

# 三唑和环戊烯苯并菲衍生物盘状液晶分子的电荷传输性质\*

杨琼芬<sup>1)</sup> 聂汉<sup>1)</sup> 陈自然<sup>1)2)</sup> 李权<sup>1)†</sup> 赵可清<sup>1)</sup>

1) (四川师范大学化学与材料科学学院, 先进功能材料四川省高校重点实验室, 成都 610066)

2) (四川职业技术学院建筑与环境系, 遂宁 629000)

(2011年5月14日收到; 2011年7月6日收到修改稿)

电荷传输是有机电子材料的重要性质. 根据 Marcus 理论模型, 电荷传输为电子-电子相互作用和电子-声子相互作用过程, 电子-声子相互作用耦合强度越大, 重组能越大, 不利于电荷传输. 电子-电子相互作用耦合强度越大, 电荷传输矩阵元越大, 有利于电荷传输. 对含 1, 2, 4-三唑、1, 2, 3-三唑和 1, 2, 3-三氮-2, 3-环戊烯边链的苯并菲衍生物分子的电荷传输性质进行理论研究. 结果表明, 含 1, 2, 3-三唑的苯并菲衍生物分子的空穴传输速率和电子传输速率相当, 速率常数为  $2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . 含 1, 2, 4-三唑的苯并菲衍生物分子的空穴传输速率常数为  $5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , 约为电子传输速率常数的 10 倍. 含 1, 2, 3-三氮-2, 3-环戊烯的苯并菲衍生物分子的电子传输速率常数为  $3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , 约为空穴传输速率常数的 10 倍. 目标分子的空穴传输或电子传输速率主要受传输矩阵元的影响, 即电子-电子相互作用耦合强度的大小决定传输速率的变化.

**关键词:** 苯并菲, 电荷传输, 三唑, 环戊烯

**PACS:** 31.15.es, 34.70.+e

## 1 引言

盘状液晶分子通常由具有大共轭  $\pi$  电子体系的稠环芳烃及其围绕的多条烃链构成. 其分子结构丰富多变, 合成和纯化容易, 稳定性高等优点, 成为当今有机半导体材料领域的研究热点 [1-6]. 盘状液晶作为有机半导体材料的关键性能是电荷传输速率. 柱状相有序度提高可显著改善电荷传输速率. 而提高柱状相有序度的两种主要手段是改变盘状液晶分子刚性中心或柔软链的方式: 1) 可以通过在刚性实中引入芳香杂环或通过多个苯环偶联形成大小不同的芳香核等方式来改变分子刚性中心; 2) 可以在柔软链中引入亲水、疏水、氢链、全氟代、含金属、可聚合等官能团使分子的柔软链得到改变. 其中引入分子间氢键或全氟烷基可稳定柱状相, 改善六方柱状相的有序度, 提高电荷传输速率.

苯并菲盘状液晶分子含有一个苯并菲刚性核

平面和六条或更多的柔链. 这些分子通过中心的刚性芳香核之间的大  $\pi$  键和柔链之间的范德华力自组装成高度有序的六方柱状相, 电子或空穴沿着其中心柱进行有效地传递, 从而具有较好的电荷传输性质, 作为有机电子材料、半导体材料被广泛的关注 [1,2,5-7].

通过对柔链的修饰可以提高盘状液晶材料的电荷传输速率. 我们通过在碳链中添加烯基、炔基、酰胺基、酯基等链状支链探讨了不同官能团的修饰其对空穴和电子传输性质的影响. 研究表明, 分子间作用力是影响空穴传输的重要因素, 共轭效应是影响电子传输性质的主要因素 [8-10].

五元杂环化合物由于具有较大的电子亲和力和分子间作用力, 尤其是氢键作用而作为液晶分子连接单元的相关研究已受到重视 [11,12], 文献选择 1, 2, 3-三唑作为液晶柔链单元已合成系列苯并菲盘状液晶分子 [13-15]. 本文通过在苯并菲边链上直接添加多氮杂环化合物, 计算其电荷传输速率,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50973076)、四川省科技计划项目 (批准号: 2010JY0041) 和四川师范大学科研基金 (批准号: 09ZDL03, 025156) 资助的课题.

