

并五噻吩分子光谱和激发态的密度泛函理论

钟寿仙¹, 李广山², 杜恭贺², 任兆玉^{2*}

(1 中国石油大学, 北京 102249; 2 西北大学 光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069)

摘要: 首次采用密度泛函理论 (DFT) 中的 B3LYP 方法, 在 6-31G (d) 水平上对并五噻吩进行了构型优化, 并作振动分析, 未出现虚频。频率分析得到分子红外光谱和拉曼光谱, 同时也得到分子的 HOMO-LUMO 能隙为 3.86 eV, 所得计算结果与实验值基本符合。利用含时密度泛函理论 (TDDFT) 计算其激发态, 得到振荡强度最大的五个允许跃迁的单激发态, 所有激发态光谱均在紫外波段, 故在可见光区域分子相对稳定, 不易光致分解。对前线分子轨道 HOMO 和 LUMO 分析得到, HOMO 到 LUMO 的跃迁是电子从 C 原子转移到 S 原子上, C-C 原子之间形成离域键, 这正是并五噻吩区别于一般有机材料而具有导电性的根本原因。结果表明: 相对于并五苯, 并五噻吩具有更高的稳定性, 同时具有很好的导电性能和发光性能, 是新一类有机半导体材料。

关键词: 密度泛函理论 (DFT); 并五噻吩; 红外光谱; 拉曼光谱; 激发态

中图分类号: O641 PACC: 3120J 3220F 文献标识码: A

1 引言

场效应晶体管是微电子学中重要的单元器件, 它是利用改变电场来控制固体材料导电能力的有源器件。而以有机分子为半导体材料制备的场效应晶体管^[1-6]具有制备工艺简单、成本低和柔韧性好等优点, 可应用于智能卡、电子商标、电子纸、存储器^[7]、传感器^[8-10]和有源矩阵显示器^[11]。在有机材料中, 并五苯因成膜性能好和高迁移率而成为被研究得最多的有机半导体材料之一^[12]。但并五苯在可见光区域内有很强的光吸收能力^[13], 致使发生光致分解反应, 故此稳定性差限制了它在显示器领域里的应用。相比之下噻吩类物质有着多种分子间的相互作用, 如范德瓦耳斯力、弱的氢键、重叠 π 键及硫原子间的相互作用等^[10]。从分子结构上分析, 并五噻吩比并五苯有更高的稳定性, 其带隙 E_g 为 3.29 eV (相应并五苯的 E_g 为 1.85 eV), 热分解温度 272 °C, 场效应迁移率 $0.045 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 开关比为 10^3 。这些性能表明并五噻吩将有可能成为新一类有机半导体材料^[14]。

但有关并五噻吩的应用和实验得到的基本物

理特性报道不多, 对其理论研究就更少了。量子化学计算能为分子性质的研究提供可靠、有价值的信息。文中对单个并五噻吩分子进行了详细的理论计算, 包括结构构型、红外光谱、拉曼光谱、最高占据轨道和最低空轨道 (HOMO-LUMO) 能隙及前线分子轨道等, 以便为相应分子设计及应用提供理论依据。

2 计算方法

密度泛函理论 (DFT) 中的 B3LYP 杂化泛函方法被用于优化并五噻吩分子的基态结构, 采用的基组包括 3-21G 和 6-31G (d), 以基态的优化构型为基础, 激发能的计算采用含时密度泛函理论 (TDDFT) 方法, 基组为 6-31+G (d), 所有的计算都是用 GAUSSIAN03 量子化学程序^[15]完成的。

3 计算结果与讨论

采用 3-21G 基组计算了并五噻吩分子的振动频率, 最小频率均为正值, 见表 1, 无虚频, 表明优化后为稳定结构^[16]。并五噻吩分子结构如图 1 所示, 它由五个五元杂环^[17]并行连接而成, 分子有 21 个原子, 相应的有 57 种振动模式, 其中有

