

doi: 103969/j.issn.0490-6756.2017.03.021

芘衍生物有机半导体分子的电荷传输性质

兰子平^{1,2}, 王海峰², 陈自然³, 李 权²

(1. 内江师范学院化学化工学院, 内江 641100; 2. 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610068;
3. 四川职业技术学院建筑与环境工程系, 遂宁 629000)

摘要: 使用密度泛函理论在 B3LYP/6-311++G * * 理论水平计算芘及其五个衍生物分子的电荷传输速率. 结果显示: 在芘分子中引入 OH、CH₃O、F 和 C≡N、CH≡C 不饱和键基团将影响电荷传输性能. 引入具有不饱和键基团可以设计成有机半导体分子. 五个衍生物分子中, 引入 C≡N 的分子空穴传输速率最大, 为 4.511 cm² · V⁻¹ · s⁻¹. 引入 CH≡C 的分子电子传输速率最大, 为 2.443 cm² · V⁻¹ · s⁻¹.

关键词: 芘衍生物; 密度泛函理论; 空穴传输; 电子传输

中图分类号: 0641 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2017)02-0347-04

Charge transport properties of pyrene derivatives organic semiconductor molecules

LAN Zi-Ping^{1,2}, WANG Hai-Feng², CHEN Zi-Ran³, LI Quan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China;
2. College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China;
3. Department of Architecture and Environment Engineering, Sichuan Vocational and Technical College, Suining 62900, China)

Abstract: The charge transport rates of pyrene and its five derivatives were calculated using the density functional theory at B3LYP/6-311++G * * theoretical level. The results show that the introductions of OH, CH₃O, F and C≡N, CH≡C unsaturated bond groups to pyrene molecules can influence the charge transport properties. The organic semiconductor molecules can be designed with unsaturated bond groups. The maximum hole and electron transport rates of the five pyrene derivatives molecules are 4.511 and 2.443 cm² · V⁻¹ · s⁻¹ for C≡N and CH≡C derivatives molecules, respectively.

Keywords: Pyrene derivatives; Density functional theory; Hole transport; Electron transport

1 引言

盘状液晶化合物分子由刚性中心核和围绕中心核的柔性侧链构成, 常有的中心核有苯并菲、六苯并苯、吐昔烯、芘、芘、蒽醌、芘酰亚胺等稠环芳烃分子^[1-5], 侧链为脂肪族柔性链, 并通过调节侧链可设计不同性质的液晶化合物、液晶半导体化合物分子. 如在苯并菲、吐昔烯等分子中引入烷氧链、氟

取代烷氧链、羟基、酯基等基团来进行结构修饰, 以得到不同性能的液晶分子、液晶半导体分子^[5-8]. 研究显示, 苯并菲分子的空穴传输速率高于电子传输速率, 可以设计成空穴传输材料. 在苯并菲分子上引入不同取代基后, 电荷传输重组和传输矩阵元能都发生不同程度的变化, 从而影响电荷传输性能, 如引入带有吸电子基团的侧链时, 共轭效应增加, 能改善电子传输速率. 烷氧链的长度对重组能

收稿日期: 2016-07-31

基金项目: 四川省教育厅自然科学基金(16ZA0316)

作者简介: 兰子平(1964-), 副教授, 主要从事物理有机化学研究.

通讯作者: 李权. E-mail: liquan6688@163.com

和传输矩阵元影响都很小。

根据能带理论,电荷传输就是载流子的移动,其传输速率是表征半导体材料性能的一个重要因素^[9-11]。对苯并非分子、吐昔烯分子和茈分子及其衍生物分子电荷传输的研究有相关文献报道^[2,4,6,7],但茈分子及其衍生物分子电荷传输性质的理论研究未见报道。因此,本文通过理论计算茈及其羟基、甲氧基、氟、氰基、炔基取代五种茈衍生物分子的空穴、电子注入及其传输性能,探讨茈衍生物分子电荷传输性能与结构的关系,有助于实验合成所需性能的茈衍生物盘状液晶电荷传输材料。

2 理论计算方法

载流子迁移率 μ 可以由爱因斯坦方程计算得到:

$$\mu = eD / (k_B T) \quad (1)$$

式中, e 和 k_B 为常数,分别是电子电荷 (1.60×10^{-19} C) 和波尔兹曼常数 (1.38×10^{-23} J/K), T 为绝对温度, D 是电荷以一个分子为起点向三维空间方向的平均扩散系数,可通过下式计算:

$$D = \frac{1}{6} \sum_i r_i^2 k_i p_i \quad (2)$$

式中, r_i 和 k_i 分别为相邻分子的距离和相邻分子间的电荷传输速率常数, p_i 为电荷向分子 i 迁移的几率 ($p_i = k_i / \sum_i k_i$)。