† E-mail: liquan6688@163.com

探讨非链状支链对苯并菲电荷传输性质的影响, 希望对盘状液晶分子的结构性质关系研究和实验合成良好电荷传输性能分子提供有价值的结果.

## 2 电荷传输反应的基本公式

在固态材料中载流子有两种运动模型 [16,17]: 一种是连续带状模型 (the band model); 另一种是跳跃模型 (the hopping model). 对于有机半导体而言, 在低温时, 载流子的运动形式是带状的, 当温度逐渐升高 (如室温), 跳跃模型慢慢地占据主导地位. 对于所要研究的大部分有机体系而言, 跳跃模型仍然适用. 在这种情况下, 电荷载体通常集中在一个分子上, 从一个分子跃迁到相邻的分子, 电荷跃迁的频率可由 Marcus 模型的第一近似值估算, 该模型给出自交换反应电荷转移速率常数  $k$

$$k = (4\pi^2/h)V^2(4\pi\lambda k_B T)^{-0.5} \exp[-\lambda/(4k_B T)],$$

式中  $h$  为 Planck 常数,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为绝对温度,  $\lambda$  为反应重组能,  $V$  为电荷传输矩阵元. 由此可知, 电荷转移速率主要由重组能  $\lambda$  和电荷传输矩阵元  $V$  两个参数决定.

重组能  $\lambda$  直接通过如图 1 所示的绝热势能面

进行计算 ( $\lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ ). 传输矩阵元  $V$  表征电子-电子相互作用的耦合强度, 用能级分裂方法计算. 计算公式如下:

$$V = \frac{1}{2} [(E_{\text{HOMO/LUMO}+1} - E_{\text{HOMO}-1/\text{LUMO}})^2 - (e_2 - e_1)^2]^{1/2},$$

式中  $E_{\text{HOMO/LUMO}+1}$  与  $E_{\text{HOMO}-1/\text{LUMO}}$  为中性二体前线分子轨道能量,  $e_1$  与  $e_2$  为二体中单个分子的位能. 近似用过渡态处闭壳层体系的最高占据轨道能量  $E_{\text{HOMO}}$  与次高占据轨道能量  $E_{\text{HOMO}-1}$  之差 (对空穴传输) 或次低空据轨道能量  $E_{\text{LUMO}+1}$  与最低空据轨道能量  $E_{\text{LUMO}}$  之差 (对电子传输) 的一半来表示.

## 3 结果与讨论

### 3.1 分子结构和前线分子轨道

研究分子的化学结构如图 2 所示, 分子和分子离子均为 Cs 对称性. 使用 Gaussian 03 程序 [18], 在 B3LYP/6-31G\*\* 水平分别对 A, B, C 分子进行结构优化和频率计算, 得到稳定结构.

