径2);(2)无序区域传输,载流子传输速率很慢(图2(a)中途径3)。显然,电荷在有序堆积区域中的传输过程能有效补偿无序区域中的,从而促进整体的链间传输过程。对于途径2,电荷传输类似小分子中的跃迁过程,此由2个重要因素决定:重组能和电子耦合^[6],更小的重组能和更强的链间电子耦合有利于载流子传输,相较链内有效的 π 轨道重叠,链

间较差的 π 轨道重叠往往使后者成为载流子传输的决速过程。此外,在包含共轭高分子的多组分功能器件中,常需要多组分协同实现功能,此时影响电荷传输的因素更为多样,如对于聚合物太阳能电池材料,共混薄膜的相分离程度也会影响材料的电荷传输(图2(b))。

因此,小到分子尺度的共轭基元堆积参数,大到介观尺度的聚集态行为都会对载流子传输过程产生影响,然而共轭高分子材料宏观上的光电性质受到构成器件的小分子到聚合物的所有组装过程的影响,器件性能无法受单一变量控制,同时调控不同尺度的分子排列非常困难。有机半导体材料科学的研究重点是“结构与性能”的关系,即宏观上材料的光电性质受到构成器件的小分子或聚合物的分子结构、化学环境和固相组装的影响。发展高性能有机半导体器件的挑战之一在于如何控制分子或聚合物主链在每一相中的排列,使得它们对于所有相关的光电过程都是最优情况。为得到更好的光电性能,我们需要了解并精细调控各尺度范围内的共轭高分子聚集体结构。将共轭高分子体系中的多级组装结构(图1(e)~1(h))和蛋白质的多级组装进行类比,表1总结了共轭聚

合物四级结构的定义和结构特征: 将通过共价作用形成的一维聚合物链结构视作一级结构(图1(e)); 在溶液或固相加工过程中, 聚合物链段通过分子间相互作用如 π - π 堆积、层状堆叠和链缠结等形成的一条或多条聚合物链组装结构视作二级结构(图1(f)); 共轭聚合物不同相行为对应的聚集结构如结晶、无定形及过渡区域视作三级结构(图1(g)); 最后, 可以将多组分相互作用及相分离的材料体系视为其四级结构(图1(h)). 共轭高分子不同尺度的聚集态结构的变化都可能影响其作为功能材料的最终性能, 多级组装的驱动力——非共价作用的多样性使得组装结构变化复杂多样, 建立一个研究多级组装及器件性能联系的明确脉络较为困难; 另外, 对于多数有机半导体器件, 聚合物组装过程始于溶液, 过去的研究往往在化学结构, 固相聚集态行为与器件性能之间建立联系, 并未研究聚合物溶液组装过程的细节, 实际上, 对聚合物溶液自组装行为的研究亦为摸索多级组装结构的演变提供了基础.

1 共轭高分子的一级结构

在蛋白质的多级组装过程中, 一级结构为构成多肽分子中多种氨基酸的排列顺序, 多肽结构可以通过高效的固相合成的方法准确设计并得到. 同样, 在共轭高分子的结构设计中, 聚合物分子给受体片段的选择、骨架共轭程度和平面性、分子能级和分子量等因素在材料设计过程中能精确调节, 我们将这些可控结构信息(主要为通过共价作用形成的一维聚合物链结构)称作共轭高分子的一级结构. 共轭高分子一级结构的改变能在很大

程度上影响聚合物的多级组装、基本的物化性质以及器件性能. 给受体型共轭聚合物中给受体片段交替的化学结构, 能通过最小化交换斥力影响二级结构, 获得更近的 π - π 堆积距离, 给受体片段的中心对称性的选择也会影响二级结构中的层状堆积^[7]; 共轭骨架上修饰基团的引入, 能调控分子氧化还原性质和聚合物骨架构象, 从而影响 π - π 堆积距离及薄膜的结晶程度等^[8].

我们在2014年向共轭聚合物中的受体单元BDPPV中引入氟原子取代基^[8]. 氟原子的引入有效降低了聚合物的LUMO能级, 促进了更有序的薄膜堆积形貌的形成, 减小了聚合物链间 π - π 堆积距离, 增强了链间相互作用, 并锁定了聚合物骨架构象, 因此, FBDPPV-1有着高达 $1.70 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率和良好的对水、氧气的环境稳定性. 此外, 对聚合物不同位点进行氟取代会造成固相骨架构象的变化, 从而影响器件性能. 图3为FBDPPV-1和FBDPPV-2薄膜中分子间氢键和构象示意图, 紫色箭头指明了烷基侧链伸展方向和聚合物骨架伸展方向间的夹角, 两者夹角的不同可能造成分子构象和高级组装的不同. 尽管2种化合物都具有五元环氢键锁定的骨架构象, 但不同的聚合物骨架构象造成的不同的链间传输过程影响了器件最终性能.

调整共轭长度, 如一维延长^[9], 二维伸展共轭骨架等骨架修饰策略也能够改变分子能级和 π - π 间距^[10]. 还可以通过对共轭骨架修饰来改变主要载流子种类: 由于P型半导体领域发展相对成熟, 已达到较高迁移率与对空气较好稳定性, 而n型及双极性半导体, 作为回路器件中不可或缺

Table 1 Definition and characterization methods of multi-level self-assembly structures of conjugated polymers

Structure levels	Definition	Structure characteristic	Characterization methods
Primary structure	One-dimensional polymer chain	Covalent bonding	¹ H-NMR (molecular structure), gel permeation chromatography (molecular weight), absorption spectroscopy and cyclic voltammetry (HOMO LUMO levels), ab initio calculation
Secondary structure	Multiple polymer chain aggregates through interchain interactions	Lamellar packing, π - π stacking and chain entanglement	X-ray diffraction, molecular dynamics simulation
Tertiary structure	Phase behavior: crystalline and amorphous region	Domain size and grain boundary	Atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM), resonant soft X-ray scattering (RSoXS), energy dispersive spectrometer (EDS)
Quaternary structure	Phase segregation in multi-component mixture	Interaction between different component and phase interfacial property	AFM, TEM, RSoXS, EDS

