Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології
Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies
2008, т. 6, № 3, сс. 745–753

PACS numbers: 31.15.es, 61.46.Bc, 71.15.Mb, 73.22.-f, 82.37.Gk, 85.65.+h

Вплив електричного поля на електронні характеристики молекуль тетрацену та рубрену

О. Л. Капітанчук

Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України,
вул. Метрологічна, 14б,
03680, МСП, Київ-143, Україна

Виконано квантово-механічні розрахунки електронної будови молекулі тетрацену ($C_{18}H_{12}$) та її тетрафенільної похідної молекулі рубрену ($C_{42}H_{28}$) у зовнішнім електричнім полі за методою функціоналу густини. Для обох молекуль досліджено еволюцію значень енергетичних рівнів найвищих заповнених (НЗМО) і найнижчих незаповнених молекулярних орбіталь (ННМО) та форми відповідних хвильових функцій із зміною величини та напрямку поля. Суттєву ріжницю між відповідними електронними характеристиками обох молекуль знайдено у випадку електричного поля, спрямованого вздовж бічних фенільних груп рубрену: зростаюче значення напружености електричного поля призводить до звуження енергетичної щілини між НЗМО та ННМО, а льокалізація відповідних хвильових функцій у рубрені розподіляється також і на бічних групах.

The influence of uniform external electric field on the electronic characteristics of tetracene ($C_{18}H_{12}$) and rubrene ($C_{42}H_{28}$) single molecules is studied using density functional method. The evolution of calculated HOMOs and LUMOs energy levels and localization of corresponding wave functions for different strengths and directions of applied field are compared for both rubrene and tetracene molecules. The significant difference in electronic characteristics of these molecules is revealed with the field being applied along the side phenyl groups in rubrene: the growing magnitude of external field leads to the narrowing of the HOMO–LUMO gap of rubrene molecule, and localization of electron density of HOMO and LUMO wave functions is also distributed on the side phenyl groups.

Проведены квантово-механические расчёты электронной структуры молекулы тетрацена ($C_{18}H_{12}$) и её тетрафенильной производной молекулы рубрена ($C_{42}H_{28}$) во внешнем электрическом поле методом функционала плотности. Для обеих молекул исследована эволюция значений энергетических уровней верхних заполненных и нижних незаполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО и ННМО) и формы соответствующих волновых функций

с изменением величины и направления поля. Значительное различие между соответствующими электронными характеристиками обеих молекул найдено в случае электрического поля, направленного вдоль боковых фенильных групп рубрена: возрастающее значение напряжённости электрического поля приводит к сужению энергетической щели между ВЗМО и ННМО, а локализация соответствующих волновых функций в рубрене распределяется также и на боковых группах.

Ключові слова: квантово-механічні розрахунки, електронна структура молекуль, електричне поле, рубрен, тетрацен.

(Отримано 23 листопада 2007 р.)

1. ВСТУП

Велику увагу в останні роки було приділено вивченню функціональних властивостей органічного кристала рубрену що є перспективною для застосувань у наноелектронних пристроях [1–3] новою тетрафенільною похідною тетрацену. Відповідно до результатів останніх досліджень [4] кристал рубрену демонструє високі значення рухливости зарядів 20 $см^2/(В{\cdot}с)$ при кімнатній температурі під дією зовнішнього електричного поля у структурі польового транзистора. Як було показано у роботі [5], властивості провідности недопованого кристалу рубрену виявляються достатніми щодо забезпечення молекулярної роздільчої здатности при дослідженнях методами сканівної тунельної мікроскопії (СТМ) та, більше того, спостереження практично ідеального випрямляючого ефекту у вольт-амперних характеристиках у структурі діоду *p*-типу з точковими контактами.