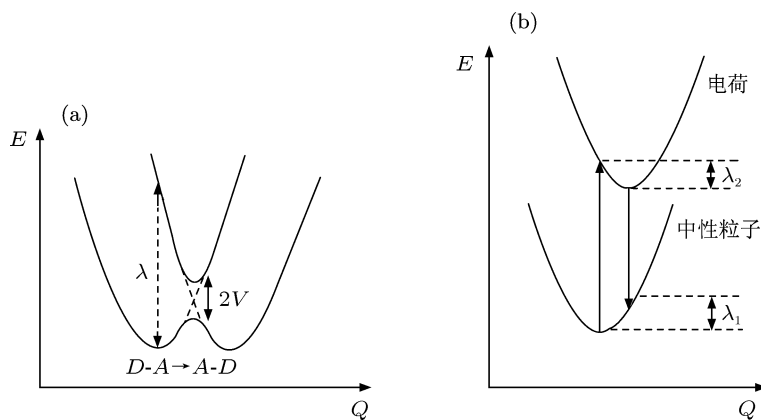


图 1 分子和离子势能面

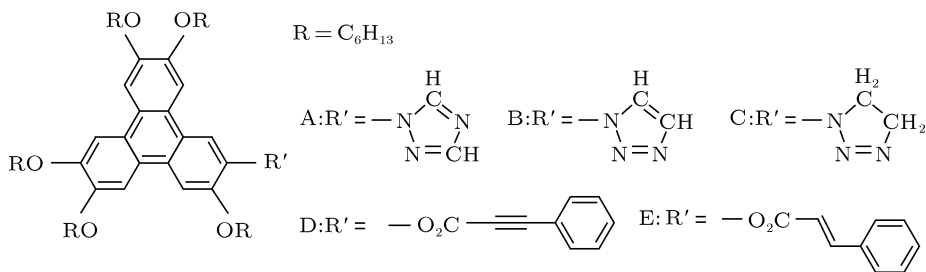


图 2 苯并菲衍生物的化学结构

由于前线分子轨道在电荷传输中具有重要作用,图 3—5 分别给出 A, B, C 分子的 HOMO 和 LUMO. 由图可见, A 和 B 分子 HOMO 电子云类似,分布在苯并菲刚性核的三个苯环上,为  $\pi$  轨道. A 和 B 分子 LUMO 电子云也类似,分布在苯

并菲核的两个苯环和三唑环上,为  $\pi^*$  轨道. C 分子 HOMO 电子云分布苯并菲刚性核的三个苯环和三氮环戊烯的 N 原子上,为  $\pi$  轨道和  $n$  电子. C 分子 LUMO 电子云分布在苯并菲刚性核的两个苯环和三氮环戊烯的 N 原子上,为  $\pi^*$  轨道和  $n$  电子.