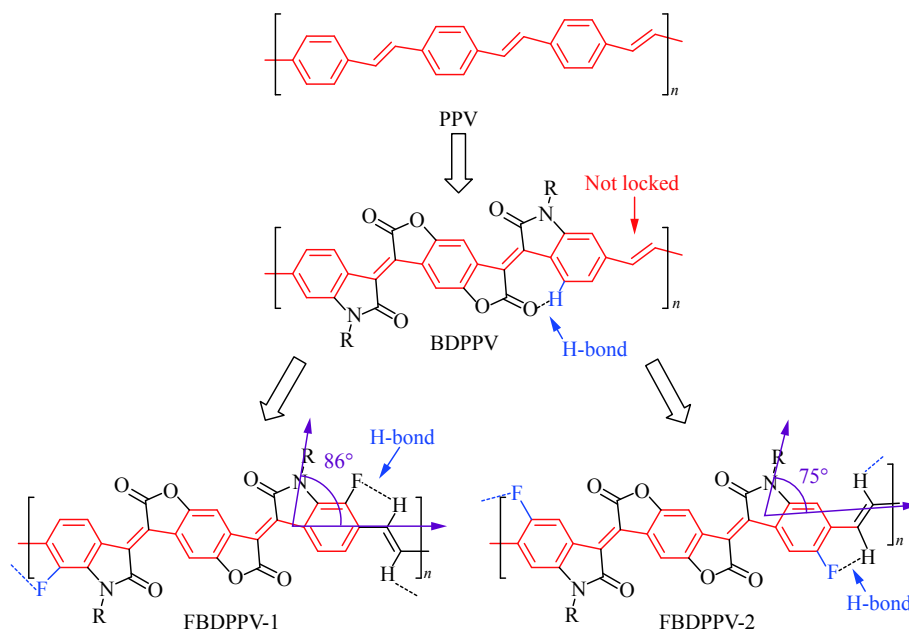


Fig. 3 Design strategy of fully “conformation locked” PPV-based conjugated polymers, FBDPPV-1 and FBDPPV-2 and proposed intramolecular hydrogen bonds and backbone conformations for FBDPPV-1 and FBDPPV-2

的一部分, 其研究进程相对落后^[11], 我们可通过调控有机半导体的HOMO/LUMO能级, 实现主要注入载流子的类别转换. 此种思路还可用于提升弱双极性器件的电学稳定性和器件可重复性, 对于P型半导体, 则可通过修饰其共轭骨架提升LUMO能级^[12], 减少电子注入, 进而能够有效缓解测试过程中非理想转移特性曲线的出现, 提高器件可重复性. 2017年, Phan等通过在以环戊二噻吩为给体单元的体系中, 引入不同的弱电子受体片段, 有效抬升了分子的LUMO能级, 压制了测试过程中的电子注入, 使转移特性曲线的非理想行为得到了有效改善^[13, 14]. 此外, 通常更高分子量的聚合物能够获得结晶畴区更大、分子排列更为规整的固相微观形貌. 首先, 载流子在分子排列规整的结晶区域往往具有更高的载流子迁移率; 此外, 在高分子量聚合物体系中, 往往有足够长度和数目的分子链连接结晶畴区, 从而促进载流子传输. 在环戊二噻吩-苯并噻二唑体系中, 随分子量上升, 晶粒间连接性明显增强, 器件迁移率稳步增长, 显示出高达 $3.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率^[15].

2 共轭高分子的二级结构

在多数给受体共轭聚合物的加工过程中, 由于给受体共轭聚合物具有较大的 π 平面和较强的

π - π 相互作用, 其组装行为往往与超分子自组装过程类同. 类比蛋白质的二级结构, 即多肽链利用非共价作用自发组装成多种构象, 我们将通过分子间相互作用如 π - π 堆积(π - π stacking)、层状堆叠(lamellar packing)和链缠结等形成的一条或多条聚合物链组装结构视作共轭高分子的二级结构. 聚合物 π - π 堆积的距离、排列方向等因素会直接或间接地通过影响高级结构中固相薄膜结晶程度以及结晶畴区间的相互连接影响器件性能. 根据半经典的马库斯电子转移理论, 载流子交换速率和最终的载流子迁移率由2个参数所决定: 转移积分和重组能^[16], 转移积分指的是相邻分子的电子耦合程度, 其强烈依赖于分子的排列模式, 包括 π 轨道重叠程度、 π - π 堆积距离、分子间相互作用力等等. 理论上说, 较大的转移积分会得到较高的电荷转移速率, 从而在有机半导体中获得较高的载流子迁移率. π - π 距离和相邻分子的位错大小都会严重影响电子耦合程度^[17], Beljonne等通过计算化学方法预测固相中聚合物分子尺度的组装行为, 并探究其对载流子迁移率的影响. 计算表明烷基链之间的范德华作用和骨架之间的 π - π 作用主导了聚合物的组装过程, 调控聚合物相邻主链的位错对于获得高迁移率至关重要. 沿聚合物相邻主链长轴极小的位错就会导致转移积分数值的急剧变化^[18].

烷基侧链的长度、类型和取代位点都会对共轭聚合物的二级结构造成影响. 合适侧链的引入可以确保材料在有机溶剂中的溶解性^[19-21], 但烷基侧链的存在可能引入更大的空间位阻, 阻碍聚合物链间 π - π 作用, 以及引入更多无序度, 我们需要在骨架间的 π - π 作用与烷基链间的色散力之间取得平衡. 另外, 烷基支化位点与共轭骨架的距离也会影响空间位阻, 从而在很大程度上影响器件性能. 我们^[22]在以异靛青联二噻吩骨架为基础的共轭聚合物体系中, 设计并引入了3种分叉位点远离共轭主链的支化烷基链修饰聚合物(图4(a)), 通过调控分叉位点不断远离聚合物骨架, 减小了空间位阻, 实现了更短的 π - π 堆积距离(图4(b)), 获得了更平面的骨架和高达 $3.62 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的器件迁移率.

