

# 并五苯同质异相体中分子间势能与能带计算<sup>\*</sup>

郭树旭 王 伟 石家纬

(吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室, 长春 130012)

(2006 年 11 月 14 日收到, 2006 年 12 月 3 日收到修改稿)

采用 Born-Mayer-Haggins 对势模型, 分析了并五苯分子间势能及其相互作用. 用紧束缚模型计算了两种并五苯同质异相体结构的能带宽度. 计算带宽随温度升高减小 8%—14%.

关键词: 并五苯, 同质异相体, 分子间势能, 能带计算

PACC: 7115M, 7115F, 6150J

## 1. 引 言

由于并五苯具有较高的载流子迁移率, 在 300 K 时为  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 在低温时可增至  $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  的数量级<sup>[1]</sup>, 所以, 有机分子半导体并五苯, 在有机电子器件的制造领域, 具有较强的优势和较大的吸引力. 但是, 大量研究结果表明, 无论是并五苯单晶还是并五苯薄膜, 都存在着同质异相体问题<sup>[2-6]</sup>. 并五苯是以层状结构晶化的, 在层内分子以鲑鱼骨架形状排列, 它的电子特性完全取决于层内分子的堆积<sup>[7,8]</sup>. Mattheus 等人的研究结果认为, 有四种并五苯同质异相体, 按照它们  $(001)$  方向的层周期来划分, 分别为  $14.1 \text{ \AA}$ ,  $14.4 \text{ \AA}$ ,  $15.0 \text{ \AA}$  和  $15.4 \text{ \AA}$ <sup>[9]</sup>. 单晶并五苯通常是  $14.1 \text{ \AA}$  结构. 根据生长条件的不同, 这四种同质异相体都可能在薄膜中出现. 通过 X 射线和电子衍射测量发现, 当温度升高或将薄膜放到溶剂中,  $15.0 \text{ \AA}$  和  $15.4 \text{ \AA}$  的同质异相体可分别转变为  $14.1 \text{ \AA}$ ,  $14.4 \text{ \AA}$ , 但逆过程并未出现. 室温下,  $14.1 \text{ \AA}$  并五苯的电子迁移率为  $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ <sup>[9]</sup>.

Masino 等人通过计算并五苯同质异相体本征结构的势能超曲面局部谷值, 认为这些同质异相体应划分为两大类: C 相和 H 相<sup>[10]</sup>. C 相即  $C_{295}$ , H 相包括  $H_{180}$ ,  $S_{293}$ ,  $M_{90}$  和  $M_{293}$ . 下脚标数值为测量时的温度. Della Valle 等人通过在  $10-100 \text{ cm}^{-1}$  光谱范围内的拉曼光谱分析中发现, C 相和 H 相的划分方法更容易区别<sup>[11]</sup>. 这些研究结果表明, 在单晶并五苯或薄膜中, 存在着结构稳定性问题, 针对这一问题, 人

们利用理论计算和实验等手段, 不断进行深入研究, 期望找到一种最稳定的结构形式, 满足电子器件制造的要求.

$C_{295}$ ,  $H_{180}$ ,  $S_{293}$ ,  $M_{90}$  和  $M_{293}$  五种晶化结构都属于同一空间群  $P_1$ , 包含两个独立分子的三斜晶胞<sup>[6,7,9,12,13]</sup>, 每种结构都可从它的实验分子排列和一个从头计算分子几何进行建模. 在文献 [5] 中给出了优先采用从头计算分子几何方法进行建模的原因. 这里我们只要记住在所有结构中分子几何形状的区别是一个必要的先决条件, 将相区别映射成势能最小的区别, 对并五苯这种情况, 特别重要. 因为并五苯的几个同质异相体都具有十分相似的晶胞和十分小的数值差别, 它会掩盖各种不同晶相的关系.