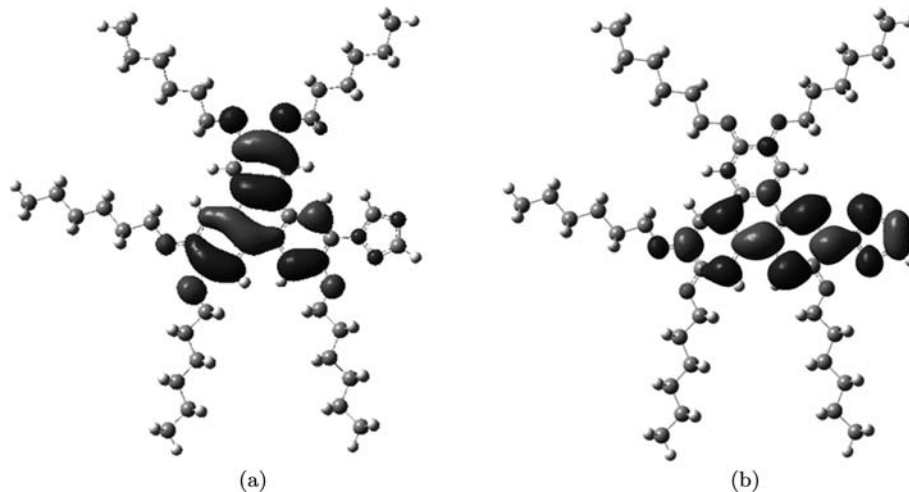


图 3 A 分子的 HOMO (a) 和 LUMO (b) 图

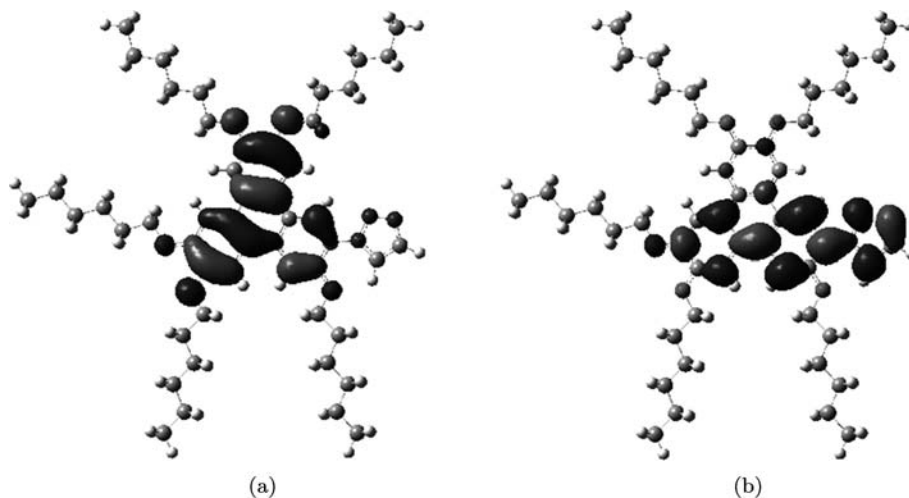


图 4 B 分子的 HOMO (a) 和 LUMO (b) 图

### 3.2 电荷传输性质

由分别优化得到的分子和离子能量、分子构型下的离子能量、离子构型下的分子能量计算得到 A, B, C 分子的空穴和电子传输重组能  $\lambda_+$  和  $\lambda_-$ , 列于表 1. 以质量中心为轴将分子和离子重叠, 根据苯并菲液晶衍射数据, 重叠距离定为 0.35 nm. 两个分子的相对扭转角  $\theta$  范围定为  $0^\circ$ — $180^\circ$  计算其过渡态的 HOMO 与 HOMO-1 能级和 LUMO

与 LUMO+1 能级, 得到能级分裂值, 分别列于表 2 和表 3 中. 由表 2 和表 3 数据, 根据 Boltzmann 分布, 计算室温 300 K 时, 不同旋转角度构型下 A, B, C 分子电荷传输矩阵元的热力学平均  $\langle V^2 \rangle$  值, 计算公式如下,  $\langle V^2 \rangle$  的方根既为电荷传输矩阵元  $V$ , 结果见表 1.

$$\langle V^2 \rangle = \sum n_i V_i^2 = \frac{\sum_i V_i^2 \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)}.$$

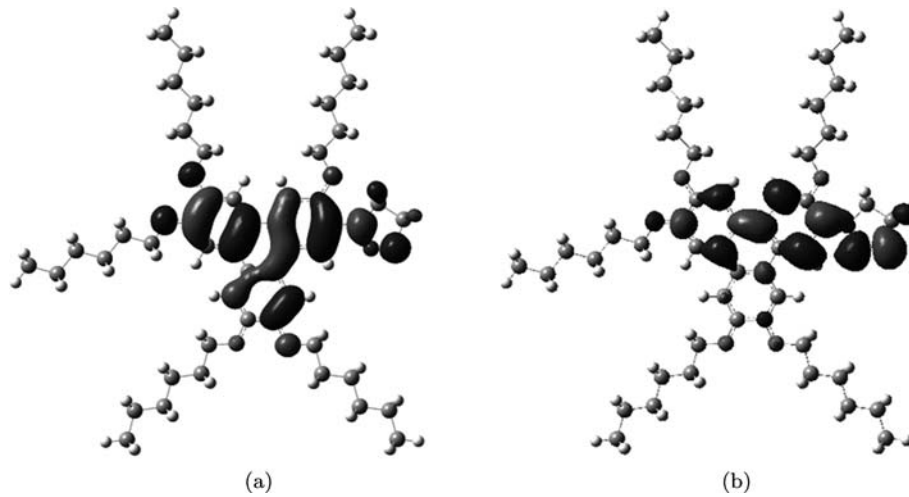


图5 C分子的HOMO (a) 和LUMO (b) 图

表1 重组能  $\lambda$ (kJ/mol), 传输矩阵元  $V$  (kJ/mol) 和电荷传输速率常数  $k$  ( $s^{-1}$ )

分子	空穴传输			电子传输		
	$\lambda_+$	$V_+$	$k_+$	$\lambda_-$	$V_-$	$k_-$
A	33.94	7.19	$5.23 \times 10^{12}$	30.09	1.88	$5.58 \times 10^{11}$
B	34.40	4.83	$2.24 \times 10^{12}$	29.90	4.10	$2.71 \times 10^{12}$
C	33.34	1.76	$3.36 \times 10^{11}$	33.54	5.54	$3.25 \times 10^{12}$
D <sup>[9]</sup>	37.30	15.57	$1.67 \times 10^{13}$	50.21	30.78	$1.54 \times 10^{13}$
E <sup>[9]</sup>	35.84	17.45	$2.48 \times 10^{13}$	56.29	37.07	$1.15 \times 10^{13}$

表2 不同旋转角度下电荷传输过渡态的 HOMO 能级分裂值和总能量  $E$  (a.u.)

