科学通报 2012 年 第 57 卷 第 21 期：2000 ~ 2008
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

不同取代基对四硫富瓦烯衍生物电荷传输影响的理论研究

李会学[①②], 王晓峰[①②], 李志锋[①②]

① 天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001;
② 甘肃高校新型分子材料设计与功能省级重点实验室, 天水 741001
E-mail: li_hx2001@126.com

2012-01-12 收稿, 2012-03-25 接受
天水师范学院中青年科研基金(TSA1116)资助

摘要 通过密度泛函理论考察了四种四硫富瓦烯衍生物的电荷转移情况. 二苯并-四硫富瓦烯(DB-TTF) 的全氟化增加了分子的重整能而不利于电荷传输, 但全氟化可降低化合物分子的前线轨道能级, 从而减小电子注入势垒, 这将有利于电子而不是空穴输运. 当 N 原子取代 DB-TTF 分子内苯环上的 C 原子时, 分子的重整能没有增加, 但由于降低了前线分子轨道能级, 从而减小了电荷的注入势垒而且还加强了分子的热稳定性. 在 DB-TTF 分子上引入 NH_2 可以改变分子晶体的结构以及电荷迁移率, 从而通过引入不同取代基来改变π-堆叠结构. 另外, 由于全氟化的 DB-TTF 分子间具有较强的极化效应, 采用格点能校正方法来计算电荷转移积分更为恰当.

关键词
理论研究
取代基效应
电荷传输

有机电荷传输材料由于其廉价、易化学修饰以及可加工成大面积柔性器件的优点, 近年来已引起研究人员的极大兴趣[1~5]. 载流子迁移率是衡量有机半导体导电性能的重要参数, 也是表征有机场效应晶体管(OFETs)性能的基本参量[6~9]. 在科研人员的不懈努力下, 已经得到了可以与无定形硅载流子迁移率(0.1~1.0 $cm^2/(V\ s)$)相媲美的 OFETs[4,10~12]. 四硫富瓦烯(TTF)衍生物分子内和分子间存在着范德华力、弱氢键、π-π轨道重叠以及硫-硫相互作用[11,13,14]等多种作用力, 决定着有机分子的晶体结构从而影响着相邻分子的电子耦合程度, 因此得到研究人员的极大关注. 这类化合物一般能溶解在普通溶剂中, 使得旋涂法以及喷墨打印法等常用廉价沉积技术的应用成为可能; 另外, 在 TTF 分子骨架的 2, 3, 6 以及 7 的位置可以引入各种不同的取代基来调节分子的电子结构及晶体结构[15]. 一些芳香环如苯环、萘环以及噻吩环与 TTF 可形成稠杂环化合物, 采用真空蒸镀以及溶液技术, 制得了这类有机物的有机场效应晶体管, 它们展现了良好的电荷传输性能, 其最高电子迁移率达到了 3.6 $cm^2/(V\ s)$ [16].

Mas-Torrent 等人[17,18] 研究了二噻吩并四硫富瓦烯(DT-TTF)以及二苯并四硫富瓦烯(DB-TTF), 他们发现这两种化合物分子结构虽然相似但晶体结构有较大差异, 不同的分子间作用力显著地影响着材料的电子输运性能.

Naraso 等人[19] 发现卤代的二喹喔啉并四硫富瓦烯是优秀的 n 型材料, 具有较高的电子迁移率. 现在广泛使用的电荷传输材料大多是 p 型材料, 有关 n 型半导体的报道相对较少, 这方面的研究缺陷很大程度上阻碍了有机器件的发展, 所以寻找新型、性能优异且稳定性好的 n 型半导体具有重要意义.

金由于其固有的稳定性, 是最常用的晶体管电极材料[4]. 一般而言, 有机分子的 HOMO 能级与金的功函数较为接近, 空穴的注入势垒相对较小, 因而大多数的 OFETs 具有 p 型特征. 要制备具有 n 型性能的场效应晶体管, 有机半导体分子的最低空轨道

英文版见: Li H X, Wang X F, Li Z F. Theoretical study of the effects of different substituents of tetrathiafulvalene derivatives on charge transport. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5222-z

(LUMO)能级必须要足够低(即电子亲合势较大), 才能与金的功函数相匹配以减少电子的注入势垒. 通常在电荷传输材料的分子上引入强吸电子基团如氟原子、氰基或苝酰亚胺可有效降低 LUMO 能级而获得 n 型材料[2~4,20]. 在本文中, 我们考察了两种吸电子基团(F 原子和 N 原子)以及一种给电子基团(胺基, NH_2)对 DB-TTF 电荷传输性能的影响.

1 计算方法

有机材料一般采用非连续跳跃模型来模拟电荷在相邻分子之间的转移. 该模型的基本思路是电荷转移足够慢, 分子在得失电子前后有充足的时间到达它的平衡态, 电荷转移过程可看作粒子的扩散过程, 载流子迁移率可用 Einstein 公式计算[9,21]:

$$\mu = eD / k_{\mathrm{B}}T , \tag{1}$$

μ 是载流子迁移率, e 是电子的电量, D 是载流子扩散系数, k_{B} 是 Boltzmann 常数, T 是温度. D 可近似表达为[8]

$$D = \frac{1}{2d}\sum_i r_i^2 k_i p_i , \tag{2}$$

i 指具体的跃迁路径, 求和指遍及所有的邻近分子, r_i 指跃迁的距离(相邻分子中心的距离), $1/k_i$ 是跃迁所需时间, d 是空间维度, 对于晶体而言其值为 3, P_i 是第 i 条路径的跃迁概率, 可表达为

$$P_i = k_i / \sum_i k_i . \tag{3}$$

要知道跃迁时间必须先求得电荷转移的速率常数 k_i, Marcus[22,23]认为电荷的跃迁过程实质上是电荷在两个相邻分子之间的自交换反应, 并发展成为著名的 Marcus 理论, 其速率常数的表达式如下:

$$k_{\mathrm{et}} = \frac{V^2}{\hbar}\left(\frac{\pi}{\lambda_{\pm}k_{\mathrm{B}}T}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{\lambda_{\pm}}{4k_{\mathrm{B}}T}\right), \tag{4}$$