У таких органічних напівпровідниках молекулі утримуються разом головним чином за рахунок слабких сил Ван дер Ваальса, що суттєво відріжняє їх від відповідних сил, які присутні у неорганічних напівпровідниках, де атоми утримуються сильними ковалентними зв'язками. Таким чином, зонна структура молекулярних органічних сполук визначається головним чином електронною будовою окремих молекуль, що входять до їх складу. За низьких температур опис властивостей переносу заряду у багатьох органічних кристалах та добре впорядкованих тонких плівках базується на структурі енергетичних зон, коли загальна ширина та форма валентної зони та зони провідности визначаються рівнями енергії найвищої заповненої молекулярної орбіталі (НЗМО) та найнижчої незаповненої молекулярної орбіталі (ННМО) спряжених π-електронних систем, відповідно.

Тому ретельне знання електронних властивостей таких як енергетичний спектр, форма та картина розподілу молекулярних орбіталь, значення енергетичної щілини між НЗМО та ННМО окремих молекуль має важливе значення при дослідженні процесів електронного переносу у молекулярних сполуках та вимагає проведення спеціаль-

них квантово-механічних розрахунків. Так, наприклад, напівклясична теорія некогерентних стрибків, що широко застосовується для опису переносу зарядів в органічних структурах, головним чином базується на визначенні двох ключових параметрів [6]: міжмолекулярних інтеґралів перескоку та енергії реорганізації. За теоремою Купманса інтеґрали перескоку для обох типів носіїв заряду у молекулярнім димері визначаються як половина величини розщеплення енергетичних рівнів двох найближчих НЗМО або ННМО для електронів або дірок [7, 8], відповідно. Таким чином, перенос зарядів між початковим та кінцевим станами, залучених до стрибкового процесу, може бути описаний в рамках порівняно спрощеної аналізи енергетичних рівнів та специфіки розподілу молекулярних орбіталь окремих молекуль.

У межах описаного підходу були зроблені численні спроби пояснити основні особливості переносу заряду в органічних напівпровідниках, зокрема, у кристалі рубрену. Наприклад, у роботі [9] на основі результатів квантово-хімічних розрахунків електронної структури та енергії реорганізації молекулі рубрену було запропоновано можливе пояснення природи виникнення високої рухливости діркових носіїв зарядів та її анізотропії по відношенню до відповідних кристалографічних осей; порівняльну аналізу також було виконано для структур на основі тетрасену та пентацену. Відправною точкою у дослідженні [9] був той факт, що розраховані величини енергій НЗМО, ННМО та форми відповідних хвильових функцій без врахування зовнішнього поля виявились дуже схожими для вільних молекуль тетрацену та рубрену завдяки редукованому перекриттю молекулярних орбіталь між остовом та повернутими на ~ 80° відносно площини остову додатковими фенільними групами.

Однак, слід зауважити, що всі відомі експериментальні дані [1–5] щодо провідности рубрену було одержано під дією зовнішнього електричного поля, яке може суттєво впливати на електронні властивості молекуль у кристалі. Більше того, добре відомим є і той факт, що поле у молекулярному шарі, яке виникає при дослідженнях методами СТМ, є сильно неоднорідним і зазвичай є дуже близьким за інтенсивністю до точки десорбції молекулярної структури [10]. Переважна більшість теоретичних досліджень [7–9, 11, 12] головним чином виконана у наближенні, що прикладене поле не вносить змін в електронну структуру молекулярної системи, зокрема, в енергетичний спектр, у форму та льокалізацію хвильових функцій, близьких за енергією до рівня Фермі.

Дана робота має на меті дослідити вплив зовнішнього електричного поля на електронну структуру молекуль тетрацену та рубрену: використовуючи сучасні розрахункові методи квантової хімії, виявити залежність енергій молекулярних орбіталь від величини та напрямку прикладеного поля у випадку обох молекуль; провести порівняльну аналізу і з'ясувати відмінності, спричинені впливом