收稿日期: 2007-10-21; 修订日期: 2007-12-12

基金项目: 陕西省国际合作资助项目 (2007KW-4)

作者简介: 钟寿仙 (1956-), 女, 四川会东人, 主要从事凝聚态物理的研究。

* : 通讯联系人; E-mail: rzy@nwu.edu.cn; Tel: (029) 88302661

49个振动为红外活性振动, 57个振动为拉曼活性振动。

表 1 并五噻吩的振动频率和强度

Table 1 Vibrational analyses of pentathienoacene

化合物	振动频率 (cm^{-1})	振荡强度 ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$)
并五噻吩	47.894 8	1.659 5
	80.464 0	0
	94.705 6	1.015 6

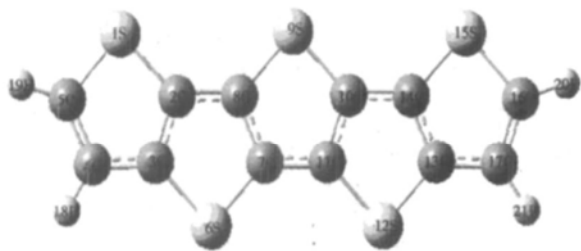


图 1 并五噻吩分子空间结构

Fig 1 The molecular geometric configuration of pentathienoacene

3.1 红外光谱

在图 2 中, 我们给出了用 3-21G 基组计算得到的并五噻吩分子基态的红外光谱, 我们已经知道, 用 DFT 计算得到的振动频率一般都要比实验结果高一些。对采用 6-31G (D) 基组, 计算得到的结果再乘以校正因子 0.961 3 我们得到的几个峰值的频率 (cm^{-1}) 和强度 (km / mol) 为 841 (2.99), 868 (47.55), 891 (49.9), 934 (0.06), 972 (0.77), 这和 Yunqi Liu 等人实验结果 838, 872, 885, 946, 984 符合得非常好^[14]。

分子的红外光谱起源于分子的振动基态与振动激发态之间的跃迁, 只有在跃迁的过程中有偶极矩变化的跃迁才会出现红外光谱^[17~19]。上面的峰值表明, 并五噻吩分子振动过程中偶极矩改

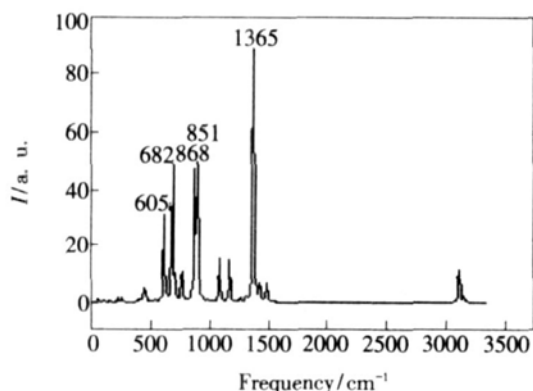


图 2 计算得到的并五噻吩分子的红外光谱

Fig 2 Calculated infrared spectra of pentathienoacene

变比较大, 红外活性强。

3.2 拉曼光谱

图 3 给出了并五噻吩分子的拉曼光谱, 同样, 计算得到的结果再乘以校正因子 0.961 3 我们得到的几个峰值频率为 1249, 1432, 1451, 3114, 3143 cm^{-1} 。尽管并五噻吩分子 (PTA) 的拉曼光谱数据在实验上还未曾有相应报道, 而实验上对有机物的光谱分析显得尤为重要, 以上数据可为 PTA 分子的表征分析提供重要参考。