作为一种有机半导体材料的小分子盘状液晶材料具有一维载流子迁移的特性,其平均扩散系数可以简化为: $D = r^2 k / 2$, 其中, r 和 k 分别为相邻盘状分子的盘间距和相邻分子间的电荷传输速率常数,将其带入(1)式可计算得到载流子迁移率:

$$\mu = k \frac{r^2}{2k_B T / e} \quad (3)$$

根据 Marcus 电荷传输半经典模型,相邻分子

间的电荷传输速率常数的表达式为^[12,13]:

$$K = (4\pi^2 / h) t^2 (4\pi\lambda k_B T)^{-0.5} \exp[-\lambda / (4k_B T)] \quad (4)$$

式中, h 和 k_B 为常数,分别是 Planck 常数 (6.626×10^{-34} J·s) 和 Boltzmann 常数, t 为电荷传输矩阵元, T 为绝对温度, λ 为电荷传输重组能。一定温度下,影响电荷传输速率常数的主要参数为电荷传输矩阵元 t 和反应重组能 λ 。

重组能通过绝热势能面进行计算,即传输空穴的重组能 λ_+ 和传输电子的重组能 λ_- 计算如下^[12,13]:

$$\lambda_+ = E(\text{TH}^+ / \text{TH}) - E(\text{TH}^+ / \text{TH}^+) + E(\text{TH} / \text{TH}^+) - E(\text{TH} / \text{TH}) \quad (5)$$

$$\lambda_- = E(\text{TH} / \text{TH}) - E(\text{TH} / \text{TH}) + E(\text{TH} / \text{TH}) - E(\text{TH} / \text{TH}) \quad (6)$$

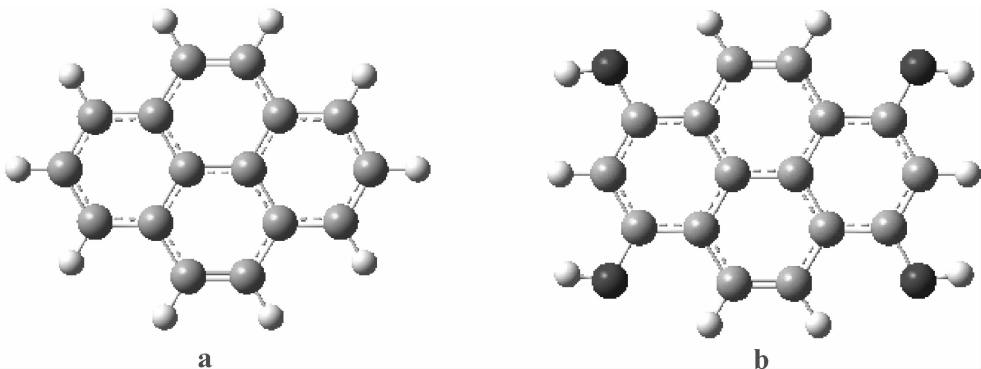
式中,“ $E(\text{TH}^+ / \text{TH})$ ”表示 TH^+ 离子在 TH 优化构型时的总能量, $E(\text{TH}^+ / \text{TH}^+)$ 表示 TH^+ 离子优化构型时的总能量,其余类似。

电荷传输矩阵元表征电子-电子相互作用的耦合强度,用能级分裂方法计算,即将分子/分子正(负)离子体系增加(减少)一个电子组成闭壳层体系,计算其过渡态的 HOMO(LUMO)与 HOMO-1(LUMO+1)能级分裂,其二分之一为空穴传输矩阵元 t_+ (电子传输矩阵元 t_-)^[12,13]。

3 结果与讨论

3.1 分子结构与重组能

使用 Gaussian 09^[14] 程序和密度泛函理论方法^[15,16]在 B3LYP/6-311++G** 理论水平优化计算得到茈及其羟基取代、甲氧基取代、氟取代、氰基取代、炔基取代茈衍生物分子的稳定结构,如图 1a, b, c, d, e, f 所示。在相同理论水平下计算六个分子的能隙 E_g 与重组能 λ ,见表 1。