其中, V 是电荷转移积分, $\lambda_{\pm}$是重整能.

从式(4)可以看出重整能和转移积分是影响电荷转移速率常数的 2 个关键因素, 这些参数可采用第一性原理来计算[9~11,24]. 重整能分为内外两部分, 内重整能来自于电荷在相邻分子之间转移前后分子构型的变化, 外重整能来自于电荷转移前后周围介质的变化. 由于有机固体介质极化作用弱, 对弛豫能的贡献较小, 一般只有 1 eV 的几十分之一[25,26], 所以在有机晶体中外重整能常常被忽略而只考虑内重整能.

通常采用绝热势能面方法计算内重整能[27,28], 它包括两部分弛豫能: (1) 优化的中性分子与优化的带电分子构型下的中性分子的能量差; (2) 优化的带电分子与优化的中性分子构型下的带电分子的能量差. 对于空穴重整能(λ_+)而言分子所带的电荷为正电荷, 而电子重整能(λ_-)分子所带电荷为负电荷.

有几种方法用来计算分子对中的电荷转移积分. 最简单也曾广泛使用的一种方法是 Koopmans's theorem (KT)近似, 该方法认为空穴(电子)转移积分等于中性分子对中两条最高占据分子轨道(对电子而言是 LUMO)能级之差的一半[29], 当电荷给体和受体态的能量相同(即在对称的分子对中, 更一般地在过渡态结构中)KT 近似是可靠的, 否则如果两个分子对称性不同该方法会过高估计转移积分[8,30].

利用分子对 Fock 算符建立在未微扰密度矩阵基础上来求前线分子轨道的耦合矩阵元是另一种较为简单、直接的计算转移积分的方法, 采用密度泛函 PW91PW91 以及 6-31G*基组得到的转移积分已被证明是简单、高效和可靠的[31,32]. 该方法中空穴以及电子的轨道耦合值可表示为

$$V = \left\langle \phi_{\mathrm{HOMO/LUMO}}^{0,\mathrm{site1}} \middle| F_0 \middle| \phi_{\mathrm{HOMO/LUMO}}^{0,\mathrm{site2}} \right\rangle , \tag{5}$$

$\phi_{\mathrm{HOMO/LUMO}}^{0,\mathrm{site1}}$ 和 $\phi_{\mathrm{HOMO/LUMO}}^{0,\mathrm{site2}}$ 分别是分子对中单独分子 1 和 2 的 HOMO 或 LUMO 轨道, F_0 是某跃迁路径对应分子对的 Fock 算符, 下标 0 是指出现在算符中的分子轨道是没有微扰的. Fock 算符可通过公式 F_0=$SC\varepsilon C^{-1}$ 求得, S 是取自晶体结构的分子对中两个分子的交叠矩阵, Kohn-Sham 分子轨道系数 C 和本征值 ε 是一步对角化得到的, 即没有考虑相互作用, 以上这些结果都可以通过 Gaussian 03 程序得到[33]. 直接耦合法(DC)由于不构建分子对 Hamiltonian 以及不用计算所有的轨道能级, 相对于其他方法计算量较小.

分子对中单个分子轨道的能量称为格点能, 在没有对称性的分子对中, 分子间极化效应不能忽略, 在此情况下计算转移积分时应明确考虑格点能的影响. Senthilkumar 等人[34] 和 Edward 等人[35]建议采用格点能修正法(SEC)来计算电荷转移积分, 格点能 H_{ii} 以及转移积分 V 的表达式如下:

$$H_{11(22)} = \frac{(h_{11}+h_{22}) - 2h_{12}S_{12} \pm (h_{11}-h_{22})\sqrt{1-S_{12}^2}}{2(1-S_{12}^2)}, \tag{6}$$

$$V = \frac{h_{12} - \frac{1}{2}(h_{11}+h_{22})S_{12}}{1-S_{12}^2}, \tag{7}$$

其中 $h_{ij} = \left\langle \phi_i \middle| h_{KS} \middle| \phi_j \right\rangle$, $S_{ij} = \left\langle \phi_i \middle| S \middle| \phi_j \right\rangle$.

2 结果和讨论

图 1 是标题化合物的结构图.

2.1 晶体结构

电荷传输性能与传导方向以及化合物晶体的结构密切相关, 晶体中分子的堆积方式是各种分子间作用力的综合结果[36]. 单独分子的优化构型在晶体中强相互作用下可以发生改变, 故分子结构是根据晶体的总能量最低来调整的; 显然知道了分子间作用力的强度对于了解分子堆积是很有帮助的. 一般而言, 晶体中分子之间距离越短, 其作用力越强.