## 2. 并五苯分子间模型势与计算

力学平衡的理论结构可以通过分子势能  $\phi$  的最小化确定. 在最小化中, 晶胞轴, 角, 分子取向和位置都是可以自由变化的. 为了降低自由度, 分子形变是不容许的, 在它们的初始平面几何形状中, 要保留所有的分子. 具有 Williams 参数集 IV 的原子-原子 Buckingham 模型可用来表达分子间对势, 静电相互作用可用驻留在原子上的初始原子电荷来描述, 而不是 Mulliken 电荷. 本文采用对势来直接描述静电作用. 由于引入静电势, 本文的工作是文献 [10] 的一种改进.

在分子晶体的动力学计算中, 分子内部振动自由度常常被忽略, 视分子为一个刚体. 然而, 并五苯

\* 国家自然科学基金 (批准号 60176022), 吉林省科技发展计划 (批准号 20020634) 资助的课题.

的初始分子内部模型低到  $38 \text{ cm}^{-1}$  在晶格和分子内部的振动耦合必须考虑. 类似问题, 也容许人们采纳激子模型描述方法<sup>[14,15]</sup>. 高频分子内部模型与晶格声子没有明显的耦合.

考虑到温度影响和分子间的振动特性, 本文采用准谐波晶格动力学方法<sup>[9,12]</sup> 在该方法中, 振动对吉布斯自由能  $G(p, T)$  的贡献, 可近似用谐波声子的吉布斯自由能表示. 晶化结构作为  $T$  的函数, 可通过对晶胞轴, 角和分子取向的最小化  $G(p, T)$  来确定.

$$G(p, T) = \Phi + pV + \sum_{q,j} \frac{\hbar\omega_{q,j}}{2} + k_B T \sum_{q,j} \ln \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{q,j}}{k_B T}\right) \right]. \quad (1)$$

通常 (1) 式中  $\Phi$  是晶体内分子间相互作用势, 它是典型的 Lennard-Jones 势模型, 计算时采用

Williams parameters set IV 参数组, 同时考虑了驻留在原子上的初始原子电荷的静电库仑相互作用. 为了分析并五苯同质异相体中的晶体结构差别, 从能量平衡的角度看, 如何来区分不同的并五苯同质异相体, 本文将采用考虑了静电库仑作用的 Born-Mayer-Huggins (BMH) 势模型, 它表示为

$$\Phi_{ij} = \frac{Q^2}{r} + A_{ij} \exp(-B_{ij}r) - \frac{C_{ij}}{r^6}. \quad (2)$$

(2) 式中, 第一项是点电荷的库仑势, 第二项表示斥力作用, 第三项表示偶极子-偶极子相互作用.  $Q$  是电子电量,  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  和  $C_{ij}$  是有关  $C$  和  $H$  原子的参数组, 即 Williams 参数组. 关于  $H$  相和  $C$  相本征结构的最小势能  $\Phi_{\min}$  和对应的晶胞体积计算结果见表 1, 在表 1 中, 本文还将  $M_{90}$ ,  $M_{293}$ ,  $H_{180}$ ,  $S_{293}$  和  $C_{295}$  的实验值列在一起, 进行对比.

表 1 并五苯的最小能量与晶格参数

相	结构	$T/K$	能量/(kJ/mol)	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V/\text{\AA}^3$
H	计算 $\phi_{\min}$	—	-42.814	5.930	7.614	14.793	79.104	85.320	85.590	652.42
	计算 $G_{\min}$	90	-43.334	5.955	7.664	14.838	79.163	85.073	85.598	661.39
	计算 $G_{\min}$	180	-43.877	5.964	7.697	14.915	79.071	84.838	85.723	668.33
	计算 $G_{\min}$	293	-43.986	5.986	7.776	14.949	79.448	84.168	85.707	679.43
	实验 $M_{90}$	90		6.239	7.636	14.330	76.978	88.136	84.415	661.94
	实验 $H_{180}$	180		6.275	7.714	14.442	76.752	88.011	84.524	677.32
	实验 $M_{293}$	293		6.266	7.775	14.530	76.475	87.682	84.684	685.15
	实验 $S_{293}$	293		6.265	7.786	14.511	76.650	87.500	84.610	685.50
C	计算 $\phi_{\min}$	—	-43.173	5.832	7.721	14.753	96.238	99.317	93.796	649.33
	计算 $G_{\min}$	295	-45.567	5.888	7.925	14.843	96.175	99.358	93.753	677.04
	实验 $C_{295}$	295		6.060	7.900	14.880	96.740	100.54	94.200	692.38