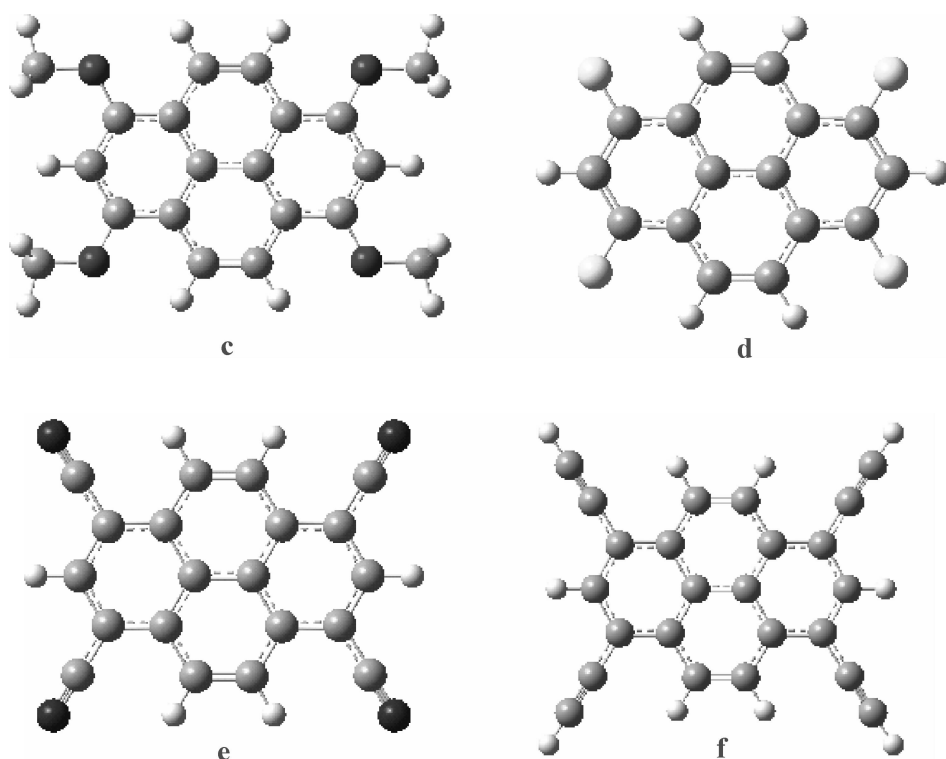


图 1 茈萘及其衍生物分子结构

Fig. 1 Molecular structures of pyrene and its derivatives

表 1 茈萘及其衍生物分子的能隙与重组能 λ (单位 kJ/mol)

Tab. 1 Energy gaps and reorganization energies of pyrene and its derivatives (in kJ/mol)

	a	b	c	d	e	f
E_H	-547.23	-465.18	-439.59	-579.42	-706.55	-556.48
E_L	-179.37	-124.03	-110.51	-217.29	-400.86	-270.79
E_g	-367.86	-341.16	-328.08	-362.14	-305.69	-285.68
λ_+	14.76	33.40	36.22	29.04	11.50	12.02
λ_-	20.95	19.67	27.34	26.09	20.34	17.96

表 1 中数据显示, 羟基、甲氧基取代后的 b、c 分子与茈萘 a 分子比较, 分子的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的本征能量均升高, 但因升高的程度不一样, 致使分子的能隙减小. 氟、氰基、炔基取代后的 d、e、f 分子的 HOMO 和 LUMO 本征能量均降低, 但因降低的程度不一样, 导致分子的能隙减小, 尤其是 e、f 分子, 可作为有机半导体分子. 由此说明, 在茈萘分子中引入侧链均可减小其能隙, 尤其引入具有不饱和键基团可以设计成有机半导体材料分子. 从重组能看, d 分子的空穴或电子传输重组能相当, 均明显大于 a 分子, 因此, 引入吸电子 F 均不利于电子传输和空穴传输, 与苯并非衍生物类似. 在茈萘分子中引入供电子 OH 或甲氧基均不利于空穴传输和电子传输, 引入氰基、炔基对空穴和电子传输的影响不大.

3.2 电荷传输矩阵元与传输速率

计算茈萘六个分子的电荷传输矩阵元时考虑分子-离子二聚体的间距为 0.35 nm. 计算得到表征电子-电子相互作用耦合强度的矩阵元后根据公式(3)、(4)计算得到六个分子的电荷传输速率, 见表 2.

从表 2 数据看出, 茈萘 a 分子的空穴、电子传输矩阵元相差较大, 引入侧链后使空穴、电子传输矩阵元相差不大. 表 1 给出 d 分子的空穴与电子传输重组能($\lambda_+ = 29.04$, $\lambda_- = 26.09$ kJ/mol)相差不大, 矩阵元也相差不大, 导致空穴、电子传输速率相差不大, 比 a 分子小, 不利于空穴传输. 比较表 1、2 数据看出, 一定温度下, 由结构变化引起的重组能是影响 e、f 分子空穴或电子传输速率的关键因素.