另外, 聚合物取向通常使共轭骨架的长轴方向或 π - π 堆积方向平行于宏观上的载流子传输方向^[23-28]. 通常认为聚合物链内传输或者 π - π 堆积方向平行于载流子传输方向时, 可以更有效传输电荷. 类比多肽修饰和溶液环境调控过程, 我们可以通过化学修饰、调整分子量和区域规整度以及退火等过程调控界面上聚合物的排列取向^[29]. 通

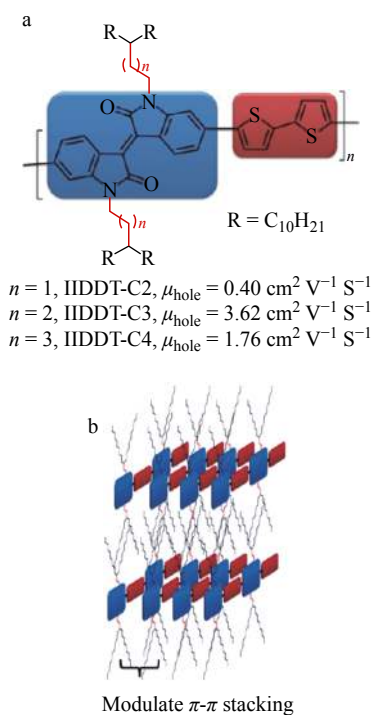


Fig. 4 (a) Sequentially variation of the branching position of the alkyl chains of IIDDT; (b) A proposed packing model of the polymers in the film

常, 聚合物相对基底采取edge-on排列时有更高的迁移率, 尽管越来越多的研究工作表明edge-on并非为绝对优势取向^[30, 31], 因为在face-on排列中, 作为绝缘部分的烷基链虽然会占据面内空间, 同时却有利于聚合物主链沿源漏电极方向排列, 使得链内传输过程主导了宏观上的载流子迁移, 同时垂直于基底的 π - π 堆积可能使得远离介电层/半导体层界面的聚合物同样参与到载流子迁移过程中^[32].

近年来围绕聚合物固相组装的研究工作已经有了一定积累, 而多数有机半导体的聚合物组装过程常始于溶液, 对于聚合物溶液组装的研究虽有一些进展, 但是此类研究常局限于操作条件的改变带来的固相微观结构的变化, 并未直接揭示聚合物溶液聚集态的细节. 为深入了解共轭聚合物在溶液下组装结构的存在、形成及其对固相组装和器件性能的影响, 国内外的化学工作者开展了一系列研究.

中国科学院长春应用化学研究所的韩艳春^[33]等在共轭聚合物PBTTT-C14体系中, 就其溶液聚集态如何影响器件性能展开研究. 他们通过调节混合溶剂比例、聚合物溶液浓度和陈化时间, 来调节聚合物溶液态中高分子链的缠结-解缠结-生长成核平衡. 在高浓度溶液和陈化条件下, 他们通过调节混合溶剂比例得到合适的高分子与溶剂作用半径(R_a), 使缠结的聚合物链不断解缠结形成密集的纳米线, 而高密度纳米线薄膜场效应晶体管器件实现了迁移率从 $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 到 $1.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的增长. 高分子链的缠结-解缠结-生长成核平衡的过程如图5(a)所示, 他们通过改变混合溶剂比例调节临界 R_a . 在低 R_a 和低聚合物浓度时, 溶液过饱和和驱使聚合物链经过解缠结形成稀疏的短纳米线; 而当半径和浓度取到适宜的临界值时, 这时溶液过饱和和驱动平衡往成核生长方向移动, 较低过饱和和浓度有利于解缠结过程缓慢进行, 低结晶成核生长速度有利于形成完美的核和减少缺陷, 同时, 解缠结分子能堆积形成纳米线, 不断拉动平衡向解缠结方向移动, 使链更容易分散, 从而在更高浓度下形成密集的纳米线; 而高 R_a 和浓度不利于缠结过程经历解缠结, 从而不利于形成纳米线, 这时薄膜大部分由无定形聚集体和小晶体构成. 总之, 高浓度和陈

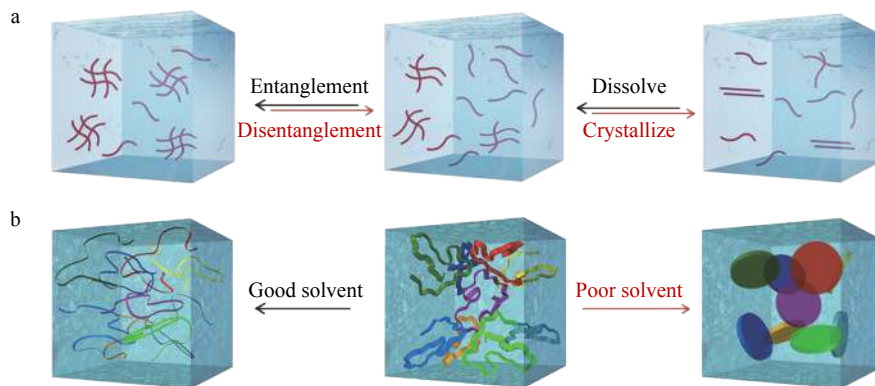


Fig. 5 (a) The equilibrium of entanglement, disentanglement, nucleation and growth; (b) Proposed polymer aggregates (from left to right) in ODCB solution, 20% toluene in ODCB solution and toluene solution

化有利于此聚合物形成长且密集的纳米线，实现更高的迁移率。

我们从共轭聚合物溶液组装与超分子自组装2种研究领域的相似性出发，首次揭示了共轭聚合物的固相形貌会直接继承其溶液状态超分子结构的特征^[34]。我们对基于BDOPV的给受体共轭聚合物在溶液中的超分子结构展开研究，此前对聚合物溶液态研究的难点之一为缺乏一整套成熟的表征手段，我们的工作结合了变温紫外光谱 (temperature-dependent UV-Vis spectroscopy)、动态光散射 (dynamic light-scattering, DLS)、小角X射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS) 等多种表征手段，间接揭示了共轭聚合物在不同溶剂、温度下形成的聚集态微观结构细节。小角X射线散射通常是探究聚合物溶液态结构的较优途径，然而，由于聚合物和溶剂的电子密度差别很小以及氯代溶剂的强X射线吸收，聚合物溶液和对应的溶液环境的散射信号仅存在很小的强度区别。因此，尽管此前很多文献观察到溶剂中不同的聚合物聚集体的存在，这些研究并不足以解释共轭聚合物的溶液态超分子结构的具体细节。针对此问题，我们采用小角中子散射 (small angle neutron scattering, SANS) 手段进行表征。采用了氘代的1,2-二氯苯- d_4 (1,2-dichlorobenzene- d_4 , ODCB- d_4) 和甲苯- d_8 (toluene- d_8) 作为溶剂，测试显示氯化聚合物和氘代溶剂的散射长度密度差别显著，我们记录并分析了BDOPV-2T在ODCB- d_4 和toluene- d_8 中的表征结果。SANS结果显示，在邻二氯苯溶剂中，聚合物链形成由几个片段通过链间 π - π 堆积形成的1D聚集体；在甲苯溶剂中，聚合物链形