### 3. 并五苯的电子能带结构计算

本文采用紧束缚模型, 对  $H$  相和  $C$  相并五苯同质异相体的电子能带结构进行了计算, 研究这两种同质异相体的不同分子堆积对材料电学特性的影响. 在紧束缚模型下, 能带位移关系如下:

$$\epsilon_{\pm}(k) = (t_{a1} + t_{a2}) \cos(ka) \pm 4 \{ t_{d1} \cos[k(a+b)/2] + t_{d2} \cos[k(a-b)/2] \}. \quad (3)$$

这里将  $ab$  晶面的分子间转移积分记为  $t$ , 与文献 [16] 相同, 该积分可使用两种不同的量子化学半经验公式估算: 扩展的 Hückel 方法和 INDO/S 哈密顿方法, 本文采用前者, 它在能带结构计算中被广泛应用<sup>[17]</sup>, 计算结果如表 2 所示.

表 2 价带 (VB) 和导带 (CB) 的扩展 Hückel 计算带宽

结构	0 K	180 K	293 K	
H	价带	198 meV	180 meV	170 meV
	导带	267 meV	258 meV	231 meV
C	价带	151 meV	145 meV	138 meV
	导带	223 meV	210 meV	197 meV

## 4. 结 论

### 4.1. 晶体结构

在表 1, 我们将实验结构  $M_{90}$ ,  $H_{180}$ ,  $M_{293}$ ,  $S_{293}$  和

$C_{295}$  与  $\Phi$  和  $G(p, T)$  的最小值计算结构进行了对比. 从  $M_{90}$ ,  $H_{180}$ ,  $M_{293}$ ,  $S_{293}$  的实验结构来看, 它们都集中于同一个最小势  $\Phi$ , 因此, 它们属于同一相(表 1 中所示的  $H$  相). 对  $C_{295}$  结构, 位于不同的最小势  $\Phi$ , 因此, 归属另一个  $C$  相. 这个结果并不依赖于特殊的势模型, 或者分子几何形状的细节, 正如文献 [5] 中所讨论的, 这种划分与实验数据完全一致. 事实上, Siegrist 等人<sup>[13]</sup> 认为  $S_{293}$  与  $C_{295}$  不同. Mattheus 等人<sup>[9]</sup> 指出,  $M_{90}$  和  $M_{293}$  与  $H_{180}$  相同, 但与  $C_{295}$  不同. 在这些比较中, 一个明显的差别就是  $C_{295}$  的晶胞不是一个标准的简化表示. 然而, 即使在简化后,  $H_{180}$  与  $C_{295}$  还存在本质的差别, 特别是在晶胞角. 在  $H$  相的晶格参数中的小变化, 可能是由于不同的测量温度引起.  $M_{90}$  和  $H_{180}$  与  $S_{293}$  不一样, 它们不是从气相生长的, 这表明晶体生长的实验方法, 并不是某一晶相产生的决定因素.

如表 1 所示, 通过计算最小势  $\Phi$ , 区分  $H$  相与

$C$  相, 其结果与实验方法和计算晶格参数方法基本一致. 就晶胞轴和角而言, 误差在 3%. 在这些计算中, 忽略了零点和热影响, 当然也就不可能描述热膨胀. 结果计算的晶胞体积要比实验值至少小 4%.

从最小  $G(p, T)$  计算值可见, 考虑到振动效应带来的计算体积误差在 2% 之内. 事实上, 从 90 K 到 293 K<sup>[3]</sup>, 实验体积膨胀是 3.5%, 计算值是 2.7%.