表 2 六个分子的电荷传输矩阵元 t (kJ/mol) 与传输速率 μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Tab. 2 Charge transport matrix elements t (in kJ/mol) and transport rates μ (in $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) of six molecules

	a	b	c	d	e	f
t_+	14.93	10.27	5.96	12.24	10.76	9.60
t_-	7.30	8.83	4.55	10.11	12.74	12.23
μ_+	5.525	0.268	0.065	0.634	4.511	3.336
μ_-	0.597	1.206	0.107	0.612	1.961	2.443

由表 2 数据看出, b、c、d、e、f 五个分子的空穴传输速率均小于 a 分子, 说明在茈分子中, 通过选择引入羟基、甲氧基、氟进行结构修饰均明显降低空穴传输速率, 引入炔基、氰基进行结构修饰均降低空穴传输速率, 但明显增大电子传输速率. 五个茈衍生物分子中, d 分子的空穴与电子传输重组能、矩阵元、传输速率均相当, 可设计成双极性传输材料. e、f 分子可以通过结构修饰减小重组能来设计成空穴传输材料或电子传输材料, b 分子可设计成电子传输材料.

4 结 论

通过对茈及其 OH、CH₃O、F 和 C≡N、CH≡C 基团取代的茈衍生物六个分子进行结构优化和电荷传输速率的理论计算, 得到如下结论:

(1) 在茈分子中引入侧链可使其能隙减小, 尤其引入具有不饱和键基团可以设计成有机半导体材料分子.

(2) 在茈的五个衍生物分子中, 引入 CN 的分子空穴传输速率最大, 为 $4.511 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 引入 CHC 的分子电子传输速率最大, 为 $2.443 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

(3) 在茈分子中引入含不饱和键基团的侧链可设计成空穴传输材料或电子传输材料, 引入含氟原子的侧链可设计成双极性传输材料.

参考文献:

[1] Zhao K Q, An L L, Zhang X B, *et al.* Highly segregated lamello-columnar mesophase organizations and fast charge carrier mobility in new discotic donor-acceptor triads [J]. *Chem Eur J*, 2015, 21: 10379.

[2] Chen J R, Huang C R, Xu B Y, *et al.* Theoretical study on the charge transport properties of triphenylene discogens with a phenylpropionyloxy or 3-phenylpropenyloxy side chain [J]. *Sci in China Ser B*:

Chem, 2009, 52: 1192.

[3] Cai J, Hu J D, Xu B Y, *et al.* Study on charge transport properties of coronene and its derivatives [J]. *Chin J Struct Chem*, 2009, 28: 797.

[4] 蹇磊, 谭英雄, 李权, 等. 吐昔烯衍生物分子的电荷传输性质 [J]. *物理学报*, 2013, 62: 183101.

[5] Tan Y X, Liu J B, Li Q, *et al.* Charge transfer properties of organic semiconductor molecules of perylene derivatives [J]. *Chin J Struct Chem*, 2015, 34: 335.

[6] 杨琼芬, 聂汉, 陈自然, 等. 三唑和环戊烯苯并衍生物盘状液晶分子的电荷传输性质 [J]. *物理学报*, 2012, 61: 063102.

[7] Chen J R, Cai J, Xu B Y, *et al.* DFT study on the effect of different peripheral chains on charge transport properties of triphenylene [J]. *Chin J Chem*, 2008, 26: 2292.

[8] Zhao K Q, Chen C, Monobe H, *et al.* Three-chain truxene discotic liquid crystal showing high charged carrier mobility [J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 6290.

[9] Chen X K, Guo J F, Zou L Y, *et al.* A promising approach to obtain excellent n-type organic field-effect transistors: introducing pyrazine ring [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 21416.

[10] Chen X K, Zou L Y, Ren A M, *et al.* How dual bridging atoms tune structural and optoelectronic properties of ladder-type heterotetracenes—a theoretical study [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 19490.

[11] Chen X K, Zou L Y, Huang S, *et al.* Theoretical investigation of charge injection and transport properties of novel organic semiconductor materials—cyclic oligothiophenes [J]. *Org Elec*, 2011, 12: 1198.

[12] Lemaire V, Filho D A, Coropceanu V, *et al.* Charge transport properties in discotic liquid crystals: A quantum-chemical insight into structure-property relations [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3271.

[13] Cornil J, Lemaire V, Calbert J P, *et al.* Charge transport in discotic liquid crystals: A molecular scale description [J]. *Adv Mater*, 2002, 14: 726.

[14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 09, Revision B 05 Pittsburgh, PA: Gaussian, Inc, 2009.

[15] 陈自然, 徐友辉, 何展荣. 磷掺杂石墨烯的结构、光谱及电学性质 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 587.

[16] 漆文胜, 王海峰, 李权. 双异戊烯基黄酮分子的光谱和热力学性质研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 389.