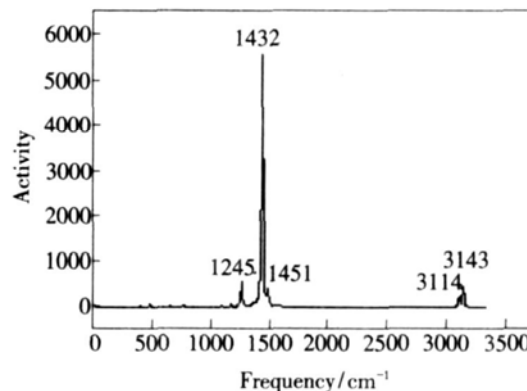


图 3 计算得到的并五噻吩分子的喇曼光谱

Fig 3 Calculated Raman spectra of pentathienoacene

3.3 HOMO-LUMO 能隙

最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 之间的能量差 (即能隙) 是电子激发过程所需的最低能量, 它是反应物质导电性和发光性质的一个重要参数。一般来说, 实验上采用垂直激发能估计 HOMO 到 LUMO 的能隙, 都认为最低单重激发态是 HOMO 到 LUMO 跃迁贡献, 而事实上 HOMO 到 LUMO 跃迁并不总是第一激发态的主要贡献, 因此, 理论计算可以提供更可靠信息。用 6-31G (d) 基组对并五噻吩分子进行结构优化和频率分析, 计算得到的并五噻吩分子的 HOMO-LUMO 能隙为 3.86 eV, 这和已有的实验结果 3.29 eV 符合得比较好^[11]。

3.4 激发态

采用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 和 6-31+G (d) 基组对并五噻吩分子的激发态进行计算。计算得到了并五噻吩分子 5 个振荡强度最强允许跃迁的单激发态, 其垂直激发能、波长和振荡强度列于表 2。由结果可知, 所有激发态光谱均在紫外波段。激发态的能量主要集中在 3.83~5.92 eV, 振荡强度除第一、四激发态较强外, 其他各态的强度较弱。第一激发态为自旋单重态, 其波长为 323.65 nm, 振荡强度为 0.667 2, 垂直激发能

为 3.83 eV。它包含三种跃迁, 分别为: 78→79, 75→93, 75→90。它们的贡献分别为 66.6%, 12.9% 和 11.8%。在图 4 中, 我们给出了并五噻吩分子基态和激发态的前线分子轨道图, 比较可以看出基态的 LUMO 电子云图和激发态的基本一样, 而基态的 HOMO 的电子云图和激发态的差别较为明显, 并且可以看出从激发态 HOMO 到 LUMO 的跃迁是电子从 C 原子转移到 S 原子上, 基态的

HOMO 的电子云由 C—C 的 π - π 轨道成分构成, LUMO 的电子云由 C—C 的 π - π^* 轨道成分构成。

C—C 原子之间离域 π 键的形成, 增大了 π 电子的活动范围, 使体系的能量降低, 能级间隔变小, 从而能隙变小, 这就增加了物质的导电性, 然而替位硫原子又使能隙稍增大, 以致稳定性增加, 这正是并五噻吩区别于并五苯而具有高稳定性的原因。

表 2 并五噻吩分子振荡强度最大五个跃迁允许的单激发态

Table 2 The five strongest allowable singlet excited states of pentathienoacene

态	成分	垂直激发能 (eV)	波长 (nm)	振荡强度
S1	66.6% (HOMO→LUMO)	3.830 8	323.65	0.667 2
	- 12.9% (HOMO-3→LUMO+14)			
	- 11.8% (HOMO-3→LUMO+11)			
S2	38.5% (HOMO-3→LUMO)	5.256 9	235.85	0.009 2
	- 33.7% (HOMO→LUMO+11)			
	- 31.9% (HOMO→LUMO+14)			
	15.3% (HOMO→LUMO+12)			
S4	65.0% (HOMO-1→LUMO)	5.498 0	225.51	0.341 1
	10.9% (HOMO-2→LUMO)			
S8	30.7% (HOMO-1→LUMO+10)	5.848 1	212.01	0.000 9
	22.2% (HOMO-1→LUMO+3)			
	- 15.6% (HOMO-2→LUMO+30)			
	- 14.3% (HOMO-1→LUMO+24)			
	13.5% (HOMO-1→LUMO+6)			
	- 12.7% (HOMO-2→LUMO+2)			
	11.6% (HOMO-2→LUMO+26)			
	11.4% (HOMO-1→LUMO+28)			
	- 10.8% (HOMO-2→LUMO+32)			
	10.7% (HOMO-1→LUMO+1)			
	10.2% (HOMO-1→LUMO+9)			
- 10.1% (HOMO→LUMO+2)				
S10	51.6% (HOMO→LUMO+2)	5.922 2	209.35	0.012 5
	21.0% (HOMO-3→LUMO+1)			
	- 18.6% (HOMO→LUMO+13)			
	- 18.0% ((HOMO→LUMO+5)			
	12.7% (HOMO→LUMO+18)			
	- 10.8% (HOMO→LUMO+12)			
10.7% (HOMO→LUMO+30)				