TTF 分子中含有 2 个五元环的二硫杂戊环, 对于正五元环而言每个键角应为 108°, 但 C–S–C 的键角通常是 92°, 这样五元环为了适应 C–S–C 的键角要求并减小环内张力而改变平面构型为船式构型, 单独的中性 TTF 分子经 B3LYP 优化确实是船式构型. 但在晶体中由于存在着各种分子间作用力, TTF 以及大多数的稠杂环 TTF 衍生物分子呈现准平面构型[12~14].

DB-TTF 晶体中分子呈“人”字形排列, 晶胞含有两个分子, 是单斜晶系, 分子之间的排列属于面对边堆积, 沿着晶轴 ***c*** 的方向形成了“之”字形分子链, 相邻分子间硫原子的最近距离为 0.375 nm. 与 DB-TTF 不同, DP-TTF 属于三斜晶系, 沿着晶轴 *a* 的方向形成了“之”字形分子链, 相邻分子间硫原子的最近距离为 0.381 nm, 但其晶胞也含有 2 个分子, 也属于“人”字形排列. 全氟化的 OFDB-TTF 是单斜晶系, 属于 P_1 空间群, 晶胞也有 2 个分子, S…S 之间的最短距离是 0.380 nm, 晶体中的分子是船式构型. 对于含有胺基的 NH_2-DB-TTF, 晶胞中有两个分子且属于单斜晶系, 不同于其他 3 种化合物的是该晶体中分子是面对面排列的, 面间距为 0.389 nm, 分子之间形成柱状堆积, 相邻分子 S…S 之间的最近距离为 0.379 nm, 且 NH_2-DB-TTF 分子是平面型的. 另外由于 NH_2 的引入, 使得晶体中分子间存在较强的氢键, N–H…N 之间的最短距离为 0.260 nm, 这表明静电作用是主要的分子间作用力, 从而决定了分子堆积是面对面的而非“人”字形排列. 图 2 给出了所有的晶体结构图及电荷跃迁路径.

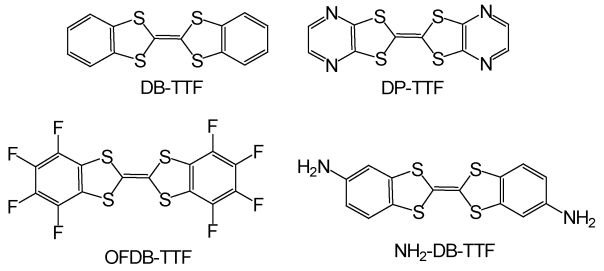

图 1 四种标题化合物的结构图

省略了 H 原子

2.2 前线分子轨道能级及重整能

有机场效应晶体管由门极、介电层、有机半导体层以及源-漏电极组成. 载流子从源-漏电极注入到有机层主要受电极的功函数与有机材料的 HOMO 或 LUMO 能级形成的势垒决定. 对于 p 型有机半导体大多数分子的 HOMO 能级在–4.9~–5.5 eV 之间, 如采用金(功函数为 5.1 eV)、铂(功函数为 5.6 eV)等作为电极, 电极与半导体将形成欧姆接触, 有利于电荷注入. 但 n 型有机半导体大多数分子的 LUMO 能级在–3~–4 eV 之间, 只有与低功函数的钙或锂接触才有利于电子注入. 考虑到稳定性及金与 n 型材料可形成良好的顶接触, 尽管其功函数较大, 通常还是采用金作为 n 型材料的电极[37], 表 1 列出了各种化合物的前线轨道能级.

当给电子基团 NH_2 取代 DB-TTF 的 2 个氢原子形成 NH_2-DB-TTF 时, 由于给电子效应前线分子轨道能级将升高且能隙减小, NH_2-DB-TTF 的 HOMO 能级为–4.218 eV, 而 DB-TTF 的是–4.701 eV, 同样相对于 DB-TTF 的 LUMO 能级(–1.123 eV), NH_2-DB-TTF 的 LUMO 能级升高为–0.762 eV. 当电荷从金电极注入到有机层, NH_2-DB-TTF 的势垒是这 4 种化合物中最大的, 所以它可能不是好的电荷传输材料.

在稠环化合物上引入吸电子基团如 F 原子、氰基以及酰基不仅能降低化合物对水、氧气的敏感程度, 也能有效降低 LUMO 能级, 从而可获得 n 型材料[38]. 两个吡嗪环取代 DB-TTF 的苯环得到 DP-TTF, 由于吸电子效应其前线分子轨道能级降低, 电荷注入势垒相应减小, 同时它在空气中的稳定性也要好于 DB-TTF. 当 DB-TTF 苯环上的所有氢原子全部被 F 原子取代后, 就得到了 OFDB-TTF, 它的 LUMO 能级从原先的–1.123 减小到–1.796 eV, HOMO 能级也从–4.701 降低到–5.633 eV, 显然当采用金电极时 OFDB-TTF 的电子注入势垒是四种化合物中最小的.