$\theta/(\circ)$	A		B		C	
	$\Delta$ HOMO	$E + 4979$	$\Delta$ HOMO	$E + 4979$	$\Delta$ HOMO	$E + 4981$
0	0.00906	-0.453960	0.01154	-0.421709	0.00716	-0.793461
20	0.00785	-0.575109	0.00906	-0.542490	0.01069	-0.918183
40	0.00874	-0.583354	0.00928	-0.550305	0.00708	-0.921770
60	0.00688	-0.574421	0.00625	-0.544610	0.00586	-0.919404
80	0.00467	-0.584834	0.00367	-0.557755	0.00134	-0.935103
100	0.00071	-0.569713	0.00255	-0.537681	0.00202	-0.911109
120	0.00222	-0.582196	0.00407	-0.551512	0.00217	-0.928931
140	0.00340	-0.577421	0.00415	-0.547428	0.00239	-0.924173
160	0.00398	-0.566945	0.00432	-0.534895	0.00319	-0.909585
180	0.00398	-0.579973	0.00406	-0.547836	0.00361	-0.924999

表3 不同旋转角度下电荷传输过渡态的 LUMO 能级分裂值和总能量  $E$  (a.u.)

$\theta/(\circ)$	A		B		C	
	$\Delta$ LUMO	$E + 4979$	$\Delta$ LUMO	$E + 4979$	$\Delta$ LUMO	$E + 4981$
0	0.02197	-0.455700	0.02249	-0.423743	0.02087	-0.793835
20	0.00320	-0.576263	0.00679	-0.543653	0.00956	-0.919124
40	0.00289	-0.583521	0.00744	-0.550208	0.00936	-0.921472
60	0.00492	-0.574506	0.00951	-0.543380	0.01177	-0.919074
80	0.00108	-0.585365	0.00312	-0.558370	0.00421	-0.935153
100	0.00167	-0.570112	0.00178	-0.538185	0.00229	-0.910735
120	0.00086	-0.581648	0.00216	-0.551305	0.00209	-0.927542
140	0.00311	-0.577818	0.00283	-0.547485	0.00173	-0.923532
160	0.00289	-0.566264	0.00261	-0.533842	0.00140	-0.908507
180	0.00177	-0.579292	0.00189	-0.547279	0.00114	-0.923704

在表 1 中, A, B, C, D 和 E 分别为 1, 2, 4- 三唑, 1, 2, 3- 三唑和 1, 2, 3- 三氮 -2, 3 环戊烯、苯丙炔酸酯和苯丙烯酸酯苯并菲衍生物分子. 由表 1 数据可见, 分子 A, B, C 传输空穴时, 重组能相差不大, 因传输矩阵元相差较大, 导致三个分子的空穴传输速率不同, 其中 A 分子的空穴传输速率最大, 为 B 分子的 2 倍多. C 分子的空穴传输速率最小, 与 A 分子相差近 1 个数量级. 空穴传输和分子柱状相结构密切相关. 影响柱状结构的因素很多, 但主要是刚性核和分子间相互作用. 表 4 分别列出 1, 2, 4- 三唑自由基 (a), 1, 2, 3- 三唑自由基 (b), 1, 2, 3- 三氮 -2, 3 环戊烯自由基 (c) 及 A, B, C 分子的优化能量. 五烷氧基苯并菲自由基  $\text{TP}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5$  的优化能量为  $-2248.063883$  a.u., 分别计算得到由 a, b, c 与  $\text{TP}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_5$  形成 A, B, C 分子的相互作用能, 见表 4. 由此可看出, 刚性核侧链中引入 1, 2, 4- 三唑环或 1, 2, 3- 三唑环, 分子间相互作用能明显大于引入 1, 2, 3- 三氮 -2, 3 环戊烯. 在苯并菲衍生物侧链中, 引入 1, 2, 4- 三唑环和 1, 2, 3- 三唑环时, 刚性核和环状侧链存在大  $\pi$  键作用, 致使其分子间相互作用强于 1, 2, 3- 三氮 -2, 3 环戊烯苯并菲衍生物, 能形成更稳定的分子柱状相结构, 因此, 具有大的空穴传输速率.