成了较好的 π - π 堆积和较大的聚集体结构；在20%的甲苯溶剂中，聚集体结构可用1D棒状结构到2D结构的中间状态描述(图5(b))。此外，冻干作为原位转移不稳定溶液态分子结构到固相的有效手段，提供了直接观察溶液态聚集体的方法。原子力显微镜 (atomic force microscopy, AFM) 和扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 及透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 表征结果与SANS结果基本一致。综合各项表征结果，在良溶剂或良溶剂主导的混合溶剂中，聚合物与溶剂间相互作用较强，聚合物骨架更为舒展，聚合物链形成由几个片段通过链间 π - π 堆积形成的刚性一维棒状结构；对于不良溶剂，即当溶剂与溶质相互作用相对较弱时，聚合物链倾向于避免与溶剂发生作用，在溶液中呈现出由较强的 π - π 堆积形成的二维盘状结构；一定量不良溶剂的加入能够有效增强聚集体在溶液中的进一步堆积，它不会改变聚合物的主体结构，但会导致聚合物链的进一步聚集和聚集体的进一步生长。

合肥工业大学的邱龙臻等^[35]在这些工作的基础上，通过调控溶液条件，实现了对聚三己基噻吩 (P3HT) 嵌段共聚物溶液聚集态中纳米结构形貌的调控，大幅度提升了其电学性能。他们提出对于PPI(-DMAENBA)-*b*-P3HT体系，溶剂种类和浓度都会对薄膜形貌造成影响：在良溶剂中，聚合物链舒展地自组装为有序纳米纤丝结构，随着溶解度上升，纳米纤丝更为密集且分布均一，进一步上升，纳米纤丝转变成球状。对于相对的不良溶剂，溶剂蒸发时间缩短，分子链移动有效性下

降, 聚合物倾向于聚集. 此结论也适用于其他 P3HT 嵌段共聚物体系. OFET 表征结果显示, 纳米纤维密度最高, 最有序的体系对应最高迁移率 $9.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 大大超越了大部分 P3HT 嵌段共聚物体系.

上述工作结果表明聚合物和溶剂相互作用如何影响聚合物二级结构——溶液自组装过程, 在接下来的工作中, 将会讨论二级结构与三级结构间存在怎样的承袭关系.

3 共轭高分子的三级结构

在蛋白质的多级结构中, 三级结构指由二级结构元件(α 螺旋、 β 折叠、 β 转角和无规卷曲等)构成的总三维结构. 在共轭聚合物薄膜中, 晶区与无定形区域并存, 聚合物链穿插其中, 我们将共轭聚合物不同相行为对应的聚集结构如结晶、无定形及过渡区域视作三级结构. 以往的研究常常认为高结晶度伴随高迁移率, 半结晶性聚合物如 P3HT 和 PBTTT 等具有更优越的电荷传输性质, 而给受体型聚合物颠覆了这个传统, 多数给受体型聚合物结晶性较弱, 甚至呈现无定形态. Salleo 等^[36]根据固相聚集态行为和次晶相无序度, 将共轭聚合物分为 3 类: 半结晶材料、高度无序材料和无定形材料. 对于半结晶材料, 如 P3HT 和 PBTTT 等, 其薄膜中存在较大体积比例的结晶聚集体, 只要分子量够大, 载流子从晶区到晶区之间可以通过串联其间的共轭主链传递, 些许无定形区域的存在并不必然阻碍载流子传输; 对于整体有序度较差、但存在小聚集体的聚合物薄膜, 如 DPP 类聚合物等, 结论与半结晶聚合物类似, 即只要聚集体之间存在连接链节, 载流子迁移率便不因薄膜整体无序度的增加而下降. 该类聚合物的迁移率远高于半结晶聚合物的原因可能是它们通常具有较大的重复单元尺寸和较小的分子间 π - π 距离; 对于完全无定形的聚合物而言, 如 PTAA 等, 其无序程度常常使这些聚合物仅能展现出小于 $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的迁移率, 但无定形态聚合物中也不乏高迁移率者^[37, 38].

我们^[34]综合原子力显微镜, 掠入射广角 X 射线散射 (Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering, GIWAXS) 等手段表征在不同溶剂下旋涂得到的薄膜, 来研究聚合物二级结构中溶液态

结构对其三级结构的影响. 结果显示薄膜中 π - π 堆积距离与溶液态一致, 聚合物骨架和基底表面间的强相互作用使得聚合物固态结构很好地继承了其溶剂中的超分子结构. FET 器件表征结果显示, 迁移率随甲苯浓度的升高呈先上升后下降趋势. 加入 20% 的甲苯能得到最高约为 $3.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的电子迁移率. 综合各项表征结果, 在良溶剂或由良溶剂主导的混合溶剂中, 聚合物链形成由几个片段通过链间 π - π 堆积形成的刚性一维棒状结构, 这不仅可以作为连接分子使薄膜形成畴区间彼此连接的结晶网络, 同时还能保证在后续快速的旋涂过程中形成高结晶性的固相结构(图 6(a), 6(c)), 从而实现了载流子在有序区域的传输和高电子迁移率; 在不良溶剂中, 加工得到的薄膜具有大结晶畴区和网状的表面形貌, 畴区内 π - π 堆积高度取向, 畴区间连接性较差, 从而引入了电荷传输过程中的能量无序(图 6(b)); 一定量不良溶剂的加入能够有效增进聚集体在溶液中的进一步堆积, 即溶剂比例的调控能够增加相应薄膜的结晶性, 但不会彻底改变其溶液状态的结构, 因此在保证畴区间有效连接的前提下, 实现了更规整的固相排列, 通过溶剂比例的调控, 实现了宏观载流子迁移率的进一步增长.

Ong 等^[39]使用 polyacrylonitrile (PAN) 作为有效的聚合物基质协助有机半导体分子 P(I) 自组装过程. PAN 的加入能增强聚合物半导体溶液的稳定性和可流动性, 方便聚合物的大面积溶液加工, 还有助于聚合物层间堆积, 减小层间距(图 6(c)), 增进链间相互作用; 此外, 此过程在 OTS-18 修饰的 SiO_2 介电层上发生, OTS-18 表面为 P(I) 成核位点, 从介电层界面到 PAN 基质, P(I) 结晶度下降, 而当温度高于 PAN 的玻璃化转变温度时, P(I) 得以在基质中自组装、相分离、结晶化, 从而形成 PAN 基质(本体)中晶域的均相分布和栅介电层附近 P(I) 高度结晶化的紧密聚集(图 6(f)), 而由于导电沟道就在介电层附近, 电荷聚集、电荷注入和电荷传输过程更容易发生(图 6(g)), 因而实现了高达 $11.43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 的平均载流子迁移率.