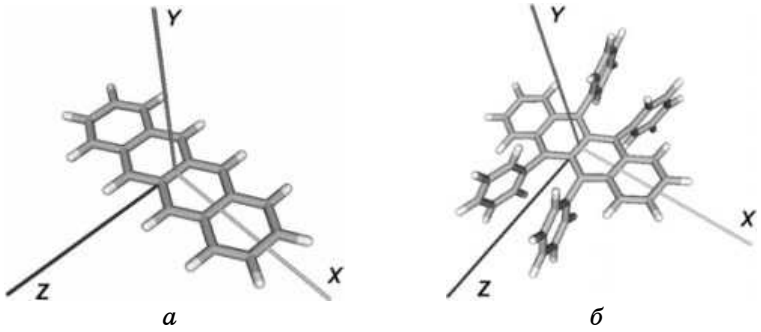


Рис. 1. Структура і орієнтація молекуль тетрацену (*а*) та рубрену (*б*), що використовуються у розрахунках.

зовнішнього поля в електронних характеристиках молекуль; проаналізувати роль додаткових фенільних груп, що додаються до остову тетрацену при утворенні молекулі рубрену, у формуванні орбітальної картини під дією електричного поля.

2. МОДЕЛЬ ТА МЕТОДА

У рамках нашого підходу розглядаються нейтральні молекулі тетрацену ($C_{18}H_{12}$) та рубрену ($C_{42}H_{28}$), що мають ідентичну орієнтацію відносно осей Декартової системи координат з центром на середньому зв'язку молекулі тетрацену, як показано на рис. 1. Для обох молекуль вісь X розташована у площині остову молекулі вздовж його довшої вісі, вісь Y є ортогональною до площини остову, а вісь Z лежить у площині остову вздовж додаткових фенільних груп у рубрені.

Процедура оптимізації геометрії на кожнім етапі та всі квантово-механічні розрахунки хвильових функцій і енергетичних спектрів виконувалися за методою функціоналу густини (скорочення з англ. мови — DFT) з гібридним функціоналом B3LYP, який складається з трипараметричного функціоналу Бекке (B3) [13] та функціоналу Лі, Янґа і Парра (LYP) [14], враховуючи таким чином як льокальні, так і нельокальні кореляції. Усі розрахунки виконувались за допомогою комерційного програмного пакету Gaussian'03 [15] у стандартнім для молекулярних розрахунків базисі LANL2DZ [16], розробленого у лябораторії Лос Аламосу, з параметром збіжности 10^{-4} еВ. Включення електричного поля у розрахунки є також опцією програмного пакету Gaussian'03.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ РОЗРАХУНКІВ

Почнемо з аналізи результатів розрахунків електронної структури

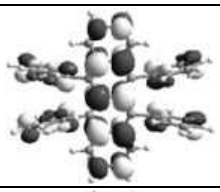
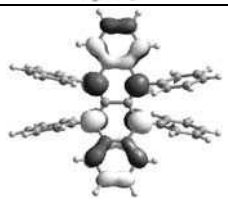
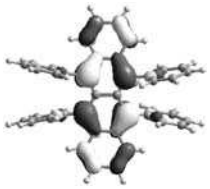
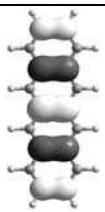
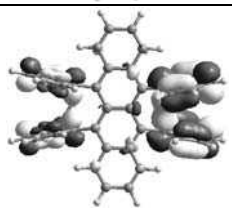
ТАБЛИЦЯ 1. Одержані в результаті розрахунку енергії ізольованих молекуль тетрацену та рубрену у нейтральних станах (значення подано в еВ).