根据 Marcus 理论, 要获得高载流子迁移率, 材

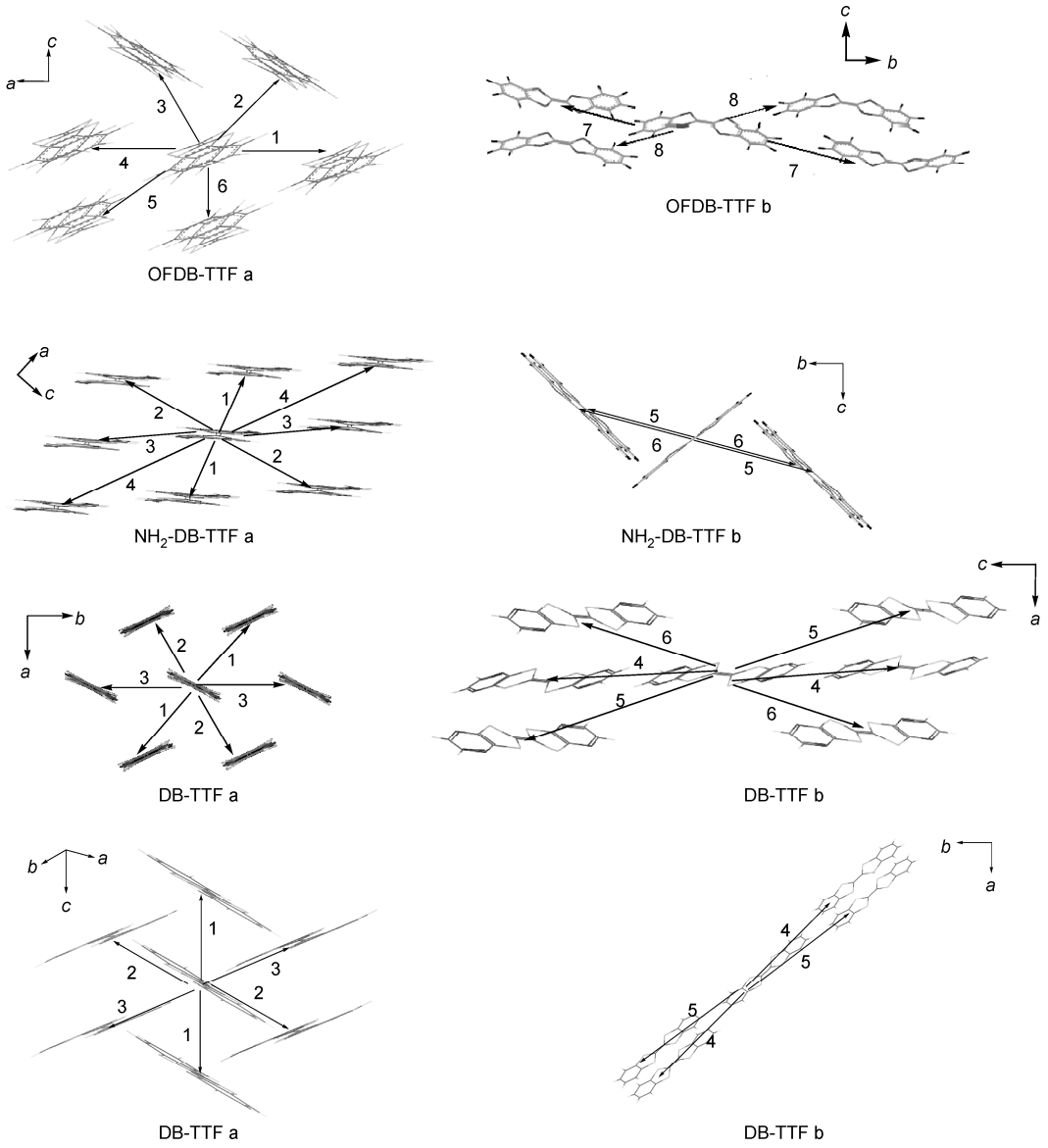

图 2　TTF 衍生物的晶体结构及电荷跃迁路径

表 1　标题化合物的 HOMO 和 LUMO 能级, HOMO-LUMO 能隙(E_{gap}), 以及绝热势能面采用 B3LYP/6-31G*得到的重整能

分子	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_{gap} (eV)	重整能	
				λ_+	λ_-
DB-TTF (平面)	–4.701	–1.123	3.578	0.250	0.412
DP-TTF (平面)	–4.829	–1.321	3.508	0.250	0.287
OFDB-TTF (船式)	–5.633	–1.796	3.837	0.478	0.692
NH2-DB-TTF (平面)	–4.218	–0.762	3.456	0.239	0.434

料的重整能必须要尽可能小, 这意味着电荷传输前后分子构型的形变要小. 对于 OFDB-TTF, 不管在晶体中还是采用 B3LYP/6-31G*优化的分子构型都是船式结构, 而其他几种化合物 DB-TTF, DP-TTF 以及 NH_2-DB-TTF 在晶体中分子都是准平面的, 表明这 3 种化合物的共轭程度更大. 当载流子通过这些分子

后, 由于共轭程度较小的 OFDB-TTF 分子的形变较大, 从而其重整能也更高. 另外, 并五苯、六噻吩以及他们的全氟化产物的计算结果表明, 由于重原子 F 取代了 H 原子, C–F 键的伸缩振动增加了全氟代产物的重整能[5], 同样全氟化的 DB-TTF 重整能也将增大. OFDB-TTF 的空穴重整能(λ_+)以及电子重整能(λ_-)分别为 0.478 和 0.692 eV(表 1), 在这 4 种化合物中是最大的. 如果用电负性更大的原子如 N 原子取代苯环上的 C 原子(同时 C 上的氢原子也将失去), 由于原子个数的减少分子的自由度也减小, 从而降低了分子的重整能[6]. DP-TTF 正是这样一种材料, 它的空穴以及电子重整能都显著小于 OFDB-TTF, 电子重整能也小于 DB-TTF (见表 1). DB-TTF 和 NH_2-DB-TTF 的电子以及空穴重整能比较接近, 说明取代基效应不是很明显, 这也许是 DB-TTF 上的氢原子只有 2 个被取代的缘故.