表 4 自由基和分子的优化能量以及相互作用能

	能量/a.u.		能量/a.u.	相互作用能/a.u.
a	-241.571220	A	-2489.799865	-0.164762
b	-241.544500	B	-2489.784194	-0.175811
c	-242.765305	C	-2489.972707	-0.143519

B 分子和 C 分子的电子传输速率接近, 是 A 分子的 5 倍. 电子传输与电子密度密切相关<sup>[11]</sup>. 侧链为 1, 2, 3- 三唑和 1, 2, 3- 三氮 -2, 3 环戊烯时, 三个吸电子的 N 原子排列在一起, 使得吸电子效应加

强, 电子流动性增大, 有利于电子传输. 电荷传输矩阵元表征电子 - 电子相互作用的耦合强度, 耦合强度越大, 矩阵元越大, 有利于电荷传输. 由表 1 数据可知, 重组能  $\lambda$  对 A, B 和 C 分子的电荷传输速率影响很小, 传输矩阵元  $V$  的大小决定其电荷传输的快慢, 即电子 - 电子相互作用耦合强度越大, 电荷传输速率常数越大.

由表 1 数据表明, B 分子的空穴传输和电子传输速率相当, 与 D 和 E 分子一致, 可选择设计成空穴传输和电子传输材料, 但传输速率均比 D, E 分子小 10 倍左右. A 分子的空穴传输速率约为其电子传输速率的 10 倍, C 分子的电子传输速率约为其空穴传输速率的 10 倍, A 分子和 C 分子可分别设计成空穴传送材料和电子传输材料.

## 4 结论

本文使用密度泛函理论在 B3LYP/6-31G\*\* 理论水平计算研究 1, 2, 4- 三唑、1, 2, 3- 三唑和 1, 2, 3- 三氮 -2, 3 环戊烯基取代基的含 5 条烷氧基链的苯并菲分子的电荷传输性质, 得到如下结论.

1) 1, 2, 3- 三唑取代的苯并菲衍生物 B 分子的空穴传输速率和电子传输速率相当, 与苯丙炔酸酯和苯丙烯酸酯苯并菲衍生物分子一致. 前者的速率常数  $2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  比后者小 10 倍左右.

2) 1, 2, 4- 三唑取代的苯并菲衍生物 A 分子的空穴传输速率常数  $5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  约为电子传输速率常数的 10 倍. 1, 2, 3- 三氮 -2, 3 环戊烯取代的苯并菲衍生物 C 分子的电子传输速率常数  $3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  约为空穴传输速率常数的 10 倍.

3) 传输矩阵元是影响目标分子电荷传输的主要因素, 重组能对其电荷传输影响很小.

- [1] Schmidt-Mende L, Fechtenkötter A, Müllen K, Moons E, Friend R H, MacKenzie J D 2001 *Science* **293** 1119
- [2] Sergeyev S, Pisula W, Geerts Y H 2007 *Chem. Soc. Rev.* **36** 1902
- [3] Laschat S, Baro A, Steinke N, Giesselmann F, Hägele C, Scalia G, Judele R, Kapatsina E, Sauer S, Schreivogel A, Tosoni M 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 4832
- [4] Feng X, Marcon V, Pisula W, Hansen M R, Kirkpatrick J, Grozema F, Andrienko D, Kremer K, Müllen K 2009 *Nat. Mater.* **8** 421
- [5] Bai Y F, Zhao K Q, Hu P, Wang B Q, Shimizu Y 2009 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **509** 60
- [6] Ji H, Zhao K Q, Yu W H, Wang B Q, Hu P 2009 *Sci. China Ser. B Chem.* **52** 975