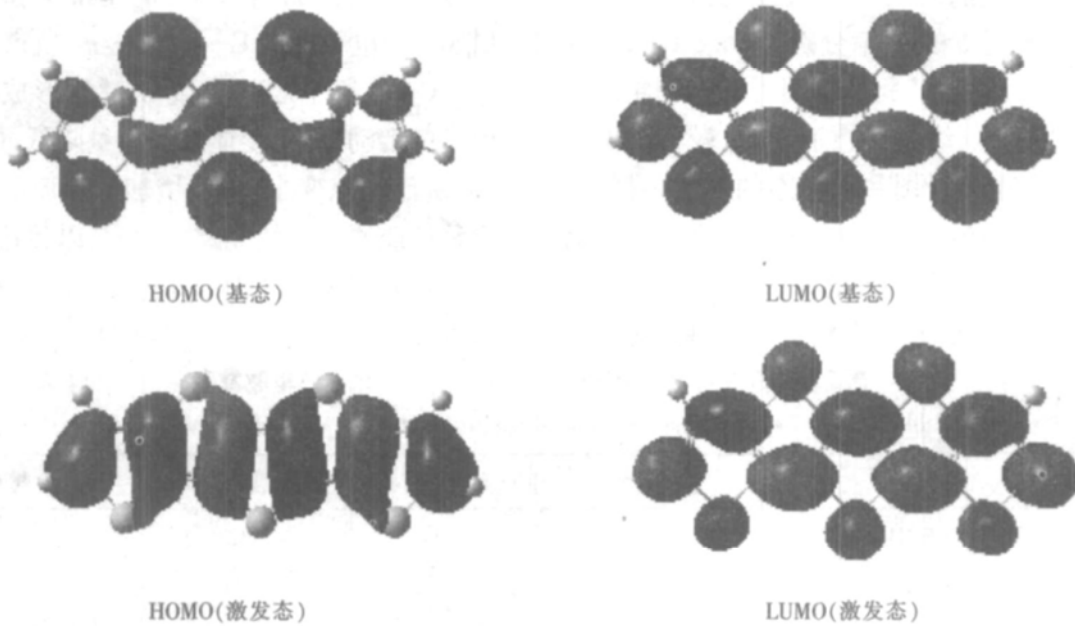


图 4 并五噻吩分子的前线分子轨道

Fig 4 Frontier molecular orbits of pentathienoacene

4 结 论

首次运用量子化学密度泛函理论对并五噻吩分子进行几何优化和频率分析,得到了分子的红外光谱和拉曼光谱,并对谱线中的各峰值作了指认,所得数据可为 PTA 分子的表征分析提供重要参考,同时也得到分子的 HOMO-LUMO 能隙为 3.86 eV,红外光谱与能隙的计算结果和已有实验结果符合的很好,说明所采用的方法是可靠的。后对其激发态计算,得到振荡强度最大五个跃迁允许的单激发态,结果