2.3 电荷转移积分与迁移率

电荷转移积分是决定电荷迁移率的另一个重要因素. 本文采用两种方法, 即直接耦合法(DC)与格点能修正法(SEC), 并利用 PW91PW91/6-31G*来计算分子对间的转移积分, 计算数据列在表 2 中. DB-TTF 和 DP-TTF 的电荷转移积分比较接近. 对于 DB-TTF, 采用 DC 方法得到的最大空穴耦合项(V_h)为 88.5 meV, 而用 SEC 方法得到的 V_h 为 47.8 meV; DC 方法得到的最大电子耦合项(V_e)为 44.5 meV, 而 SEC 方法得到的 V_e 是 20.1 meV. DP-TTF 最大的 V_h 分别为 19.2 meV(DC 方法)以及 21.0 meV(SEC 方法), 最大的 V_e 分别为 23.3 meV(DC 方法)以及 16.4 meV(SEC 方法). 但对于同一条跃迁路径这两种方法得到的电荷转移积分数量级相同. 就整体而言, 不管是用 DC 还是 SEC 方法, DB-TTF 和 DP-TTF 这两种化合物的空穴转移积分要大于电子转移积分, 再考虑到它们的空穴重整能小于电子重整能, 计算得到的空穴迁移率应大于电子迁移率, 说明这两种物质是 p 型材料. 预测的 DB-TTF 的空穴迁移率为 0.115 $cm^2/(V\ s)$(来自 DC), 而实验得到的数值变动较大(从 0.06 到 1.4 $cm^2/(V\ s)$), 理论预测值与实验值吻合得较好. 考虑到有机材料沉积在基底时会表现出各向异性, Einstein 公式中的维度应取一维或二维, 这样理论预测的结果将更大些. DP-TTF 和 DB-TTF 一样也是 p 型半导体, 其计算的空穴迁移率大于电子迁移率, 但预测的空穴迁移率(0.025 $cm^2/(V\ s)$) 远大于实验值(3.3×10^{-5} $cm^2/(V\ s)$), 说明在实验方面器件性能还有很大的提升空间.

对于 NH_2-DB-TTF, 采用 DC 和 SEC 方法得到的电子转移积分整体上大于空穴转移积分, 计算结果也表明电子迁移率大于空穴迁移率, 说明在 NH_2-DB-TTF 半导体中电子传输比空穴传输容易. 图 3 给出了 NH_2-DB-TTF 的电荷跃迁路径 4 所对应的分子对结构以及前线分子轨道 HOMO 和 LUMO 的图形. 一般而言, 分子对中分子轨道同相重叠程度越大, 相应地电荷转移积分也越大, 否则, 当相位相反的轨道重叠在一起时转移积分将减小[6]. 对于给定的分子对, 分子间相差一个苯环的距离, 结合分子前线轨道图形不难看出 LUMO 轨道是相位相同的部分重叠在一起, 而 HOMO 是相位相反的部分叠加在一起, 故而有利于电子传输.

OFDB-TTF 分子含有 8 个 F 原子, 在晶体中是船式构型而不是平面构型, 相邻分子间的极化作用较强不能忽略. 我们计算了考虑极化作用以及没有极化作用的空穴和电子的格点能, 结果列在表 3 中. 从中可以看出分子对 1 和 5 几乎没有极化, 而其他分子对中的分子或多或少都偏离了单分子性质. 由于不考虑极化作用, 分子间没有相互作用, 分子对中空穴格点能与电子格点能与单分子的很接近, 大约等于 –4.8 和–2.6 eV. 考虑分子间相互作用后, 格点能发生很大变化, 空穴格点能变化幅度为–4.8~–20.2 eV. 采用 SEC 方法得到路径 4 的空穴转移积分为 2.65 meV, 而 DC 方法得到的是 106 meV, 表现出了很大差异. 考虑极化作用, SEC 方法得到的电子格点能变化更大, 路径 7 和 8 对应的电子格点能降低到–70.0 eV, 相应地其电子转移积分从 0.831 和 1.15 meV (DC 方法)增加到 1.70 和 44.2 meV (SEC 方法), 以上数据表明, 对于 OFDB-TTF 在计算电荷转移积分时极化效应不能忽略, 故而格点能修正法才是恰当的方法. 采用该方法得到的电子迁移率 μ_-(0.0116 $cm^2/(V\ s)$)大于它的空穴迁移率 μ_+(6.12×10^{-4} $cm^2/(V\ s)$). 计算结果表明, OFDB-TTF 是 n 型材料, 文献指出全氟化的稠环芳香化合物具有电子传输性能[2,20,39,40], 但直接耦合法却得出了与此相反的结论, 其 μ_+(0.025 $cm^2/(V\ s)$)大于 μ_-(0.0013 $cm^2/(V\ s)$).