- [7] Kumar S 2004 *Liq. Cryst.* **31** 1037
- [8] Chen J R, Cai J, Xu B Y, Li Q, Zhao K Q 2008 *Chin. J. Chem.* **26** 2292
- [9] Chen J R, Huang C R, Xu B Y, Li Q, Zhao K Q 2009 *Sci. China Ser B Chem.* **52** 1192
- [10] Sun D G, Ding F J, Zhao K Q 2008 *Acta Chim. Sinica* **66** 738 (in Chinese) [孙定光, 丁涪江, 赵可清 2008 化学学报 **66** 738]
- [11] Conte G, Ely F, Gallardo H 2005 *Liq. Cryst.* **32** 1213
- [12] Gallardo H, Bortoluzzi A J, Santos D M P O 2008 *Liq. Cryst.* **35** 719
- [13] Yu W H, Nie S C, Bai Y F, Jing Y, Wang B Q, Hu P, Zhao K Q 2010 *Sci. China Ser B Chem.* **53** 1134

- [14] Zhao K Q, Bai Y F, Hu P, Wang B Q, Shimizu Y 2009 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **509** 819
- [15] Yang Y, Zhao K Q, Yu W H, Wang B Q, Hu P 2010 *Key Eng. Mater.* **428–429** 135
- [16] Lemaur V, Filho D A, Coropceanu V, Lehmann M, Geerts Y, Piris J, Debije M G, Craats A M, Senthikumar K, Siebbeles L D A, Warman J M, Bredas J L, Cormil J 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 3271
- [17] Cornil J, Lemaur V, Calbert J P, Bredas J L 2002 *Adv. Mater.* **14** 726
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Zakrzewski V G, Montgomery J A, Stratmann Jr R E, Burant J C, Dapprich S, Millam J M, Daniels A D, Kudin K N, Strain M C, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson G A, Ayala P Y, Cui Q, Morokuma K, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Cioslowski J, Ortiz J V, Baboul A G, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Andres J L, Gon-zalez C, Head-Gordon M, Replogle E S, Pople G A 2003 *Gaussian 03, Revision B. 05, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA*

# Charge transport properties of triazole or cyclopentene triphenylene derivative discogen molecules\*

Yang Qiong-Fen<sup>1)</sup> Nie Han<sup>1)</sup> Chen Zi-Ran<sup>1)2)</sup> Li Quan<sup>1)†</sup> Zhao Ke-Qing<sup>1)</sup>

1) (*Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Sichuan Province Higher Education System; College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China*)

2) (*Department of Architecture and Environment Engineering, Sichuan Vocational and Technical College, Suining 629000, China*)

(Received 14 May 2011; revised manuscript received 6 July 2011)

## Abstract

Charge transport is one of the most important properties in organic electronic materials. On the basis of Marcus theory, the charge-transfer is the course of electron-electron interaction and electron-phonon interaction, and the greater the electron-phonon interaction coupling strength, the greater the reorganization energy is, which is not conducive to the charge transport. The greater the electron-electron interaction coupling strength, the greater the charge transfer matrix element is, which is beneficial to the charge transport. Charge transport properties of triphenylene derivative discogens molecules with a 1, 2, 3-triazole, 1, 2, 4-triazole or 1, 2, 3-trinitrogen-2, 3- cyclopenten side chain are investigated computationally. The results show that the electronic mobility and the hole mobility of 1, 2, 3-triazole triphenylene derivative are nearly equal, and the rate constant is  $2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . The hole transfer rate constant of the 1, 2, 4-triazole triphenylene derivative molecules is  $5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , which is ten times higher than the electronic transfer rate constant. Triphenylene containing 4, 5-dihydro-1, 2, 3-triazole has better electronic mobility but smaller hole mobility than triphenylene discogens containing 1, 2, 3-triazole or 1, 2, 4-triazole, and the electronic mobility is  $3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , which is equal to ten times of the hole mobility. The hole transfer or electron transfer rate of the target molecules is affected mainly by the transfer matrix element, in other words, electron-electron interaction coupling strength determines the magnitude of mobility rate variation.

**Keywords:** triphenylene, charge transport, triazole, cyclopentene

**PACS:** 31.15.es, 34.70.+e

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50973076), the Science and Technology Program of Sichuan Province, China (Grant No.2010JY0041) and the Sichuan Normal University Research Grant, China (Grant Nos. 09ZDL03, 025156).

† E-mail: liquan6688@163.com