显示所有激发态光谱均在紫外,故在可见光区域分子不易光致分解,从而理论上解释了其在可见光区域的稳定性。由前线分子轨道分析得到激发态 HOMO 到 LUMO 的跃迁是电子从 C 原子转移到 S 原子上, C-C 原子之间形成离域 π 键,这正是并五噻吩区别于一般有机材料而具有导电性的根本原因。所有结果表明并五噻吩是一种良好的有机半导体材料,并具有很好的发光特性,而这些光学性质对研究器件中载流子输运、光的传播及相应的器件的设计是十分重要的。

参 考 文 献:

- [1] Guo Dong Ikeda Susumu Pentacene films grown on surface treated SiO_2 substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515** (2): 814-817.
- [2] Schön JH. High mobilities in organic semiconductors: basic science and technology [J]. *Synthetic Metals*, 2001, **122** (1): 157-160.
- [3] Takeo Minari Tetsuhiko Miyadera Charge injection process in organic field-effect transistors [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(5): 053508-1-3.
- [4] Giebink N C, Forrest S R. Limits to accumulation of electric-field-stabilized geminate polaron pairs in an organic semiconductor thin film [J]. *Phys Rev B*, 2007, **76**(7): 075318-1-7.
- [5] Masaya Nishioka Lee Yeon-Bae Negative magnetoresistance of organic field effect transistors [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(9): 092117-1-3.
- [6] Wang Wei Shi Jiawei Guo Shuxu et al. All-organic thin film field-effect transistor fabricated by fully-evaporation [J]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2007, **28** (2): 203-206 (in Chinese).
- [7] Allwood D A, Cox S, Mason N J et al. Monitoring epitaxially grown semiconductor wafers [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **412** (1-2, 3): 76-83.
- [8] Noh Yong-Young Kim Dong-Yu Organic phototransistor based on pentacene as an efficient red light sensor [J]. *Solid-*

State Electronics 2007, **51**(7): 1052-1055

- [9] Tanese Maria C, Daniel Fine Organic thin-film transistor sensors Interface dependent and gate bias enhanced responses [J]. *Microelectronics Journal* 2006, **37**(8): 837-840
- [10] Lin Y Y, Dodabalapur A, Sarpeshkar R. Organic complementary ring oscillators [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **74**(18): 2714-2716
- [11] Katz H E, Li W. Solution-phase deposition of oligomeric TFT semiconductors [J]. *Synthetic Metals* 1999, **102**(1-3): 897-899
- [12] Chang Chia-Hao, Chien Chao-Hsin Pentacene-based thin-film transistors with multiwalled carbon nanotube source and drain electrodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, **91**(8): 083502-1-3
- [13] Park S P, Kim S S, Kim J H, *et al* Optical and luminescence characteristics of thermally evaporated pentacene films on Si [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**(16): 2872-2874
- [14] Xiao Kai, Liu Yunqi, Qi Ting *et al* A highly π -stacked organic semiconductor for field-effect transistors based on linearly condensed pentathienoacene [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(38): 13281-13286
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al* Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- [16] Hehre W J, Rado M L, Pople J A. *Ab-Initio Molecular Orbital Theory* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986, 227.
- [17] Liao Xianwei, Zhao Ying, Wu Xuemei *et al* Fluorescence spectra of three heterocyclic organic compounds with five-membered ring [J]. *Chin. J. Lum. (发光学报)*, 2004, **25**(5): 537-540 (in Chinese).
- [18] Zhou Gongdu, Duan Lianyun *Structural Chemistry* [M]. 2nd ed Beijing: Beijing University Press, 1998, 155-157 (in Chinese).
- [19] Wen Xiaochun, Zhao Yongliang Infrared spectra and fluorescence property of calcium, barium and europium-benzoate complexes [J]. *Chin. J. Lum. (发光学报)*, 2005, **26**(6): 799-803 (in Chinese).