	Тетрацен	Рубрен
ННМО + 4	0,801	−0,444
ННМО + 3	0,453	−0,542
ННМО + 2	−0,483	−0,571
ННМО + 1	−0,632	−0,669
ННМО	−2,208	−2,187
НЗМО	−5,081	−4,843
НЗМО−1	−6,539	−6,106
НЗМО−2	−6,703	−6,207
НЗМО−3	−7,719	−6,289
НЗМО−4	−8,021	−6,471

ізольованих молекуль тетрацену та рубрену у геометричній конфіґурації, що відповідає нейтральному стану та за відсутности зовнішнього поля. Одержані значення енергій для перших п'яти НЗМО та ННМО представлено у табл. 1. Результати розрахунків добре узгоджуються з відповідними величинами енергетичних рівнів та формами НЗМО та ННМО, одержаними у роботі [9]: характеристики розрахованих відповідних хвильових функцій є дуже схожими для обох молекуль, що обумовлює редуковану взаємодію додаткових фенільних груп у рубрені з тетраценовим остовом — електронна густина обох хвильових функцій сконцентрована головним чином на тетраценовім остові, як показано у табл. 2. Розрахунки форм наступних за енергією хвильових функцій НЗМО − 2 та ННМО + 2 виявили, що у рубрені, на відміну від тетрацену, електронна густина концентрується головним чином на бічних фенільних групах, які могли б приймати участь у процесах переносу заряду у кристалі рубрену. Але зауважимо, що одержане значення енергетичної щілини між НЗМО (ННМО) та наступною НЗМО − 1 (ННМО + 1) становить 1,46 еВ та 1,26 еВ (1,58 еВ та 1,52 еВ) для молекуль тетрацену та рубрену, відповідно. Як видно з табл. 1, ці значення розщеплень є набагато більшими за відповідні значення енергетичної щілини між наступним нижчим (вищим) найближчим рівнем НЗМО − 2 або ННМО + 2 і становлять 0,1−0,2 еВ. Тому основні НЗМО та ННМО є визначальними при низькоенергетичних електронних процесах, а глибші енергетичні рівні завдяки порівняно великим значенням щілини несуттєво впливають на процеси іонізації у досліджуваних молекулях.

Перейдемо тепер до розгляду впливу електричного поля на порядок розташування енергетичних рівнів в молекулях тетрацену та рубрену. Однорідне електричне поле прикладається до обох молекуль вздовж однієї з трьох координатних осей X, Y, Z, які орієнтовані відносно молекуль в уніфікований спосіб, як показано на рис. 1.

ТАБЛИЦЯ 2. Розраховані форми хвильових функцій для нейтральних молекуль тетрацену та рубрену за відсутности електричного поля.

	Тетрацен	Рубрен
ННМО + 2		
ННМО + 1		
ННМО		
НЗМО		
НЗМО–1		
НЗМО–2		

Одержані в результаті розрахунків залежности значень енергій кількох НЗМО та ННМО, як функцій величини електричного поля, представлено на рис. 2. Величина напружености поля варіюється у межах від –1,5 В/Å до +1,5 В/Å, де додатні та від'ємні значення визна-