表 2　采用 DC 和 SEC 方法以及 PW91PW91/6-31G*计算得到的标题化合物不同跃迁路径下 r, 空穴(V_h)和电子(V_e)转移积分, 空穴(μ_+)和电子(μ_-)迁移率($cm^2/(V\ s)$)[a)]

路径	r (nm)	DB-TTF (DC)		DB-TTF (SEC)	
		V_h (eV)	V_e (eV)	V_h (eV)	V_e (eV)
1	0.395	8.85×10^{-2}	-4.45×10^{-2}	4.78×10^{-2}	-1.60×10^{-2}
2	0.752	1.30×10^{-2}	-1.21×10^{-2}	4.82×10^{-3}	-2.01×10^{-2}
3	0.759	5.60×10^{-3}	-1.87×10^{-2}	4.82×10^{-3}	-2.01×10^{-2}
4	1.462	1.73×10^{-3}	9.00×10^{-5}	2.71×10^{-3}	-1.10×10^{-3}
5	1.515	1.90×10^{-4}	-4.00×10^{-4}	2.80×10^{-4}	-9.60×10^{-4}
μ_+		0.115		7.11×10^{-2}	
μ_-		4.5×10^{-3}		4.75×10^{-3}	
μ_+(实验)		0.06~1.4 (p 型)[15,18]			
路径	r (nm)	DP-TTF (DC)		DP-TTF (SEC)	
		V_h (eV)	V_e (eV)	V_h (eV)	V_e (eV)
1	0.492	1.10×10^{-2}	-2.33×10^{-2}	-2.10×10^{-2}	-1.54×10^{-2}
2	0.764	1.92×10^{-2}	4.65×10^{-3}	-1.46×10^{-2}	1.64×10^{-2}
3	0.943	3.05×10^{-3}	-5.46×10^{-3}	1.43×10^{-3}	-1.28×10^{-2}
4	1.011	1.80×10^{-2}	1.22×10^{-2}	-1.70×10^{-2}	-3.62×10^{-3}
5	0.951	1.70×10^{-4}	-7.38×10^{-3}	3.57×10^{-3}	1.43×10^{-3}
6	1.512	-8.90×10^{-4}	2.44×10^{-3}	-9.86×10^{-4}	4.33×10^{-3}
μ_+		2.5×10^{-2}		1.7×10^{-2}	
μ_-		1.5×10^{-3}		1.38×10^{-3}	
μ_+(实验)		3.3×10^{-5} (p 型)[15]			
路径	r (nm)	OFDB-TTF (DC)		OFDB-TTF (SEC)	
		V_h (eV)	V_e (eV)	V_h (eV)	V_e (eV)
1	0.627	6.86×10^{-2}	-2.28×10^{-2}	2.67×10^{-3}	-1.45×10^{-3}
2	0.518	2.27×10^{-2}	-1.24×10^{-2}	1.11×10^{-2}	-1.45×10^{-3}
3	0.491	3.97×10^{-2}	-1.74×10^{-2}	2.06×10^{-2}	-1.56×10^{-2}
4	0.627	0.106	-1.86×10^{-2}	2.65×10^{-3}	-2.98×10^{-2}
5	0.835	-2.59×10^{-3}	-1.86×10^{-2}	-3.30×10^{-3}	-3.33×10^{-2}
6	0.647	6.37×10^{-3}	-3.05×10^{-3}	2.65×10^{-3}	-2.98×10^{-2}
7	1.453	-5.80×10^{-4}	-8.31×10^{-4}	4.42×10^{-4}	-1.70×10^{-3}
8	1.307	1.29×10^{-3}	-1.15×10^{-3}	-3.26×10^{-3}	-4.42×10^{-2}
μ_+		2.5×10^{-2}		6.12×10^{-4}	
μ_-		1.3×10^{-3}		1.16×10^{-2}	
路径	r (nm)	NH_2-DB-TTF (DC)		NH_2-DB-TTF (SEC)	
		V_h (eV)	V_e (eV)	V_h (eV)	V_e (eV)
1	0.466	3.52×10^{-3}	3.43×10^{-2}	-1.67×10^{-2}	1.82×10^{-2}
2	0.966	0.72×10^{-3}	8.99×10^{-3}	1.25×10^{-3}	7.35×10^{-2}
3	0.794	-6.16×10^{-3}	-5.24×10^{-2}	-5.23×10^{-3}	-5.46×10^{-2}
4	0.970	-7.23×10^{-3}	-8.99×10^{-3}	-4.94×10^{-4}	-0.149
5	1.336	8.20×10^{-4}	-3.0×10^{-5}	-2.13×10^{-3}	-6.91×10^{-4}
6	1.361	8.20×10^{-4}	-3.10×10^{-4}	-1.28×10^{-3}	4.47×10^{-3}
μ_+		4×10^{-3}		6.03×10^{-3}	
μ_-		1.5×10^{-2}		0.190	

a) r, 两个相邻分子中心的距离. 温度设定为 300 K

另外, 韩克利小组[41,42]研究表明, 在同一有机半导体中电荷沿不同方向传输其迁移率有很大差异, 他们已经做了一些关于电荷传输各向异性的理论工作, 结果表明沿某一特定方向的电荷迁移率要比总的迁移率大一个数量级. 这方面的工作我们正在做, 结果将另文报道.