溶液加工过程大多较为迅速, 从而加工的快速过程与高分子组装的缓慢过程时间尺度上不相匹配, Diao^[40]等通过设计离子液体基础动态模板诱导加工过程中聚合物的组装行为, 大面积制备

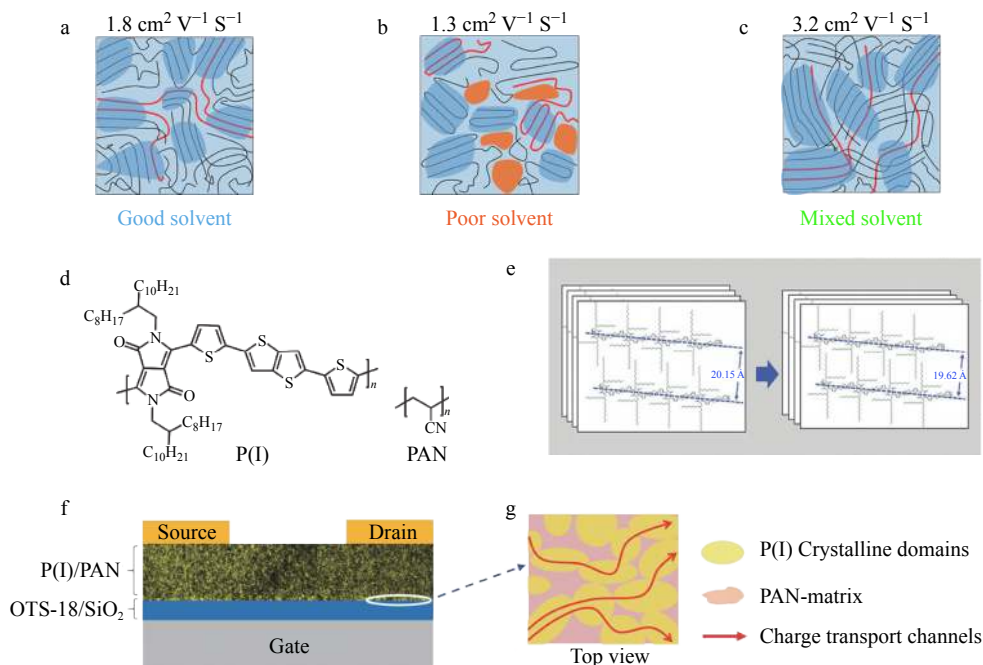


Fig. 6 Schematics of the BDOPV-2T polymer microstructures for the devices prepared from (a) ODCB solution, (b) toluene solution, and (c) 20% toluene in ODCB solution. In the schematics, long polymer chains (highlighted in red) can connect ordered regions. Large voids between grains in films from toluene solution are highlighted in orange; (d) Chemical structure of P(I); (e) Schematic representations of interlayer lamellar packing of (I) in the semiconductor layer thermally annealed in the presence (right) and absence (left) of PAN; (f) Top-contact, bottom-gate OTFT device configuration on OTS-18-modified Si/SiO₂ substrate; (g) Schematic representation of charge transport pathways through crystalline domains of P(I) in PAN matrix on dielectric surface (Reprinted with permission from Ref.[39]; Copyright (2016) American Chemical Society)

出高度取向、高度结晶化的共轭高分子薄膜器件，促进了场效应晶体管中沿聚合物骨架及 π - π 堆积方向的电荷传输。离子液体及聚合物骨架间增强的离子- π 相互作用，诱导离子液体模板表面高分子层的高度富集，此行为大大降低了成核势垒，加快了高分子结晶进程，缓解了聚合物自组装与快速溶液加工过程时间尺度的不匹配。

4 共轭高分子的四级结构

实际上，蛋白质的三级结构和四级结构类似，界限模糊，作为集合多种二维集合元件的总三维结构，三级结构能在一定程度上实现单一功能，但生物体中蛋白质功能的实现往往还需要其他物质的共同参与，即四级结构的协同作用。推及共轭高分子体系，器件功能的实现有时需要多相体系的参与，单一聚合物中至多只存在三级结构，我们将多组分相互作用及相分离的材料体系视作四级结构。例如，在聚合物太阳能电池(PSCs)中，活性层为p-型共轭聚合物给体(D)和n-型有机

半导体受体(A)共混组成的纳米尺度相分离的D-A互穿网络本体异质(BHJ)结构^[41, 42]，其功能通过给受体网络共同作用实现^[43]。在D-A界面处，激子能够分离成自由的正电荷和负电荷，它们随后需经由连续而直接的通路被相应的电极收集(图7(a))，由于有机材料中的激子扩散长度很短，要求激子产生在距离D-A界面较近处。基于以上要求，薄膜中形成的纳米尺度畴区的相分离是影响太阳能电池性能的关键(图7(b))，相区尺寸信息可以由软X射线散射(R-SoXS)等技术获得。很多原始薄膜体系能达到高结晶度和电荷迁移率，但混合体系不一定能保持初始性质^[44, 45]。部分研究者认为结晶性下降的原因在于非富勒烯受体与给体间混溶性太好，因此形成了不纯的畴区，造成给受体材料电荷传输能力的下降和电荷重新结合倾向的增强^[45, 46]。