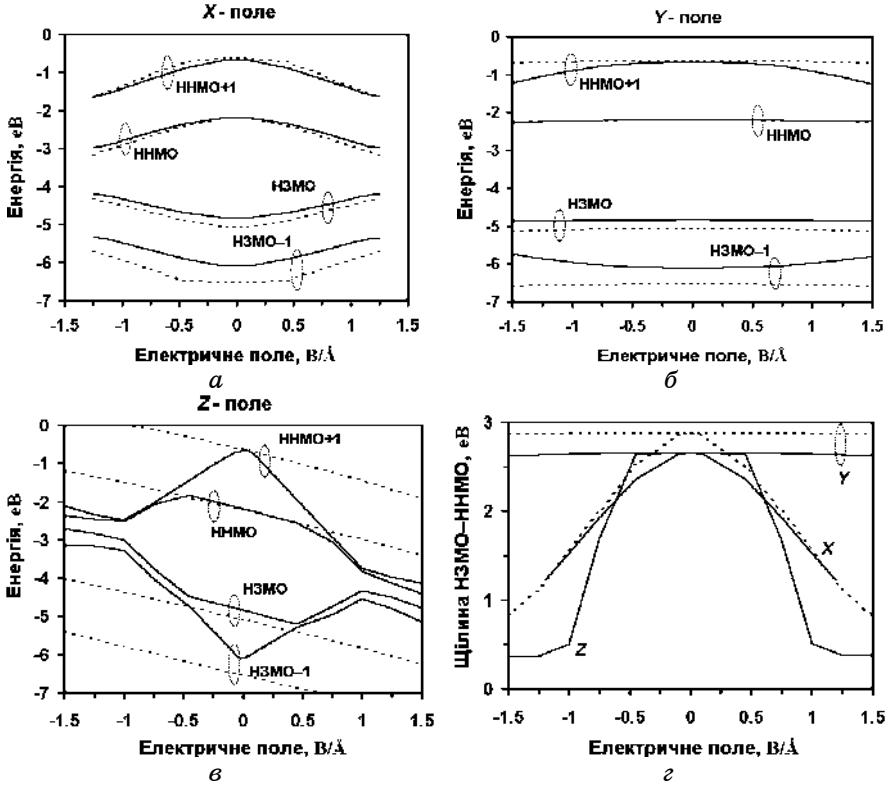


Рис. 2. Залежності енергетичних рівнів перших двох НЗМО і ННМО від величини електричного поля, прикладеного до молекуль тетрацену й рубрену вздовж координатних осей *X* (*а*), *Y* (*б*), *Z* (*в*). Відповідні залежності щілин між основними НЗМО і ННМО представлено на графіку (*г*). Суцільні лінії на графіках відповідають рубрену, пунктирні — тетрацену.

чають полярність відносно напрямку відповідної координатної вісі. Для наочного виявлення якісних відмінностей між молекулями відповідні криві подано на одному графіку для обох молекуль для одного напрямку поля.

Аналізуючи результати, представлені на рис. 2, *а*, *б*, добре бачимо, що у випадку поля прикладеного вздовж напрямків *X* та *Y* поведінка енергетичних рівнів НЗМО та ННМО є схожими для обох молекуль. В цьому випадку бічні фенільні групи практично не приймають участи у формуванні електронних властивостей рубрену, а форми відповідних крайових хвильових функцій залишаються розподіленими головним чином на остові молекуль. Однак, у випадку *X*-поля значення щілини між НЗМО та ННМО змінюється у тетрацені з 2,87 еВ при нульовім полі до 1,12 еВ при значенні напруженості поля у 1,25 В/Å та у рубрені з 2,66 еВ до 1,22 еВ, відповід-

но. Слід зауважити, що при розрахунках молекулі рубрену не було досягнуто збіжности параметрів процедури самоузгодження при абсолютній величині напруженості поля, більшій за 1,25 В/Å, що пов'язано з істотними змінами геометричної структури молекулі рубрену, спричиненими наявністю бічних груп.

Окремого розгляду потребує випадок, у якому електричне поле прикладається вздовж вісі Z. Як показано на рис. 2, *в*, залежності рівнів енергій НЗМО та ННМО від величини поля у випадку тетрацену носять виключно лінійний характер, забезпечуючи фіксоване значення щілини у 2,8 еВ, таке саме, як і у випадку Y-поля (див. рис. 2, *г*). Зовсім інша поведінка відповідних параметрів спостерігається у випадку молекулі рубрену. Якщо значення напруженості поля стає більше за 0,45 В/Å, спостерігається різкий зсув рівнів енергій НЗМО та ННМО рубрену один до одного, що призводить до зменшення величини енергетичної щілини з 2,65 еВ до значення у 0,35 еВ, останнє, до речі, залишається фіксованим при подальшій зміні напруженості поля з 1,25 В/Å до 1,5 В/Å (рис. 2, *в*, *г*). Така неочікувана поведінка функціональних кривих енергетичних рівнів у рубрені може бути пояснена при розгляді кількох наступних функцій НЗМО та ННМО, близьких за енергіями до основних функцій. При зростаючім значенні напруженості поля рівні енергії наступних НЗМО – 1, НЗМО – 2 (ННМО + 1, ННМО + 2) стають дуже близьким за значенням до основної НЗМО (ННМО), приводячи, таким чином, до перерозподілу електронної густини до бічних фенільних груп у рубрені. У протилежність цьому, величина енергетичної щілини між рівнем НЗМО (ННМО) та наступним рівнем НЗМО – 1 (ННМО + 1) залишається незмінною у випадку тетрацену (рис. 2, *г*). Проаналізувавши одержані діяграми розподілу електронної густини НЗМО та ННМО при ріжних значеннях прикладеного поля можна зробити висновок, що основні відмінності між молекульою тетрацену та рубрену полягають в тому, що електронна густина перерозподіляється на бічні фенільні групи у рубрені під дією електричного поля, спрямованого вздовж вісі Z.