表 3 采用 PW91PW91/6-31G*方法, OFBD-TTF 晶体各个分子对中考虑极化效应以及没有极化效应的空穴和电子的格点能 a)

路径		没有极化效应(DC 方法)		有极化效应(SEC 方法)	
		空穴格点能 (eV)	电子格点能 (eV)	空穴格点能 (eV)	电子格点能 (eV)
1	H_{11}	–4.816	–2.585	–4.894	–2.624
	H_{22}	–4.816	–2.585	–4.894	–2.624
2	H_{11}	–4.735	–2.612	–10.683	–2.624
	H_{22}	–4.816	–2.585	–20.193	–2.624
3	H_{11}	–4.816	–2.585	–11.182	–2.609
	H_{22}	–4.735	–2.612	–17.638	–2.609
4	H_{11}	–4.816	–2.585	–10.437	–2.580
	H_{22}	–4.816	–2.585	–10.408	–2.608
5	H_{11}	–4.816	–2.585	–4.824	–2.572
	H_{22}	–4.816	–2.585	–4.824	–2.572
6	H_{11}	–4.816	–2.585	–10.408	–2.580
	H_{22}	–4.816	–2.585	–10.437	–2.608
7	H_{11}	–4.735	–2.612	–13.142	–68.288
	H_{22}	–4.816	–2.585	–11.883	–70.211
8	H_{11}	–4.816	–2.585	–11.332	–69.888
	H_{22}	–4.816	–2.585	–11.416	–70.151

a) 无极化效应的 Hamilton 是没有微扰的, 考虑极化效应的 Hamilton 是自洽的

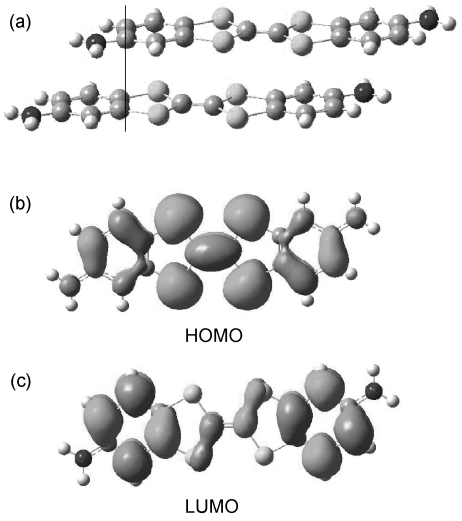

图 3 NH_2-DB-TTF 电荷跃迁路径 4 的分子间位移(a), HOMO (b)和 LUMO (c)轨道图

3 结论

本文采用 Marcus 电子转移理论预测了四硫富瓦烯衍生物的电荷转移速率常数, 并利用扩散过程的 Einstein 公式模拟了电荷迁移率. 采用密度泛函理论计算重整能和转移积分, 结果表明 DB-TTF 分子的全氟化增加了分子的稳定性, 降低了电子的注入势垒, 但同时也增大了电荷传输过程的重整能, 另外全氟化也加强了分子间的极化效应; 格点能修正法得到的电荷转移积分预测的全氟化的 OFDB-TTF 电子迁移率更大, 它可作为 n 型半导体材料. 胺基引入 DB-TTF 能改变分子的电子密度分布以及晶体结构, 使得电子迁移率大于空穴迁移率, 与 DB-TTF 相比, 其前线分子轨道能级升高, 意味着胺基的引入不仅降低了其在空气中的稳定性, 同时也增大了电荷注入势垒. 理论预测的 DB-TTF 和 DP-TTF 的结果与实验相符.

致谢 感谢中国科学院化学研究所史强研究员的指导和帮助, 本文的部分工作是在他的工作站上计算的. 感谢帅志刚教授提供电荷转移积分的计算程序.

参考文献

1 Lan Y K, Huang C I. A theoretical study of the charge transfer behavior of the highly regioregular poly-3-hexylthiophene in the ordered state. J Phys Chem B, 2008, 112: 14857–14862