#### 4.2. 能带结构

从表 2 中计算数据可见,  $H$  相并五苯同质异相体的价带和导带宽度要比  $C$  相宽 16%—24%; 由于带宽随温度升高而减小, 因此, 电子的输运特性迁移率也将随温度升高而下降, 这一点与实验结果是相符合的<sup>[15]</sup>. 随着温度的增加, 低频晶格声子的振动开始阻碍载流子的迁移, 因此, 在这种情况下, 必须要考虑低频晶格声子和载流子之间的耦合影响, 它将是支配室温下载流子传输的关键因素.

- [1] Schön J H, Kloc C, Batlogg B 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245201
- [2] Bouchoms I P M, Schoonveld W A, Vrijmoeth J, Klapwijk T M 1999 *Synth Met.* **104** 175
- [3] Mattheus C C, Dros A B, Baas J, Meetsma A, de Boer J L, Palstra T T M 2001 *Acta Crystallogr C* **57** 939
- [4] Gundlach D J, Jackson T N 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3302
- [5] Minakata T, Imai H, Ozak M, Saco K 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 5220
- [6] Holmes D, Kumaraswamy S, Matzger A J, Vollhardt K P C 1999 *Chem. Eur. J.* **5** 3399
- [7] Haddon R C, Chi X, Itkis M E, Anthony J E, Eaton D L, Siegrist T, Mattheus C C, Palstra T T M 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 8288
- [8] Wang Y L, Shi D X, Ji W, Du S X, Guo H M, Liu H X, Gao H J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 877 (in Chinese) [王业亮、时东霞、季威、杜世萱、郭海明、刘虹霞、高鸿钧 2004 物理学报 **53** 877]
- [9] Mattheus C C, Dros A B, Baas J, Oostergetel G T, Meetsma A, de Boer J L, Palstra T T M 2003 *Synth. Met.* **138** 475
- [10] Masino M, Girlando A, Della Valle R G., Venuti E, Farina L, Brillante A 2002 *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **149**
- [11] DellaValle R G., Brillante A, Farina L, Venuti E 2004 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **416** 145
- [12] Campbell R B, Roberston J M, Trotter J, 1961 *Acta Crystallogr* **14** 705
- [13] Siegrist T, Kloc Ch, Schön J H, Batlogg B, Haddon R C, Berg S, Thomas G A 2001 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **40** 1732
- [14] Xie W F 2006 *Chinese Physics* **15** 203
- [15] Schön J H, Kloc C, Batlogg B 2001 *Phys. Res. Lett.* **86** 3843
- [16] Cornil J, Calbert J Ph, Bredas J L, 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 1250
- [17] Chen Z B, Huang M C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4337 (in Chinese) [陈志彬、黄美纯 2006 物理学报 **55** 4337]

# Intermolecular potential energy and band calculation in polymorphs of pentacene<sup>\*</sup>

Guo Shu-Xu Wang Wei Shi Jia-Wei

(*State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronics and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 14 November 2006; revised manuscript received 3 December 2006)

## Abstract

Pentacene crystallizes in a layered structure with a herringbone arrangement within the layers. There exist several polymorphs of pentacene. Identification of these pentacene polymorphs is especially important as the electronic properties depend strongly on the stacking of the molecules within the layers. In this paper the intermolecular potential energy of the pentacene crystal is represented by Born-Mayer-Haggins pair potential model. We have performed electronic band structure calculation based on the tight-binding model for the two polymorphic crystal structures of pentacene. The calculated bandwidth reduction in going from 0K to room temperature is of the order of 8%—14%.

**Keywords** : pentacene , polymorphs , intermolecular potential energy , band calculation

**PACC** : 7115M , 7115F , 6150J

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60176022 ) and Developing Project of Science and Technology of Jilin Province , China ( Grant No. 20020634 ).