5. ВИСНОВКИ

У роботі розглянуто вплив зовнішнього електричного поля на електронну будову молекуль тетрацену та рубрену. Для обох молекуль досліджено еволюцію значень енергетичних рівнів кількох найвищих заповнених та найнижчих незаповнених молекулярних орбіталь та форми відповідних хвильових функцій із зміною величини та напрямку поля. Суттєву ріжницю між відповідними електронними характеристиками обох молекуль знайдено у випадку електричного поля, спрямованого вздовж бічних фенільних груп рубрену, вздовж координатної вісі Z: зростаюче значення напруженості електричного поля призводить до звуження енергетичної щілини

між НЗМО та ННМО, а льокалізація відповідних хвильових функцій перерозподіляється на бічні групи у рубрені. Одержані результати підтверджують необхідність врахування електричного поля та присутности бічних фенільних груп при вивченні особливостей електронних процесів у сполуках на основі рубрену. Слід зауважити, що координатна вісь Z, прикладене поле вздовж якої призводить до суттєвих змін енергетичних рівнів молекулі рубрену, співпадає з напрямком у кристалі рубрену, вздовж якого зазвичай прикладається поле затвору в експериментальних польових транзисторах на основі рубрену [1–4], що демонструють високі значення рухливости зарядів, та в експериментах по дослідженню властивостей провідности кристалу рубрену методами СТМ [5]. На закінчення, слід відмітити, що розглянутий у роботі гіпотетичний випадок дії сильного зовнішнього поля, близького за значенням до точки пробою та десорбції молекулярної системи, може знайти практичне застосування при описі результатів експериментів, що проводяться із використанням, наприклад, метод сканівної тунельної мікроскопії [5, 10].

Роботу виконано в рамках програми «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» (договір №3/07-Н).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. Podzorov, V. M. Pudalov, and M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.*, **82**: 1739 (2003).
2. R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, and V. Podzorov, *Phys. Status Solidi A*, **201**: 1302 (2004).
3. V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, *Science*, **303**: 1644 (2004).
4. V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukin, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 086602 (2004).
5. E. Menard, A. Marchenko, V. Podzorov, M. E. Gershenson, D. Fichou, and J. A. Rogers, *Adv. Mater.*, **18**: 1552 (2006).
6. R. J. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 24: 966 (1956).
7. M. Wolfsberg and L. Helmhotz, *J. Chem. Phys.*, **20**: 837 (1952).
8. C. Liang and M. D. Newton, *J. Phys. Chem.*, **96**: 2855 (1992).
9. D. A. da Silva Filho, E.-G. Kim, and J.-L. Brédas, *Adv. Mater.*, **17**: 1072 (2005).
10. T. T. Tsong, *Phys. Rev. B*, **44**: 13703 (1991).
11. J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, *Chem. Rev.*, **104**: 4971 (2004).
12. J. C. Sancho-Garcia, G. Horowitz, J.-L. Brédas, and J. Cornil, *J. Chem. Phys.*, **119**: 12563 (2003).
13. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**: 5648 (1993).
14. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**: 785 (1988).
15. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegd et al., *GAUSSIAN'03* (Pittsburgh, PA: Gaussian Inc.: 2003).
16. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82**: 299 (1985).