Marks^[45]等对PTB7:P(NDI2OD-T2)全聚合物混合薄膜的微观结构展开研究，他们使用了氯苯、氯仿以及对二甲苯3种溶剂，通过对溶剂条

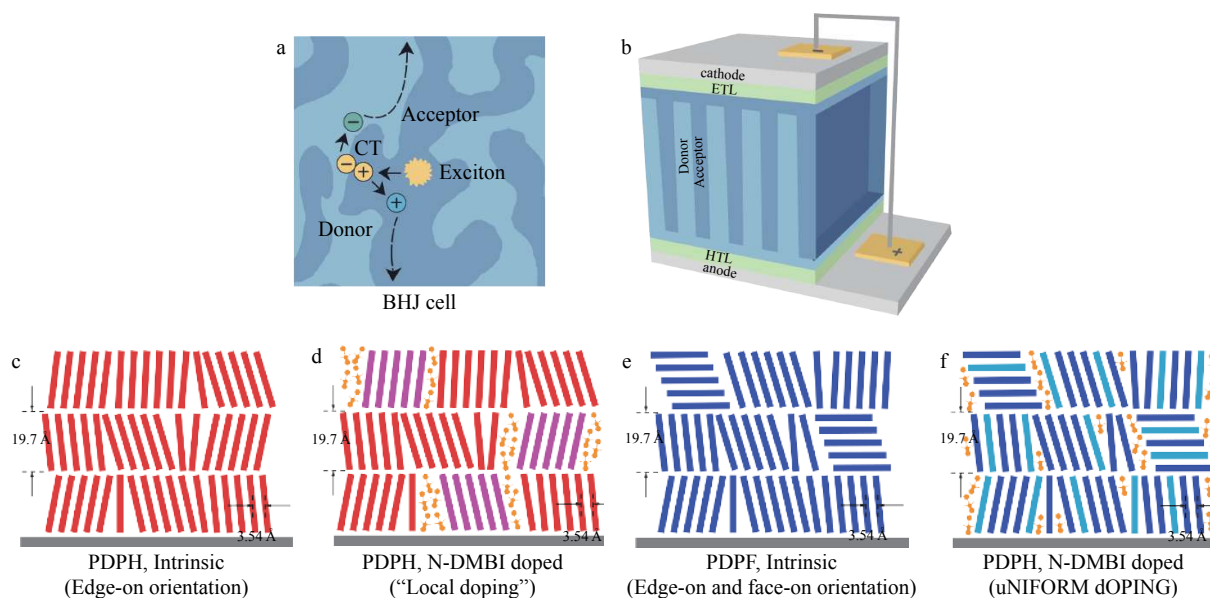


Fig. 7 (a) Schematic of nano-scale phase segregation domain and basic working mechanism of a typical bulk-hetero junction (BHJ) organic solar cell; (b) 3D schematic representation of an OPV based on an architecture that has been proposed to be ideal for exciton dissociation and charge collection; (c, d) Schematic of molecular packing in the PDPH films and (e, f) schematic of the proposed molecular packing in the PDPF films (PDPF shows improved miscibility with the N-DMBI dopant.)

件的改变研究聚合物多级组装及PSCs器件性能对应关系. 实验结果显示, 所有混合薄膜都在一定程度上显示了双连续相分离, 2种聚合物畴区均由小微晶和无定形聚合物混合而成. 氯苯与对二甲苯溶剂制备的薄膜存在更大聚集体, 都有相对连通的P(NDI2OD-T2)网络和连续的聚合物扩展的畴区, 氯苯制备的薄膜相分离程度更大, 激子分离的D/A界面相对较小; 而对二甲苯溶剂中聚合物溶解度更低, π - π 堆积更有序, 聚集更强, 具有精细的畴区互穿结构和扩大的D/A界面, 更有利于激子分离和自由载流子的产生. 在氯仿溶剂中, 其挥发性更强, 阻止了薄膜形成过程中聚合物链的重组和进一步聚集, 薄膜体系显示了更精细的相分离结构, 尽管如此, 由于D/A界面增大, 畴区连结减少, 薄膜中存在很多孤立的P(NDI2OD-T2)岛状结构, 阻碍了电荷传输. 总之, 对二甲苯溶剂过程制备的混合薄膜PSCs器件含有更高结晶、更佳相分离的形貌和增强的电荷传输性质和能量转换效率.

在掺杂高分子热电材料中, 掺杂剂与主体的共同作用对于热电性能的发挥起了重要作用^[47-50], 我们通过对基于吡咯并吡咯二酮D-A共聚物的聚合物骨架的给体片段工程, 实现了n型电导率和

功率因数(power factor, PF) 3个数量级的增长, 取得了溶液过程DA共聚物的最高电导率和PF值^[51]. 我们合成了2个基于吡咯并吡咯二酮片段的DA共聚物: 无修饰的PDPH和氟原子修饰给体片段的PDPF. 氟取代位置的轻微改变都有可能通过分子间复杂的相互作用导致共轭聚合物一、二、三级结构的改变: 对于一级结构, 氟取代使聚合物形成了沿着骨架的氢键网络, 形成了本征和负电荷态下的刚性平面骨架, 从而提高了聚合物电荷链内传输效率; 对于二级结构及三级结构, PDPF体系中聚合物链间及基底之间存在多种堆积方向, 这种排布方式可能使得掺杂剂和掺杂阳离子的混入更加容易; 对于三级结构, 即PDPF薄膜中聚合物/掺杂剂的相容性, 在高N-DMBI掺杂浓度下, PDPH薄膜态可能形成了分离的高度掺杂的岛屿和新的聚集体, 这种相分离现象阻碍了有效自由载流子的形成; 而PDPF由于多重堆积方向和氟取代诱导的分子间相互作用的改变的共同作用(图7(c)~7(f)), 与N-DMBI相容性很好, 未出现相分离. 我们通过吸电子基团的引入, 增强了聚合物的电子亲和力, 改变了聚合物的堆积方向, 导致其与n-掺杂剂更好的相容性和掺杂效率, 从而实现了材料性能的提高.

5 总结与展望

共轭高分子材料宏观上的光电性质受到构成器件的小分子到聚合物的多级组装结构的影响, 研究共轭高分子材料的多级组装有利于了解聚集体在各个尺度范围内的排列和优化相关的光电过程. 本文从共轭高分子多级组装结构与蛋白质多级组装的相似性出发, 从4个发展递进的结构层面总结并讨论了共轭高分子的各级组装行为之间的关联及对器件性能的影响, 为深入理解、总结、发展和完善“构效关系”提供了新思路 and 视角. 然而, 对共轭高分子组装过程的影响因素不一而足, 在实际应用过程中发展共轭高分子材料

性能仍面临许多挑战, 首先, 如何观察和理解共轭聚合物的多级组装行为, 例如对聚合物在溶液中的精细结构和由溶液相转化到固态薄膜的结构变化观察尚缺乏一整套成熟的表征手段, 例如电荷的链间与链内传输过程对不同聚合物体系如 P3HT, DPP 的贡献各占多少比重; 其次, 如何调控多级组装, 建立调控方法和结构之间的内在联系; 比如 π - π 堆积与器件性能的不一致性应该如何调节, 烷基链取代如何影响不同体系的器件最终性能; 再者, 如何在结构和性能间建立联系, 例如聚合物薄膜的有序无序程度和电荷传输性能如何关联. 这些方面仍需要综合材料设计和工程操作的完备考虑, 集中各领域科学家建议和努力.