DFT Study on the Molecular Spectra and Excited State of Pentathienoacene

ZHONG Shou-xian¹, LI Guang-shan², DU Gong-he², REN Zhao-yu²

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Institute of Photonics & Photon Technology Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract Pentacene is one of the most intensively studied systems among various organic semiconductors for its relatively high field effect mobility and its ability to form ordered films. Nevertheless, pentacene suffers from the disadvantages of oxidative instability and, for display applications, a strong absorbance exists throughout the visible spectrum. Where photoinduced decomposition reactions could occur, this absorbance would make pentacene sensitive to most visible light. Compared to pentacene, there is an important small molecule semiconductor that is thiophene-based materials exhibiting a variety of intra- and intermolecular interactions—van der Waals interactions, weak hydrogen bondings, π - π stacking, sulfur-sulfur interactions—originating from the high polarizability of sulfur electrons in the thiophene rings. From the molecule structure, it can be analyzed that pentathienoacene (PTA) has high stability than pentacene owing to PTA's large band gap. These performances indicate PTA may have potential application in future organic electronics. However, the report on its application and basal physical characteristic obtained from experiment is few, and its theoretic research is much less. Quantum chemistry calculation can provide credible and valuable information for molecule study. In this paper, PTA molecule was calculated, including geometry model, infrared spectra, Raman spectra, HOMO-LUMO gap and the frontier molecular orbits by density function theory (DFT) for the first time, so the results can provide some reference informations for the future organic devices materials design theoretically. The infrared spectra and Raman spectra have been discussed and the spectra peaks of pentathienoacene were

identified the above datum on Raman spectra of PTA can provide the valuable reference for the experiment on PTA molecule identified. And at the same time, the HOMO-LUMO gap is gained 3.86 eV, which is very close to the experimental result. The five strongest allowable singlet excited states have been studied by TD-DFT. The results indicate that all the energies of excited states were located in ultraviolet region, so PTA molecule is relatively stable under the visible light illumination because photoinduced decomposition reactions can not occur. The transition electron is diverted from carbon atom to sulfur atom, which can be seen through the frontier molecular orbits of pentathienoacene. Moreover, the formation of π -delocalized band leads to increase PTA molecule conductive. The results indicate that pentathienoacene is a new kind of organic semiconductor material and has perfect luminescence and electrical properties, especially, PTA has higher stability than pentacene.

Key words density function theory (DFT); pentathienoacene; infrared spectra; Raman spectra; excited state

Received date: 2007-10-21

《中国光学与应用光学文摘》重要启示

经国家新闻出版总署批准,《中国光学与应用光学文摘》自 2008 年 7 月起更名为《中国光学与应用光学》。该刊为学术技术类期刊,由中国科学院主管,中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,双月刊, A4 开本,国内外公开发行,刊号: ISSN 1674-2915/CN 22-1389/O4。

《中国光学与应用光学》为中国光学学会光电子技术专业委员会会刊,国家自然科学基金核心期刊,吉林省科技类一级刊物;被中国学术期刊(光盘版)、中国科学引文数据库等检索系统收录。

《中国光学与应用光学》以反映国内外光学与应用光学领域的最新动态、高新成果和前沿技术,提供主流技术研究、战略策划、综合评述,跟踪光学领域的最新科技水平和发展动向,为国内外相关学科领域的科研人员提供学术交流和学术积累的平台,促进光学和应用光学学科的发展为办刊宗旨。

《中国光学与应用光学》以光学研究和光学技术为主体,动态设置当期栏目,主要涉及的专题内容有:基础光学、光度学、色度学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、现代光学仪器与光学测试、光学工艺、光学在其他领域的应用等。

《中国光学与应用光学》主要报道光学与应用光学领域学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究成果;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的综合评述,以及国内外光学产业的发展动态及走向等。

《中国光学与应用光学》热忱欢迎广大读者、作者关心和支持本刊的发展,及时订阅、踊跃赐稿;同时欢迎社会各界洽谈广告业务,合作组织技术交流和信息发布活动等。

投稿邮箱:吉林省长春市东南湖大路 16 号《中国光学与应用光学》编辑部,邮编: 130033

E-mail: opticsdb@ciomp.ac.cn; gxyyqx2007@126.com

《中国光学与应用光学》编辑部