2 Thomas W, Amsharov K, Ute Z, et al. Organic n-channel transistors based on core-cyanated perylene carboxylic diimide derivatives. J Am Chem Soc, 2008, 130: 4637–4645
3 Newman C R, Frisbie C D, da Silva D A, et al. Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors. Chem Mater, 2004, 16: 4436–4451
4 Zaumseil J, Sirringhaus H. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors. Chem Rev, 2007, 107: 1296–1323
5 Chen H Y, Chao I. Effect of perfluorination on the charge-transport properties of organic semiconductors: Density functional theory study of perfluorinated pentacene and sexithiophene. Chem Phys Lett, 2005, 401: 539–545
6 Yang X D, Wang L J, Wang C L, et al. Influences of crystal structures and molecular sizes on the charge mobility of organic semiconductors: Oligothiophenes. Chem Mater, 2008, 20: 3205–3211
7 Chisaka J, Lu M, Nagamatsu S, et al. Structure and electrical properties of unsubstituted oligothiophenes end-capped at the beta-position. Chem Mater, 2007, 19: 2694–2701
8 Deng W Q, Goddard W A. Predictions of hole mobilities in oligoacene organic semiconductors from quantum mechanical calculations. J Phys Chem B, 2004, 108: 8614–8621
9 Wang L J, Nan G J, Yang X D, et al. Computational methods for design of organic materials with high charge mobility. Chem Soc Rev, 2010, 39: 423–434
10 Bredas J L, Beljonne D, Coropceanu V, et al. Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. Chem Rev, 2004, 104: 4971–5003
11 Coropceanu V, Cornil J, da Silva D A, et al. Charge transport in organic semiconductors. Chem Rev, 2007, 107: 926–952
12 Mas-Torrent M, Rovira C. Novel small molecules for organic field-effect transistors: Towards processability and high performance. Chem Soc Rev, 2008, 37: 827–838
13 Fourmigué M, Batail P. Activation of hydrogen- and halogen-bonding interactions in tetrathiafulvalene-based crystalline molecular conductors. Chem Rev, 2004, 104: 5379–5418
14 Mas-Torrent M, Rovira C. Tetrathiafulvalene derivatives for organic field effect transistors. J Mater Chem, 2006, 16: 433–436
15 Naraso, Nishida J I, Ando S, et al. High-performance organic field-effect transistors based on pi-extended tetrathiafulvalene derivatives. J Am Chem Soc, 2005, 127: 10142–10143
16 Leufgen M, Rost O, Gould C, et al. High-mobility tetrathiafulvalene organic field-effect transistors from solution processing. Org Electron, 2008, 9: 1101–1106
17 Mas-Torrent M, Hadley P, Bromley S T, et al. Correlation between crystal structure and mobility in organic field-effect transistors based on single crystals of tetrathiafulvalene derivatives. J Am Chem Soc, 2004, 126: 8546–8553
18 Mas-Torrent M, Hadley P, Bromley S, et al. Single-crystal organic field-effect transistors based on dibenzo-tetrathiafulvalene. Appl Phys Lett, 2005, 86: 012110
19 Naraso, Nishida J, Kumaki D, et al. High performance n- and p-type field-effect transistors based on tetrathiafulvalene derivatives. J Am Chem Soc, 2006, 128: 9598–9599
20 Sakamoto Y, Suzuki T, Kobayashi M, et al. Perfluoropentacene: High-performance p-n junctions and complementary circuits with pentacene. J Am Chem Soc, 2004, 126: 8138–8140
21 Schein L B, McGhie A R. Band-hopping mobility transition in naphthalene and deuterated naphthalene. Phys Rev B, 1979, 20: 1631–1639
22 Marcus R A. Chemical+electrochemical electron-transfer theory. Annu Rev Phys Chem, 1964, 15: 155–196
23 Marcus R A. Electron-transfer reactions in chemistry—Theory and experiment. Rev Mod Phys, 1993, 65: 599–610
24 Li H X, Zheng R H, Shi Q. Theoretical study on charge carrier mobilities of tetrathiafulvalene derivatives. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 5642–5650
25 Yin S W, Yi Y P, Li Q X, et al. Balanced carrier transports of electrons and holes in silole-based compounds—A theoretical study. J Phys Chem A, 2006, 110: 7138–7143
26 Nan G J, Wang L J, Yang X D, et al. Charge transfer rates in organic semiconductors beyond first-order perturbation: From weak to strong coupling regimes. J Chem Phys, 2009, 130: 134106
27 Beljonne D, Ye A J, Shuai Z, et al. Chain-length dependence of singlet and triplet exciton formation rates in organic light-emitting diodes. Adv Funct Mater, 2004, 14: 684–692
28 Lemaur V, Da Silva Filho D A, Coropceanu V, et al. Charge transport properties in discotic liquid crystals: A quantum-chemical insight into structure-property relationships. J Am Chem Soc, 2004, 126: 3271–3279
29 Koopmans T. ber die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. Physica, 1934, 1: 104–113
30 Hutchison G, Ratner M, Marks T. Intermolecular charge transfer between heterocyclic oligomers. Effects of heteroatom and molecular packing on hopping transport in organic semiconductors. J Am Chem Soc, 2005, 127: 16866–16881

31 Yang F Y, Chang K J, Hsu M Y, et al. High-performance poly(3-hexylthiophene) transistors with thermally cured and photo-cured PVP gate dielectrics. J Mater Chem, 2008, 18: 5927–5932
32 Huang J S, Kertesz M. Intermolecular transfer integrals for organic molecular materials: Can basis set convergence be achieved? Chem Phys Lett, 2004, 390: 110–115
33 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03 E. 01, Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2004
34 Senthilkumar K, Grozema F, Guerra C, et al. Charge transport properties in discotic liquid crystals: A quantum-chemical insight into structure-property relationships. J Am Chem Soc, 2005, 127: 14894–14903
35 Edward F, Valeev V C, Demetrio A. et al. Effect of electronic polarization on charge-transport parameters in molecular organic semiconductors. J Am Chem Soc, 2006, 128: 9882–9886
36 Rovira C, Novoa J J. Strength and directionality of the S···S intermolecular interactions present in TTF-based molecular crystals. A combined statistical and *ab initio* study. Chem Eur J, 1999, 5: 3689–3697
37 Murphy A, Frechet J. Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors. Chem Rev, 2007, 107: 1066–1096
38 Tang M L, Oh J H, Reichardt A D, et al. Chlorination: A general route toward electron transport in organic semiconductors. J Am Chem Soc, 2009, 131: 3733–3740
39 Heidenhain S B, Sakamoto Y, Suzuki T, et al. Perfluorinated oligo(*p*-phenylene)s: Efficient n-type semiconductors for organic light-emitting diodes. J Am Chem Soc, 2000, 122: 10240–10241
40 Chen H Y, Chao I. Toward the rational design of functionalized pentacenes: Reduction of the impact of functionalization on the reorganization energy. Chemphyschem, 2006, 7: 2003–2007
41 Huang J D, Wen S H, Deng W Q, et al. Simulation of hole mobility in α-oligofuran crystals. J Phys Chem B, 2011, 115: 2140–2147
42 Chai S, Wen S H, Huang J D, et al. Density functional theory study on electron and hole transport properties of organic pentacene derivatives with electron-withdrawing substituent. J Comput Chem, 2011, 32: 3218–3225