作者简介: 雷霆, 男, 1987年出生. 北京大学工学院特聘研究员, 博士生导师. 2008年获得北京大学学士学位. 2013年获得北京大学博士学位. 2013年9月~2018年3月在美国斯坦福大学化工系从事博士后研究. 2018年3月, 加入北京大学工学院材料科学与工程系从事独立研究工作. 2018年获中共中央组织部“青年千人”计划支持. 主要研究方向为有机高分子功能材料及其在电子、能源和环境科学中的应用.



作者简介: 裴坚, 男, 1967年出生. 1985~1995年就读于北京大学化学与分子工程学院, 分别获得理学学士、硕士、博士学位. 1995~1997年在新加坡国立大学从事博士后研究工作. 1997~2001年分别在新加坡材料与工程研究院、美国加州大学圣塔巴巴拉分校从事研究工作. 2001年至今在北京大学化学与分子工程学院工作. 1999年获“新加坡陈嘉庚青年科学家奖银奖”; 2004年获得国家自然科学基金委杰出青年基金资助; 2009年获第五届“中国化学会-巴斯夫公司青年知识创新奖”; 2011年获第七届“北京市高等学校教学名师奖”; 2011年获“宝钢优秀教师奖”; 2012年被聘为教育部长江学者特聘教授; 2014年获第三届“中国化学会-赢创化学创新奖”、国家级教学成果二等奖; 2016年获北京市科学技术二等奖. 目前研究方向为有机高分子电子学材料的合成、表征及器件化.

REFERENCES

- 1 Sanger F. *Adv Protein Chem*, 1952, 7: 1 - 67
- 2 Schellman J A, Schellman C G. *Protein Science: A Publication of the Protein Society*, 1997, 6(5): 1092 - 1100
- 3 Braden C, Tooze J. *Introduction to Protein Structure*. New York: Garland, 1999
- 4 Grozema F C, van Duijnen P T, Berlin Y A, Ratner M A, Siebbeles L D. *J Phys Chem B*, 2002, 106(32): 7791 - 7795
- 5 Prins P, Grozema F, Schins J, Patil S, Scherf U, Siebbeles L. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(14): 146601
- 6 Oberhofer H, Reuter K, Blumberger J. *Chem Rev*, 2017, 117(15): 10319 - 10357
- 7 Lei T, Cao Y, Zhou X, Peng Y, Bian J, Pei J. *Chem Mater*, 2012, 24(10): 1762 - 1770
- 8 Lei T, Xia X, Wang J Y, Liu C J, Pei J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(5): 2135 - 2141

- 9 Zaumseil J, Sirringhaus H. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 1296 – 1323
- 10 Usta H, Newman C, Chen Z H, Facchetti A. *Adv Mater*, 2012, 24(27): 3678 – 3684
- 11 Gao X K, Hu Y B. *J Mater Chem C*, 2014, 2(17): 3099 – 3117
- 12 Newman C R, Frisbie C D, da Silva D A, Bredas J L, Ewbank P C, Mann K R. *Chem Mater*, 2004, 16(23): 4436 – 445
- 13 Phan H, Ford M J, Lill A T, Wang M, Bazan G C, Nguyen T Q. *Adv Funct Mater*, 2017, 27(38): 1701358
- 14 Ford M J, Wang M, Phan H, Nguyen T Q, Bazan G C. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(25): 4472 – 4480
- 15 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(8): 2605 – 2612
- 16 Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho D A, Olivier Y, Silbey R, Brédas J L. *Chem Rev*, 2007, 107(4): 926 – 952
- 17 Olivier Y, Niedzialek D, Lemaur V, Pisula W, Mullen K, Koldemir U, Reynolds J R, Lazzaroni R, Cornil J, Beljonne D. *Adv Mater*, 2014, 26(14): 2119 – 2136
- 18 Niedzialek D, Lemaur V, Dudenko D, Shu J, Hansen M R, Andreasen J W, Pisula W, Mullen K, Cornil J, Beljonne D. *Adv Mater*, 2013, 25(13): 1939 – 1947
- 19 Savage R C, Orgiu E, Mativetsky J M, Pisula W, Schnitzler T, Eversloh C L, Li C, Mullen K, Samori P. *Nanoscale*, 2012, 4(7): 2387 – 2393
- 20 Samori P, Fechtenkotter A, Jackel F, Bohme T, Müllen K, Rabe J P. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(46): 11462 – 11467
- 21 Balakrishnan K, Datar A, Naddo T, Huang J L, Oitker R, Yen M, Zhao J C, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(22): 7390 – 7398
- 22 Lei T, Dou J H, Pei J. *Adv Mater*, 2012, 24(48): 6457 – 6461
- 23 Brinkmann M, Rannou P. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(1): 101 – 108
- 24 DeLongchamp D M, Kline R J, Jung Y, Germack D S, Lin E K, Moad A J, Richter L J, Toney M F, Heeney M, McCulloch I. *ACS Nano*, 2009, 3(4): 780 – 787
- 25 Whitehead K S, Grell M, Bradley D D C, Inbasekaran M, Woo E P. *Synth Met*, 2000, 111: 181 – 185
- 26 Banach M J, Friend R H, Sirringhaus H. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 6079 – 6085
- 27 Tseng H R, Phan H, Luo C, Wang M, Perez L A, Patel S N, Ying L, Kramer E J, Nguyen T Q, Bazan G C, Heeger A J. *Adv Mater*, 2014, 26(19): 2993 – 2998
- 28 Tseng H R, Ying L, Hsu B B Y, Perez L A, Takacs C J, Bazan G C, Heeger A J. *Nano Lett*, 2012, 12(12): 6353 – 6357
- 29 Li M M, An C B, Marszalek T, Baumgarten M, Yan H, Mullen K, Pisula W. *Adv Mater*, 2016, 28(42): 9430 – 9438
- 30 Rivnay J, Toney M F, Zheng Y, Kauvar I V, Chen Z H, Wagner V, Facchetti A, Salleo A. *Adv Mater*, 2010, 22(39): 4359 – 4363
- 31 Zhang X R, Richter L J, DeLongchamp D M, Kline R J, Hammond M R, McCulloch I, Heeney M, Ashraf R S, Smith J N, Anthopoulos T D, Schroeder B, Geerts Y H, Fischer D A, Toney M F. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(38): 15073 – 15084
- 32 Botiz I, Stingelin N. *Materials*, 2014, 7(3): 2273 – 2300
- 33 Chen L, Zhao K F, Cao X X, Liu J G, Yu X H, Han Y C. *Polymer (United Kingdom)*, 2018, 149: 23 – 29
- 34 Zheng Y Q, Yao Z F, Lei T, Dou J H, Yang C Y, Zou L, Meng X Y, Ma W, Wang J Y, Pei J. *Adv Mater*, 2017, 29(42): 1701072
- 35 Wei S Y, Tian F S, Ge F, Wang X H, Zhang G B, Lu H B, Yin J, Wu Z, Qiu L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(26): 22504 – 22512
- 36 Noriega R, Rivnay J, Vandewal K, Koch F P V, Stingelin N, Smith P, Toney M F, Salleo A. *Nat Mater*, 2013, 12(11): 1038 – 1044
- 37 Zhang X R, Bronstein H, Kronemeijer A J, Smith J, Kim Y, Kline R J, Richter L J, Anthopoulos T D, Sirringhaus H, Song K, Heeney M, Zhang W M, McCulloch I, DeLongchamp D M. *Nat Commun*, 2013, (4): 2238
- 38 Venkateshvaran D, Nikolka M, Sadhanala A, Lemaur V, Zelazny M, Kepa M, Hurhangee M, Kronemeijer A J, Pecunia V, Nasrallah I, Romanov I, Broch K, McCulloch I, Emin D, Olivier Y, Cornil J, Beljonne D, Sirringhaus H. *Nature*, 2014, 515(7527): 384 – 388
- 39 Lei Y L, Deng P, Lin M, Zheng X L, Zhu F R, Ong Beng S. *Adv Mater*, 2016, 28(31): 6687 – 6694
- 40 Mohammadi E, Zhao C K, Meng Y F, Qu G, Zhang F J, Zhao X K, Mei J G, Zuo J M, Shukla D, Diao Y. *Nat Commun*, 2017, (8): 16070
- 41 Yu G, Gao J, Hummelen J C, Wudl F, Heeger A J. *Science*, 1995, 270(5243): 1789 – 1791
- 42 Li Y F. *Acc Chem Res*, 2012, 45(5): 723 – 733
- 43 Li G, Zhu R, Yang Y. *Nat Photon*, 2012, 6(3): 153 – 161
- 44 Li Z K, Jiang K, Yang G F, Lai J Y L, Ma T X, Zhao J B, Ma W, Yan H. *Nat Commun*, 2016, (7): 13094
- 45 Zhou N, Lin H, Lou S J, Yu X, Guo P J, Manley E F, Loser S, Hartnett P, Huang H, Wasielewski M R. *Adv Energy*

- Mater*, 2014, 4(3): 1300785
- 46 Bauer N, Zhang Q, Zhao J, Ye L, Kim J H, Constantinou I, Yan L, So F, Ade H, Yan H. *J Mater Chem A*, 2017, 5(10): 4886 – 4893
- 47 Perry E E, Chiu C Y, Moudgil K, Schlitz R A, Takacs C J, O'Hara K A, Labram J G, Glauddell A M, Sherman J B, Barlow S. *Chem Mater*, 2017, 29(22): 9742 – 9750
- 48 Schlitz R A, Brunetti F G, Glauddell A M, Miller P L, Brady M A, Takacs C J, Hawker C J, Chabinyc M L. *Adv Mater*, 2014, 26(18): 2825 – 2830
- 49 Liu J, Qiu L, Portale G, Koopmans M, ten Brink G, Hummelen J C, Koster L J A. *Adv Mater*, 2017, 29(36): 1701641
- 50 Qiu L, Liu J, Alessandri R, Qiu X K, Koopmans M, Havenith R W, Marrink S J, Chiechi R C, Koster L J A, Hummelen J C. *J Mater Chem A*, 2017, 5(40): 21234 – 21241
- 51 Yang C Y, Jin W L, Wang J, Ding Y F, Nong S, Shi K, Lu Y, Dai Y Z, Zhuang F D, Lei T. *Adv Mater*, 2018, 49: 1802850

Multi-level Self-assembly of Conjugated Polymers

Qi-yi Li¹, Ting Lei^{2*}, Ze-fan Yao¹, Jie-yu Wang¹, Jian Pei^{1*}

⁽¹⁾*Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Key Laboratory of Bioorganic Chemistry and Molecular Engineering of Ministry of Education, Center of Soft Matter Science and Engineering, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)*

⁽²⁾*Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871)*

Abstract Conjugated polymer materials have properties of light-weight, flexibility, good solution processability, performance tunability and low manufacturing cost. Therefore they hold great promise in various applications like light-emitting diodes, photovoltaics, field effect transistors and sensors. Due to the weak intermolecular interactions between conjugated polymers, subtle chemical structure modification and fabrication process alteration will cause variation of molecule assembly behaviours at a broad range of length scale and change of device performance. Thus, complex and diverse multi-level self-assembly structures of conjugated polymers can be formed. This provides rational molecular design and future industrial application with theoretical basis and applicable design strategies. This also sheds light on understanding the “structure-function relationships” of conjugated polymer materials. For the first time, based on systematic comparison of similarity between multi-level self-assembly behaviours of conjugated polymers and proteins, this review proposes that the assemblies used in optoelectronic devices usually have quaternary structures as in proteins: the primary structure is the one-dimensional polymer chain connected by covalent bonding; the secondary structure is multiple polymer chain aggregates forming through interchain interactions like lamellar packing, π - π stacking and chain entanglement; the tertiary structure is the phase behaviour as crystalline and amorphous region with domain size and grain boundary; the quaternary structure is the phase segregation in multi-component mixture through interaction between different component and phase interfacial properties. Multi-level self-assembly behaviours are in concert with each other to functionalize conjugated polymer materials by light, electric, magnet and heat performances. This review summarizes recent progresses on studies of conjugated polymer multi-level self-assembly process, which provides us with a new prospect of better observing, understanding and guiding the conjugated polymer multi-level self-assembly process. And thereby the substantial relationship between chemical structure, fabrication processing, assembly behaviour and macroscopic physical process is established, and the optoelectronic properties of polymer materials is furthermore optimized.

Keywords Conjugated polymer, Supramolecular chemistry, Solution-state self-assembly, Structure-function relationship

* Corresponding authors: Ting Lei, E-mail: tinglei@pku.edu.cn

Jian Pei, E-mail: jianpei@pku.edu.cn